

ПРОГРАММА ЛЕКЦИЙ «ВВЕДЕНИЕ В ХИМИЮ ВЫСОКИХ ЭНЕРГИЙ»
(общий курс для студентов кафедры химической кинетики)
Форма контроля – зачет

ЛЕКЦИЯ 1.

Энергетическая шкала излучений. Ионизирующие излучения (ИИ). Характеристики ИИ, используемых в радиационной химии. Основные понятия и определения: поглощенная доза, мощность дозы, средняя работа ионизации, радиационно-химический выход.

Взаимодействие заряженных частиц с веществом. Классификация потерь энергии ИИ. Пространственная неоднородность событий ионизации. Временная шкала радиационно-химических процессов. Возбуждение и ионизация в молекулярных средах. Физическая, физико-химическая и химическая стадии радиолиза. Пострадиационные эффекты.

ЛЕКЦИЯ 2.

Первичные продукты радиационно-химических превращений: положительные ионы, электроны и возбужденные состояния. Образование свободных радикалов. Роль ионизации в радиационной химии. Локализация и сольватация электронов в молекулярных средах. Динамика сольватации электронов. Гидратированный электрон как уникальный химический реагент. Диффузия и кинетика реакций гидратированного электрона. Возможность реакций «сухого» (предсольватированного) электрона.

ЛЕКЦИЯ 3. Взаимодействие света с веществом.

Волновые и корпускулярные свойства света и их проявление. Длина волны излучения, частота и волновое число. Энергия кванта света. Поглощение и пропускание света. Закон Бугера-Ламберта-Бееера. Момент перехода, поляризация переходов. Приближение Борна-Оппенгеймера. Интенсивность электронных переходов, сила осциллятора. Правила отбора. Запреты по симметрии, перекрыванию орбиталей и спину. Законы фотохимии. Принцип Гротгуса. Закон квантовой эквивалентности Штарка-Эйнштейна.

ЛЕКЦИЯ 4. Электронное строение возбужденных молекул.

Кривые потенциальной энергии молекулы в основном и возбужденном состоянии. Принцип Франка-Кондона. Излучательная и безызлучательная дезактивация электронно-возбужденных состояний. Синглетные и триплетные состояния. Спин-орбитальное взаимодействие. Эффект тяжелого атома. Флуоресценция и фосфоресценция. Квантовый выход и время жизни флуоресценции и фосфоресценции.

Перенос энергии. Реабсорбция. Индуктивно-резонансный и обменный механизмы переноса энергии. Константы скорости переноса. Правила отбора. Особенности процессов переноса энергии в жидкой и твердой фазе.

ЛЕКЦИЯ 5. Кинетика фотохимических реакций

Кинетика фотохимических реакций при стационарном фотолизе и импульсном возбуждении. Скорость, квантовый выход и химический выход фотохимических реакций. Дифференциальный и интегральный квантовый выход. Определение квантового выхода фотореакций из кинетических данных. Кинетика тушения электронно-возбужденных состояний. Уравнение Штерна-Фольмера. Статическое и динамическое тушение. Тушение в твердых растворах, уравнение Перрена.

ЛЕКЦИЯ 6. Фотоперенос электрона и протона.

Потенциал ионизации и сродство к электрону. Прямая фотоионизация молекул в газовой и конденсированной фазе. Взаимодействие возбужденных молекул с донорами и акцепторами электрона. Образование эксиплексов и ион-радикалов. Скорость реакции фотопереноса электрона. Зависимость константы скорости реакции от изменения термодинамического потенциала Гиббса. Теория Маркуса, формула Рэма-Веллера.

Кислотно-основные свойства возбужденных молекул. Определение pK возбужденных состояний. Цикл Ферстера. Адиабатические и диабатические реакции фотопереноса протона. Межмолекулярные и внутримолекулярные реакции фотопереноса протона.

ЛЕКЦИЯ 7. Основные типы фотохимических реакций.

Фотодиссоциация. Диссоциация, преддиссоциация в газовой, жидкой и твердой фазе, адиабатическая и диабатическая. Спектральные проявления. Гомолитический и гетеролитический механизмы фотодиссоциации.

Фотореакции присоединения. Отрыв атома водорода возбужденными молекулами. Синхронное циклоприсоединение.

Цис-транс фотоизомеризация. Валентная изомеризация. Фотокаталитическая изомеризация. Фотосенсибилизированная цис-транс изомеризация. Кинетика цис-транс фотоизомеризации. Цепные фотореакции.

Лекторы:

Профессор В.И.Фельдман

Профессор В.Л.Иванов

Профессор Б.М.Ужинов

Профессор М.Я.Мельников