

# **Программа курса «Химия высоких энергий» для студентов, специализирующихся в данной области**

## **Раздел «Радиационная химия»**

### **Лекция 1. Пространственно-временная эволюция трековых структур в конденсированных средах.**

Временная шкала радиационно-химических процессов. Характерные времена радиационно-химических процессов в жидкой воде. Особенности кинетики реакций активных частиц в шпорах и треках. Общая формулировка диффузионно-кинетической модели радиолитического распада. Приближенные решения. Расчеты методом Монте-Карло. Особенности эволюции трековых структур в вязких жидкостях, молекулярных стеклах и полимерах. Влияние медленных молекулярных движений. Пострадиационные процессы. Недиффузионные процессы и их влияние на динамику радиационно-индуцированных наноструктур. «Сверхбыстрый» перенос электрона и дырки. Перенос энергии возбуждения в молекулярных системах.

### **Лекция 2. Основные типы активных частиц, образующихся при облучении, их свойства и методы исследований.**

Формальное уравнение радиационно-химического процесса в молекулярной системе. Относительная роль процессов ионизации и электронного возбуждения в газовой фазе и конденсированных средах. Первичные положительные ионы (катион-радикалы): основные характеристики, структура и реакционная способность. Ион-электронная рекомбинация и ион-молекулярные реакции в конденсированных средах. Селективность реакций катион-радикалов и их влияние на избирательность радиационно-химических процессов.

### **Лекция 3. Основные типы активных частиц, образующихся при облучении, их свойства и методы исследований.**

Судьба неионизирующих вторичных электронов и их возможная роль в формировании наноструктур. Термализация электронов. Захват низкоэнергетических электронов в молекулярных средах. Образование гидратированных и сольватированных электронов. Общие представления о динамике сольватации электронов. Гидратированный электрон как уникальный химический реагент. Образование молекулярных анион-радикалов, диссоциативный захват электрона. Особенности электронно-возбужденных состояний в радиационной химии (энергетический спектр, мультиплетность). Образование нейтральных свободных радикалов.

### **Лекция 4. Общие представления о механизме радиационно-химических превращений в молекулярных системах различных типов.**

Радиолитический распад воды. Первичные продукты радиолитического распада воды: состав, свойства и радиационно-химические выходы. Влияние линейных потерь энергии (ЛПЭ) излучения и pH среды на радиолитический распад воды. Радиолитический распад льда. Радиолитический распад воды, насыщенной воздухом (кислородом). Реакционная способность гидратированного электрона, гидроксильного радикала и атома водорода. Радиолитический распад разбавленных и концентрированных водных растворов. Прямое и косвенное действие излучения в гомогенных бинарных системах; неаддитивные эффекты. Действие ионизирующего излучения на углеводороды. Роль ионных реакций и процессов с участием возбужденных состояний. Влияние молекулярной структуры. Общие представления о радиолитическом расходе органических соединений различных классов. Роль функциональных групп.

## **Лекция 5. Особенности радиационно-химических превращений в макромолекулах. Получение наночастиц металлов и металл-полимерных нанокompозитов радиационно-химическим способом.**

Особенности действия ионизирующего излучения на макромолекулы. «Макромолекулярный эффект» в радиационной химии. Сшивание и деструкция макромолекул, их влияние на свойства облученных полимеров. Селективность радиационно-химических превращения в макромолекулах.

Общие представления о кинетике и механизме радиационно-химического восстановления ионов металлов в водных растворах. Использование акцепторов гидроксильных радикалов для подавления окислительных процессов. Образование, оптические характеристики и устойчивость металлических кластеров при радиационно-химическом восстановлении ионов металлов. Формирование металлических наночастиц. Использование полиэлектролитов для стабилизации наночастиц. Получение биметаллических наночастиц радиационно-химическим восстановлением ионов металлов. Радиационно-химическое восстановление ионов металлов в организованных системах. Общие преимущества радиационно-химических («безреагентных») методов получения металлических наночастиц над химическими (эффективность, селективность, чистота). Распределение частиц по размеру. Регулирование размеров и формы наночастиц при радиационно-химическом синтезе.

## **Раздел «Фотоника»**

### **Лекция 1. Кинетика фотохимических реакций.**

Кинетика фотохимических реакций при стационарном фотолизе и импульсном возбуждении. Многофотонные реакции. Скорость, квантовый выход и химический выход фотохимических реакций. Дифференциальный и интегральный квантовый выход. Квантовый выход последовательных и параллельных фотореакций. Определение квантового выхода фотореакций из кинетических данных. Зависимость квантовых выходов от условий проведения реакций. Порядок фотохимических реакций. Способы нахождения констант скорости фотохимических реакций. Необратимые и обратимые фотореакции. Кинетика тушения электронно-возбужденных состояний. Мономолекулярные фотопрцессы. Тушение и сенсбилизация. Стационарная и нестационарная кинетика. Кинетика фотохимических реакций в организованных молекулярных системах.

### **Лекция 2. Эффекты в оптически-неоднородных и оптически плотных средах.**

Отражение и преломление света на границе раздела оптических сред. Представления о градиентных средах. Интерференция света между рассеянными, отражёнными и преломлёнными световыми волнами, а также падающей волной при прохождении оптически-неоднородных сред. Элементы оптики тонких слоев - пропускание/отражение (пленки диэлектриков и металлов). Диффузное отражение света (основы теории Кубелки— Мунка). Рассеяние на металлических сферах (основы теории Ми). Рассеяние Рэлея. Рассеяние Тиндаля.

### **Лекция 3. Реакционная способность возбужденных молекул.**

Подходы к химической реакционной способности молекул: электронная структура (статический); энергетика (термодинамический); динамика реакций (поверхности потенциальной энергии, переходные состояния). Гомолитические, гетеролитические, синхронные реакции. Роль симметрии в формировании потенциальных поверхностей. Взаимосвязь между динамическим и статическим подходами и энергетикой реакции. Энергия локализации и делокализации. Адиабатические и диабатические реакции. Одно- и двухквантовые фотореакции. Фотореакции в газовой и конденсированной фазе.

Клеточный эффект. Специфика фотореакций в твердых матрицах. Влияние среды на направление протекания реакции. Сольватация. Реакция с растворителем.

#### **Лекция 4. Фотоперенос электрона.**

Прямая фотоионизация в газовой и конденсированной фазе. Преионизация. Двухфотонная ионизация. Возбуждение комплексов с переносом заряда. Взаимодействие возбужденных молекул с донорами и акцепторами электрона в газовой, жидкой и твердой фазе. Туннелирование электрона. Образование эксиплексов и ион-радикалов. Фотохромные окислительно-восстановительные системы. Скорость реакции фотопереноса электрона. Зависимость константы скорости реакции от изменения термодинамического потенциала Гиббса. Теория Маркуса и формула Рэма-Веллера. Диффузионная кинетическая области. Зависимость констант скорости от свойств реагентов и среды. Внутримолекулярный фотоперенос электрона. Молекулярные ротаторы.

#### **Лекция 5. Фотоперенос протона.**

Кислотно-основные свойства возбужденных молекул. Определение рК возбужденных состояний. Цикл Ферстера. Адиабатические и диабатические реакции фотопереноса протона. Межмолекулярные и внутримолекулярные реакции фотопереноса протона. Влияние среды и свойств реагентов на механизм и константы скорости фотопереноса протона. Конформационные эффекты в реакциях фотопереноса протона.

#### **Лекция 6. Фотохимия координационных соединений.**

### **Раздел «Лазеры. Взаимодействие лазерного излучения с веществом»**

#### **Лекция 7. Лазеры. Лазеры на органических соединениях.**

Спонтанное и стимулированное испускание света. Уравнение Эйнштейна. Коэффициент усиления. Критерии отбора соединений, способных генерировать лазерное излучение. Эффективность и спектральный диапазон перестройки лазерного излучения. Основные классы органических соединений - генераторов света. Жидкостные, твердотельные лазеры и лазеры на парах органических соединений. Фотохимические лазеры.

#### **Лекция 8. Взаимодействие лазерного излучения с веществом.**

Основы нелинейной оптики - нелинейная поляризуемость, уравнение Максвелла в оптически-нелинейной среде. Насыщение оптического перехода. ИК резонансная, селективная фотохимия молекул (колебательный квази-континуум, стохастизация колебательной энергии, фотоионизация и фотодиссоциация молекулы в мощном электромагнитном поле). Условие обмена энергией при взаимодействии волн в оптически нелинейной среде (синхронизм). Самофокусировка. Многофотонное поглощение света. Многоквантовый фотоэффект и многофотонные фотохимические реакции (диссоциации, ионизации). Фотомеханические эффекты: термоэластический эффект ниже порога абляции; механизмы абляции, генерация звуковых и ударных волн. Взаимодействие молекул с лазерным излучением фемтосекундной длительности (волновые пакеты, динамика молекулярных колебаний и элементарные акты химической реакции).

### **Раздел «Экспериментальные методы химии высоких энергий»**

#### **Лекция 9. Методы исследования фотохимических процессов.**

Общая характеристика методов и подходов; временное разрешение, чувствительность и информативность. Люминесцентные методы (спектры люминесценции, кинетика люминесценции, поляризация люминесценции). Фотоселекция и фотоориентация. Импульсный фотолиз. Особенности эксперимента в пикосекундном и фемтосекундном

диапазонах. Времяразрешенная ИК-спектроскопия. Низкотемпературная стабилизация и матричная изоляция. Инертные и специфические матрицы. Использование ЭПР и ЯМР в фотохимии. Химически индуцированная поляризация ядер и электронов. Понятие о методах спиновой химии. Измерения интенсивности света и квантовых выходов фотопроцессов.

#### **Лекция 10. Основы флуоресцентной спектроскопии.**

Характеристики испускания флуоресценции (Стоксов сдвиг, независимость спектра испускания от длины волны возбуждения, правило зеркальной симметрии). Времена затухания и квантовые выходы флуоресценции. Анизотропия флуоресценции. Временная шкала молекулярных процессов в растворе. Флуорофоры.

Импульсные измерения времени затухания флуоресценции. Фазовые и модуляционные измерения времен затухания флуоресценции. Поляризация флуоресценции. Влияние растворителей на спектры флуоресценции (Стоксовы сдвиги и релаксация растворителя, уравнение Липперта, специфическое влияние растворителя).

Тушение флуоресценции. Интерпретация бимолекулярной константы тушения. Теория статического и динамического тушения. Смешанное статическое и динамическое тушение. Отклонения от уравнения Штерна-Фольмера.

#### **Лекция 11. Прикладные аспекты фотохимии.**

Регистрация и обработка изображений. Фотохромизм. Голография. Лазеры. Фотодеструкция и светостабилизация материалов. Фотобиологические процессы. Фотохимическое преобразование солнечной энергии. Фотохимические процессы в атмосфере и проблемы экологии.

Лекторы:

Профессор А.Х.Воробьев

Профессор Б.М.Ужинов

Профессор В.Л.Иванов

Д.х.н. Г.В.Лукова

Д.ф-м.н. В.А.Надточенко