

Министерство образования и науки РФ

**ПРОГРАММА-МИНИМУМ**

**кандидатского экзамена по специальности**

02.00.09

(код специальности)

**«ХИМИЯ ВЫСОКИХ ЭНЕРГИЙ»**

(название специальности)

«Технические науки»

(отрасль наук)

**Учреждение разработчика программы:** Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова

**Факультет:** химический факультет

**Разработчики:**

Фельдман В.И. - профессор,  
доктор химических наук

Мельников М.Я. - профессор,  
доктор химических наук

Москва 2012 г.  
СОДЕРЖАНИЕ

	стр.
Введение.....	4
Программа 02.00.09 «Химия высоких энергий» (технические науки).....	5
1. Общая характеристика химии высоких энергий.....	5
1.1. Предмет химии высоких энергий. Основные понятия и определения.....	5
1.2. Методы нетермического инициирования химических реакций и основные направления химии высоких энергий .....	5
2. Взаимодействие излучения с веществом.....	5
2.1. Поглощение света.....	5
2.2. Основы фотофизики.....	5
2.3. Взаимодействие заряженных частиц и нейтронов с веществом .....	6
2.4. Взаимодействие ионизирующего электромагнитного излучения с веществом.....	6
2.5. Пространственное распределение событий ионизации, формирование и эволюция радиационно-индуцированных наноструктур.....	6
3. Кинетика и механизм химических процессов в химии высоких энергий .....	6
3.1. Элементарные процессы и их временная шкала .....	6
3.2. Основные интермедиаты процессов химии высоких энергий .....	7
3.3. Кинетика фотохимических и радиационно-химических процессов .....	7
4. Экспериментальные методы химии высоких энергий.....	7
5. Основы фотохимии.....	8
5.1 Особенности фотохимических реакций.....	8
5.2. Классификация фотохимических реакций.....	8
5.3. Окислительно-восстановительные фотохимические реакции (реакции фотопереноса электрона).....	8
5.4. Кислотно-основные фотохимические реакции.....	8
5.5. Реакция фотополимеризации.....	8
5.6. Основы радиационной химии молекулярных систем .....	8
5.7. Радиационно-индуцированные процессы в твердом теле и гетерогенных системах.....	9
5.8. Основы радиационной химии макромолекул и биомолекул.....	9
6. Основы плазмохимии.....	9
7. Технологии на основе химии высоких энергий.....	10
7.1. Общие положения.....	10

7.2. Источники излучений для технологических приложений. Аппаратурное оформление.....	10
7.3. Прикладные аспекты фотохимии.....	10
7.4. Синглетный кислород и процессы фотодеструкции.....	10
7.5. Радиационное и плазменное модифицирование материалов .....	11
7.6. Получение наноструктур и наноматериалов с помощью методов химии высоких энергий.....	11
7.7. Другие технологии на основе химии высоких энергий.....	11
8. Физико-химические основы радиационного и космического материаловедения..	11
9. Литература основная.....	12
10. Литература дополнительная.....	12

## Введение

Специальность 02.00.09 – «Химия высоких энергий» является междисциплинарным научным направлением, которое изучает химические процессы в веществе, протекающие при воздействии носителей нетепловой энергии. Принципиальные особенности этого направления связаны с существенно неравновесным характером первичных химических процессов и неоднородностью пространственного распределения активных частиц. Предметом химии высоких энергий являются изучение механизмов взаимодействия носителей нетепловой энергии с веществом, строения, свойств и пространственного распределения первичных продуктов химических превращений, кинетики и механизма химических процессов, протекающих на различных стадиях, а также разработка и оптимизация технологий, использующих эти процессы. В обобщенном смысле к химии высоких относят ряд самостоятельных направлений химической науки (радиационная химия, фотохимия, плазмохимия, лазерная химия, механохимия и др.). В настоящей программе основное внимание уделяется фотохимии и радиационной химии как наиболее разработанным областям, имеющим ключевое значения для понимания и практического использования процессов химии высоких энергий.

Программа кандидатского экзамена по специальности 02.00.09 – «Химия высоких энергий» (технические науки) составлена в соответствии с паспортом данной специальности, разработанным экспертным советом Высшей аттестационной комиссии Минобрнауки РФ.

# ПРОГРАММА

## 02.00.09 «Химия высоких энергий» (технические науки)

### 1. Общая характеристика химии высоких энергий

#### 1.1. Предмет химии высоких энергий. Основные понятия и определения.

Энергетическая шкала в химии. Предмет и методы химии высоких энергий.

Основные понятия химии высоких энергий, физические величины и единицы их измерения. Поглощенная доза как основная характеристика энергии, переданной веществу. Мощность поглощенной дозы. Связь между поглощенной и экспозиционной дозой.

Эффективность использования поглощенной энергии для химических превращений. Квантовый выход и радиационно-химический выход, связь между ними. Обобщенный энергетический выход.

#### 1.2. Методы нетермического инициирования химических реакций и основные направления химии высоких энергий.

Методы нетермической активации химических реакций их классификация. Общая характеристика основных направлений химии высоких энергий (фотохимия, радиационная химия, плазмохимия, лазерная химия, механохимия, сонохимия, химия горячих атомов).

### 2. Взаимодействие излучения с веществом.

#### 2.1. Поглощение света.

Волновые и корпускулярные свойства света и их проявление. Длина волны излучения, частота и волновое число. Энергия кванта света.

Поглощение и пропускание. Закон Бугера-Ламберта-Беера. Оптическая плотность, коэффициент молярного поглощения. Интенсивность поглощенного света. Поглощение в светорассеивающей среде.

Энергия молекулы. Электронные, колебательные и вращательные состояния. Интенсивность электронных переходов, сила осциллятора. Правила отбора. Спиновая мультиплетность; синглетные и триплетные состояния. Классификация электронных переходов и электронно-возбужденных состояний. Энергетическая диаграмма состояний (Диаграмма Яблонского).

#### 2.2. Основы фотофизики.

Классификация излучательных процессов дезактивации электронно-возбужденных состояний. Флуоресценция, фосфоресценция, замедленная флуоресценция и ее виды. Характеристики излучательных процессов дезактивации.

Классификация безызлучательных процессов дезактивации электронно-возбужденных состояний. Внутренняя конверсия. Интеркомбинационная конверсия. Колебательная релаксация.

Спин-орбитальное взаимодействие. Эффект тяжелого атома. Безызлучательный перенос энергии электронного возбуждения. Индуктивно-резонансный и обменно-резонансный перенос энергии.

### **2.3. Взаимодействие заряженных частиц и нейтронов с веществом.**

Основные механизмы взаимодействия заряженных частиц с веществом. Ионизация и возбуждение молекул среды (ионизационные потери энергии). Зависимость ионизационных потерь от энергии и массы заряженной частицы. Учет релятивистских эффектов. Формула Бете.

Линейная и массовая тормозная способность вещества. Пробег заряженных частиц. Линейная передача энергии излучения среде (ЛПЭ).

Прохождение заряженных частиц через слои конечной толщины. Методы расчета распределения дозы по толщине образца.

Взаимодействие нейтронов с веществом.

### **2.4. Взаимодействие ионизирующего электромагнитного излучения с веществом.**

Основные механизмы взаимодействия высокоэнергетических фотонов с веществом (фотоэффект, эффект Комптона, эффект образования пар). Зависимость сечения взаимодействия от энергии фотона для различных механизмов.

Линейный и массовый коэффициенты ослабления излучения. Массовый коэффициент поглощения и его зависимость от природы поглотителя. Роль вторичных электронов. Обобщение понятия ЛПЭ для электромагнитного излучения.

### **2.5. Пространственное распределение событий ионизации, формирование и эволюция радиационно-индуцированных наноструктур.**

Распределение вторичных электронов по энергиям и пространственное распределение событий ионизации при действии ионизирующих излучений на плотные среды. Формирование радиационно-индуцированных трековых наноструктур. Классификация трековых образований (шпоры, блобы, короткие и разветвленные треки). Влияние величины ЛПЭ на пространственное распределение событий ионизации.

Пространственно-временная эволюция трековых наноструктур. Время жизни треков, их физические и химические проявления в жидкостях и твердых телах.

## **3. Кинетика и механизм химических процессов в химии высоких энергий.**

### **3.1. Элементарные процессы и их временная шкала.**

Характерные времена элементарных процессов в химии высоких энергий. Критерии выделения физической, физико-химической и химической стадии. Гомогенизация распределения (расплывание «горячих пятен»), роль релаксационных и диффузионных процессов. Влияние агрегатного состояния вещества на временную шкалу процессов в химии высоких энергий.

### **3.2. Основные интермедиаты процессов химии высоких энергий.**

Механизмы образования электронно-возбужденных состояний в различных процессах химии высоких энергий. Особенности электронно-возбужденных состояний, возникающих в радиационно-химических процессах.

Катион-радикалы (молекулярные положительные ионы) как ключевые первичные интермедиаты радиационно-химических процессов. Общие представления об электронном строении и методах исследования катион-радикалов. Катион-радикалы в конденсированных средах. Передача заряда, ион-электронная рекомбинация. Основные типы химических реакций катион-радикалов.

Образование сольватированных и захваченных электронов в молекулярных конденсированных средах. Влияние среды на характеристики сольватированных электронов. Модели сольватированных электронов (континуальные и конфигурационные). Времена сольватации электронов в жидкостях и стеклах.

Гидратированный электрон. Экспериментальное обнаружение и спектральные проявления (оптический спектр и спектр ЭПР). Термодинамические свойства гидратированного электрона (стандартный потенциал, энергия гидратации). Подвижность и коэффициент диффузии. Особенности кинетики реакций гидратированного электрона.

Образование анион-радикалов в фотохимических и радиационно-химических процессах. Общие представления о строении и свойствах анион-радикалов.

Образование нейтральных радикалов в процессах химии высоких энергий. Методы исследования и основные типы реакций нейтральных радикалов. Акцепторы радикалов.

### **3.3. Кинетика фотохимических и радиационно-химических процессов.**

Кинетика фотопроцессов. Скорость дезактивации электронно-возбужденных состояний. Способы нахождения констант скорости основных фотофизических процессов. Квантовый выход флуоресценции и фосфоресценции.

Кинетика тушения электронно-возбужденных состояний. Уравнение Штерна-Фольмера. Статическое и динамическое тушение.

Квантовый выход фотохимических реакций. Дифференциальный и интегральный квантовый выход. Скорость фотохимических реакций.

Влияние неоднородности начального пространственного распределения на кинетику процессов химии высоких энергий. Особенности макрокинетики фотохимических и радиационно-химических процессов.

Методы описания кинетики ранних стадий радиационно-химических процессов в жидкостях. Рекомбинационно-диффузионная модель.

## **4. Экспериментальные методы исследования в химии высоких энергий.**

Общая характеристика методов и подходов; временное разрешение, чувствительность и информативность.

Импульсный фотолиз и импульсный радиолиз. Методы регистрации. Низкотемпературная стабилизация и матричная изоляция. Инертные и специфические матрицы.

Использование метода ЭПР в химии высоких энергий.

Люминесцентные методы (спектры люминесценции, кинетика люминесценции, поляризация люминесценции).

Химические (косвенные) методы. Метод акцептора.

## **5. Основы фотохимии и радиационной химии.**

### **5.1 Особенности фотохимических реакций.**

Законы фотохимии. Закон Гроткуса-Дрепера. Закон Штарка-Эйнштейна. Глубина протекания реакций. Кривые потенциальной энергии молекулы в основном и электронно-возбужденном состояниях.

Свойства молекул, изменяющиеся при возбуждении. Потенциал ионизации и сродство к электрону. Кислотно-основные свойства молекул. Цикл Ферстера-Веллера. Дипольный момент и геометрия молекул. Реакционная способность молекул в возбужденном состоянии. Синглетно-возбужденные и триплетные состояния.

Фотореакции в газовой и конденсированной фазе. Влияние среды на направление протекания реакции.

### **5.2. Классификация фотохимических реакций.**

Адиабатические и диабатические реакции. Одно- и двухквантовые фотореакции. Фотосенсибилизированные реакции. Механизмы фотосенсибилизации. Перенос энергии. Цепные фотореакции.

### **5.3. Окислительно-восстановительные фотохимические реакции (реакции фотопереноса электрона).**

Прямая фотоионизация в газовой и конденсированной фазе. Преионизация. Двухфотонная ионизация. Взаимодействие возбужденных молекул с донорами и акцепторами электрона в газовой, жидкой и твердой фазе. Туннелирование электрона. Образование эксиплексов и ион-радикалов. Скорость реакции фотопереноса электрона. Зависимость константы скорости реакции от изменения термодинамического потенциала Гиббса. Соотношения свободных энергий Маркуса и Рэма-Веллера. Диффузионная и кинетическая области. Комплексы с переносом заряда. Спектральная сенсбилизация.

### **5.4. Кислотно-основные фотохимические реакции.**

Адиабатические и диабатические реакции фотопереноса протона. Влияние среды и свойств реагентов на механизм и константы скорости фотопереноса протона.

### **5.5. Реакция фотополимеризации**

Несенсибилизированная и сенсбилизированная фотополимеризация. Инициирование фотополимеризации. Реакция зарождения, развития и обрыва цепи. Свободно-радикальный и ионный механизм полимеризации. Фотосенсибилизаторы, активаторы. Кинетика реакции фотополимеризации.

### **5.6. Основы радиационной химии молекулярных систем.**

Возбуждение и ионизация молекул. Первичные радиационно-химические процессы в молекулярных системах. Селективность радиационно-химических процессов.

Особенности радиолиза двухкомпонентных и многокомпонентных систем. Прямое и косвенное действие излучения. Электронная доля компонента. Неаддитивные эффекты.



Первичные радиационно-химические процессы в газовой фазе. Влияние давления на радиолиз газов. Радиолиз двухатомных и трехатомных газов. Радиационно-химические процессы в воздушной среде.

Радиолиз воды. Ранние стадии радиолиза. Временная шкала первичных процессов. Реакции в шпорах (негомогенная стадия). Радиационно-химические выходы продуктов радиолиза воды после завершения реакций в шпорах. Стабильные продукты. Влияние pH среды и ЛПЭ излучения на радиолиз воды. Реакционная способность основных промежуточных продуктов радиолиза воды (гидратированный электрон, гидроксильный радикал, атом водорода). Радиолиз разбавленных водных растворов. Особенности радиолиза концентрированных водных растворов.

Радиолиз воды в присутствии кислорода. Особенности радиолиза воды при больших дозах.

Радиационная химия углеводов. Влияние структуры молекулы на соотношение разрывов C—H и C—C связей. Радиационно-термический крекинг. Радиационно-инициированная полимеризация. Особенности радиолиза ароматических углеводов, причины их радиационной стойкости. Использование ароматических углеводов в качестве антирадов.

Общие представления о радиационной химии функциональных органических соединений различной структуры.

### **5.7. Радиационно-индуцированные процессы в твердом теле и гетерогенных системах.**

Действие излучения на ионные и ионно-ковалентные кристаллы. Типы радиационно-индуцированных дефектов и методы их исследования. Кинетика образования и отжига дефектов.

Радиационные эффекты в стеклах.

Радиационная физика и химия щелочно-галогидных кристаллов. Промежуточные и конечные продукты. Физико-химические процессы при растворении облученных солей. Общие представления о радиационно-химических превращениях других ионных кристаллов (оксиды, нитраты, азиды, сульфаты).

### **5.8. Основы радиационной химии макромолекул и биомолекул.**

Особенности действия излучения на макромолекулы. Локализация заряда и возбуждения. Роль структурной и химической неоднородности. Радиационная чувствительность макромолекул.

Радиационно-индуцированное сшивание и деструкция макромолекул. Методы определения радиационно-химических выходов сшивания и деструкции. Изменение физических свойств полимерных материалов при облучении.

Общие представления о радиационно-химических превращениях макромолекул различного строения. «Сшивающиеся» и «деструктурирующие» полимеры. Радиационно-стойкие полимеры.

Радиационная чувствительность биологических систем и роль радиационно-химических эффектов. Общие представления о радиолизе биологически важных молекул. Радиационно-химические повреждения биополимеров.

## **6. Основы плазмохимии**

Кинетические особенности плазмохимических процессов. Механизмы плазмохимических реакций. Вращательное, колебательное и электронное возбуждение молекул в плазме. Диссоциация возбужденных молекул и диссоциативный захват электрона, ступенчатая диссоциация, диссоциативная рекомбинация молекулярных ионов с электронами. Термодинамика плазмохимических систем. Роль внешних полей. Диагностика низкотемпературной плазмы.

## **7. Технологии на основе химии высоких энергий.**

### **7.1. Общие положения.**

Общие принципы практического использования химии высоких энергий. Оценка энергетической эффективности. Преимущества и ограничения. Конкурентоспособность и перспективы технологий на основе химии высоких энергий.

### **7.2. Источники излучений для технологических приложений. Аппаратурное оформление.**

Источники света для фотохимических исследований и технологий. Способы монохроматизации света.

Источники ионизирующих излучений. Изотопные и аппаратурные источники. Краткая характеристика изотопных источников. Ядерный реактор как источник ионизирующих излучений

Источники рентгеновского излучения.

Ускорители электронов, принципы действия, классификация и области применения. Ускорители тяжелых заряженных частиц. Технологические ускорители электронов для различных приложений.

Аппараты для радиационно-химических технологий.

Генераторы низкотемпературной плазмы (плазмотроны): основные типы, возможности и области применения. Плазмохимические реакторы.

Эргометрия в химии высоких энергий. Актинометрия света и дозиметрия ионизирующих излучений. Физические и химические методы актинометрии и дозиметрии.

Физические методы дозиметрии. Ионизационная дозиметрия. Калориметрическая дозиметрия. Сцинтилляционная дозиметрия. Особенности дозиметрических систем для различных диапазонов доз.

Важнейшие типы химических дозиметров и актинометров (дозиметр Фрикке, ферриоксалатный актинометр).

### **7.3. Прикладные аспекты фотохимии.**

Регистрация и обработка изображений. Фотохромизм. Голография. Лазеры. Фотодеструкция и светостабилизация материалов. Фотокатализ. Промышленный фотохимический синтез. Фотохимическое преобразование солнечной энергии.

#### **7.4. Синглетный кислород и процессы фотодеструкции.**

Образование синглетного кислорода и его свойства. Основные реакции синглетного кислорода. Способы предотвращения фотодеструктивного окисления веществ.

#### **7.5. Радиационное и плазменное модифицирование материалов.**

Применение радиационно-инициированной полимеризации и сополимеризации. Получение полимеров, отверждение покрытий. Модифицирование поверхностных свойств полимеров с помощью радиационной прививочной полимеризации. Получение биосовместимых материалов.

Радиационно-химическое модифицирование сшивающихся и деструктурирующих полимеров. Примеры промышленных технологий радиационного модифицирования (модифицирование кабельной изоляции, получение термоусаживаемых материалов и изделий, пенополимеров, радиационная вулканизация, получение радиационно-сшитых гидрогелей). Перспективы технологий радиационного модифицирования полимерных и композиционных материалов.

Плазмохимическое модифицирование материалов.

#### **7.6. Получение наноструктур и наноматериалов с помощью методов химии высоких энергий.**

Общие принципы использования процессов химии высоких энергий для формирования наноструктур и получения наноматериалов.

Использование первичных радиационно-индуцированных наноструктур, образующихся при действии излучений с высокими значениями ЛПЭ на полимерные материалы. Особенности физико-химических эффектов в полимерах, облученных ускоренными тяжелыми ионами. Формирование и проявление (травление) латентных треков, влияние величины ЛПЭ на их параметры. Применение трековых наноматериалов.

Образование металлических наночастиц при фотохимическом и радиационно-химическом восстановлении ионов металлов. Механизм восстановления, формирование и рост кластеров. Стабилизация наночастиц, получение нанокомпозитов.

Фотохимические и радиационно-химические аспекты микро- и нанолитографии. Принципы нанолитографии с использованием экстремального вакуумного УФ-излучения, рентгеновского облучения и электронных пучков.

Формирование наноструктур с использованием плазмохимических методов.

#### **7.7. Другие технологии на основе химии высоких энергий.**

Общая характеристика экологических приложений методов химии высоких энергий. Сопоставление различных методов.

Физико-химические основы очистки природных и сточных вод с использованием фотохимических, радиационно-химических и плазмохимических методов. Сравнительная характеристика. Комбинированная очистка сточных вод.

Радиационно-химическая очистка выбросных газов (физико-химические принципы и методы реализации).

Стерилизация. Технологии медицинского назначения.

## **8. Физико-химические основы радиационного и космического материаловедения.**

Определение радиационной стойкости материалов. Методы радиационной стабилизации материалов. Радиационно-химические процессы в атомной энергетике. Радиационно-электрохимическая коррозия. Факторы деградации материалов в космическом пространстве. Фоторадиационное старение материалов. Прогнозирование радиационной стойкости материалов и изделий.

## **9. Основная литература.**

1. Бугаенко Л.Т., Кузьмин М.Г., Поллак Л.С. Химия высоких энергий. М.: Химия, 1988.
2. Барлтроп Дж., Койл Дж. Возбужденные состояния в органической химии. - М.: Мир, 1978.
3. Экспериментальные методы химии высоких энергий (под ред. М.Я.Мельникова). – М.: МГУ, 2009.
4. Лакович Дж. Основы флуоресцентной спектроскопии. – М.: Мир, 1986
5. Пикаев А.К. Современная радиационная химия. Основные положения. Экспериментальная техника и методы. М.: Наука, 1985.
6. Пикаев А.К. Современная радиационная химия. Радиолит газы и жидкостей. М.: Наука, 1986.
7. Пикаев А.К. Современная радиационная химия. Твердое тело и полимеры. Прикладные аспекты. М.: Наука, 1987.
8. Радиационная химия макромолекул./ Под ред. М. Доула М.: Атомиздат, 1978.
9. Гиллет Дж. Фотофизика и фотохимия полимеров. Введение в изучение фотохимических процессов в макромолекулах.

## **10. Дополнительная литература.**

1. Рабек Я. Экспериментальные методы фотохимии и фотофизики. М.: Мир, 1995.