

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ

**Государственное образовательное учреждение высшего профессионального
образования
«Московский физико-технический институт (государственный университет)»**

УТВЕРЖДАЮ
Первый проректор

_____ Т.В. Кондранин

« ____ » _____ 2007 г.

ИННОВАЦИОННАЯ ОБРАЗОВАТЕЛЬНАЯ ПРОГРАММА

ПРОГРАММА ПО КУРСУ: «Фотоника молекул и наноразмерных структур»

магистерская программа: Фотопроцессы в молекулах и наноразмерных структурах
факультет Молекулярной и биологической физики
кафедра Физики супрамолекулярных систем
курс 4
семестр 7-8

Лекции <u>56</u> часов	Экзамен <u>8</u> семестр
Практические (семинарские) занятия <u>50</u> часов	Зачет(диф.) <u>7</u> семестр
Лабораторные занятия <u>500</u> часов	Самостоятельная работа <u>4</u> часов в неделю
Всего _____ часов	

Составители (или автор) программы член-корреспондент РАН Чибисов А.К.

Программа обсуждена на заседании кафедры « _____ » _____ 2007 года

Программа утверждена
Решением Ученого Совета (факультет) _____ « ____ » _____ 2007 г.

Председатель Ученого Совета _____ ФИО

Заведующий кафедрой академик Алфимов М.В.

ПРЕДИСЛОВИЕ

Курс «Фотоника молекул и наноразмерных структур» знакомит студентов физиков с теоретическими основами фотофизики и фотохимии в молекулярных и наноразмерных системах. Цель курса - овладение основами фотоники как научной дисциплины. Курс «Фотоника молекул и наноразмерных структур» базируется на курсах физики (главным образом, оптики), физической химии и химической кинетики и дает учащимся знания, необходимые для изучения дисциплины - «Физика супрамолекулярных систем».

В результате изучения дисциплины студент обязан знать

- *0 основные законы фотохимии;
- *1 основы теории поглощения света веществом;
- *2 основные процессы диссипации энергии поглощенного света;
- *3 свойства молекул в электронно-возбужденном состоянии;
- *4 основы кинетики фотопроцессов;
- *5 классификацию фотохимических реакций;
- *6 пути и способы установления механизмов фотохимических реакций;
- *7 специфику фотореакций в конденсированной фазе;
- *8 молекулярные агрегаты как наноразмерные системы;
- *9 особенности фотореакций димеров;
- *10 окислительно-восстановительные фотохимические реакции;
- *11 реакции фотодиссоциации;
- *12 реакции фотоприсоединения и фотозамещения;
- *13 реакции фотополимеризации;
- *14 реакции фотоизомеризации;
- *15 синглетный кислород и реакции фотодеструкции;
- *16 фотореакции полимеров;
- *17 фотохромные превращения;
- *18 практические аспекты фотоники молекул

Курс заканчивается экзаменом.

СОДЕРЖАНИЕ ДИСЦИПЛИНЫ

Введение

Значение курса фотоники молекул и наноразмерных структур для физиков, специализирующихся в области физики супрамолекулярных систем. Предмет молекулярной фотоники. Задачи, стоящие перед дисциплиной. Ее структура и содержание.

Краткая история развития фотофизики и фотохимии. Область применения фотоники и ее значение.

Тема 1. Поглощение света. Образование электронно-возбужденных состояний

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. Спектр поглощения и его происхождение. 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).

Тема 2. Процессы диссипации энергии электронно-возбужденных состояний

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. Правила Эль-Саяда. Колебательная релаксация.

Спин-орбитальное взаимодействие. Эффект тяжелого атома.

Безызлучательный перенос энергии электронного возбуждения. Индуктивно-резонансный и обменно-резонансный перенос энергии.

Тема 3. Кинетика фото процессов

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. Тушение 1-го и 2-го рода.

Квантовый выход фотохимических реакций. Дифференциальный и интегральный квантовый выход. Квантовый выход последовательных и параллельных фотореакций.

Скорость фотохимических реакций. Нахождение квантового выхода фотореакций из кинетических данных. Порядок фотохимических реакций. Метод

стационарных концентраций применительно к фотореакциям. Способы нахождения констант скорости фотохимических реакций.

Тема 4. 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. Клеточный эффект. Специфика фотореакций в твердых матрицах. Стабилизация фотопродуктов.

Влияние среды на направление протекания реакции. Сольватация. Реакция с растворителем. Перенос атома водорода от молекулы растворителя.

Тема 5. Классификация фотохимических реакций

Адиабатические и диабатические реакции. Одно- и двухквантовые фотореакции. Фотосенсибилизированные реакции. Механизмы фотосенсибилизации. Перенос энергии. Окислительный и восстановительный механизмы фотосенсибилизации. Цепные фотореакции. Квантовый выход цепной фотореакции, длина цепи.

Тема 6. Установление механизмов фотохимических реакций.

Промежуточные продукты

Конкурентное тушение электронно-возбужденных состояний. Сенсибилизированное заселение триплетных уровней (триплет-триплетный перенос энергии). Квантовый выход фотореакций. Зависимость скорости фотореакций от интенсивности света. Свет как реагент.

Эксплексы, эксимеры, ион-радикальные пары. Энергетический профиль реакции. Способы управления маршрутом фотореакции.

Тема 7. Молекулярные агрегаты как наноразмерные системы

Спектральное проявление агрегации и определение агрегационного числа. J-агрегаты полиметиновых красителей и их практическое применение. Кинетика J-агрегации. Автокаталитический механизм и стадия зародышеобразования.

Тема 8. Особенности фотореакций димеров

Процесс димеризации и его спектральное проявление. Батохромный и гипсохромный сдвиги в спектрах поглощения. Интеркомбинационный переход в димерах. Сенсибилизированные реакции фотопереноса электрона с участием димеров.

Тема 9. Окислительно-восстановительные фотохимические реакции (реакции фотопереноса электрона)

Реакции восстановления и окисления. Первичные и вторичные процессы. Движущая сила в окислительно-восстановительных фотореакциях. Условие протекания фотореакции.

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 (КПЗ). Спектральная сенсibilизация.

Роль среды в реакции фотопереноса электрона. Квантовый выход окислительно-восстановительной фотореакции. Вторичные реакции продуктов фотопереноса электрона.

Тема 10. Реакция фотодиссоциации

Прочность химической связи. Энергия диссоциации. Модели фотодиссоциации. Диссоциация из связывающего состояния. Диссоциация в континуум. Преддиссоциация. Гомолитический и гетеролитический механизмы фотодиссоциации. Роль сольватации. Двухквантовый механизм фотодиссоциации.

Тема 11. Реакция фотополимеризации

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

Тема 12. Реакция фотоизомеризации

Цис-транс фотоизомеризация. Фотокаталитическая изомеризация. Синглетно-возбужденные и триплетные состояния в реакции цис-транс изомеризации. Фотосенсибилизированная цис-транс изомеризация. Кинетика цис-транс фотоизомеризации. Необратимая и обратимая реакции.

Тема 13. Фотореакции присоединения и замещения

Общие представления о реакции фотоприсоединения. Фотодимеризация коричной кислоты. Поливинилциннамат. Реакции фотозамещения алифатических соединений. Реакция фотозамещения в ароматическом ядре.

Тема 14. Фотореакции полимеров

Фотопревращение полимеров и способы их регулирования. Фотостабилизация полимеров. Неорганические и органические стабилизаторы. Металлорганические соединения.

Тема 15. Синглетный кислород и процессы фотодеструкции

Триплетный кислород и его реакции. Молекулярные орбитали кислорода в триплетном состоянии. Образование синглетного кислорода и его свойства. Основные

реакции синглетного кислорода. Способы предотвращения фотодеструктивного окисления веществ. Принцип фотодинамической терапии.

Тема 16. Фотохромные превращения

Определение фотохромизма и его происхождение. Реакции, лежащие в основе фотохромных превращений красителей. Фотохромизм спиросоединений и кинетика их превращений.

Тема 17. Практические аспекты фотоники. Регистрация информации

Получение изображения с использованием КПЗ. Спектральная сенсбилизация. Фотоперенос электрона с участием солей диазония. Фотодиссоциация диазосоединений. Получение изображения с использованием диазосоединений. Диазотипия. Везикулярный процесс получения изображения. Платинотипия и палладиотипия. Реверсивные светочувствительные системы. Способы получения рельефного изображения. Хромированные полимеры.

Литература

Основная

1. Барлтроп Дж., Койл Дж. Возбужденные состояния в органической химии. - М.: Мир, 1978.
2. Введение в фотохимию органических соединений /Под ред. Г.О. Беккера. - Л.: Химия, 1976.
3. Турро Н. Молекулярная фотохимия. - М.: Мир, 1967.
4. Теренин А.Н. Фотоника молекул красителей и родственных органических соединений. - Л.: Наука, 1967.
5. Паркер

Дополнительная

1. Багдасарьян Х.С. Двухквантовая фотохимия. - М.: Наука, 1976.
2. Барачевский В.А., Лашков Г.И., Цехомский В.А. Фотохромизм и его применение. - М.: Химия, 1977.
3. Ванников А.В., Гришина А.Д. Фотохимия полимерных донорно-акцепторных комплексов. - М.: Наука, 1984.
4. Дьюар М., Догерти Р. Теория возмущений молекулярных орбиталей в органической химии. - М.: Мир, 1977.
5. Капинус Е.И. Фотоника молекулярных комплексов. - Киев, Наукова думка, 1988.
6. Кричевский Г.Е. Фотохимические превращения красителей и светостабилизация окрашенных материалов. - М.: Химия, 1986.
7. Крюков А.И., Шерстюк В.П., Дилунг И.И. Фотоперенос электрона и его прикладные аспекты. - Киев, Наукова думка, 1982.
8. Успехи научной фотографии /Под ред. К.В. Чибисова. - М.: Наука, 1972, - Т.16; 1978, - Т.19; 1980, - Т.20; 1989, - Т.25.
9. Фотохимические процессы в слоях /Под ред. А.В. Ельцова. - Л.: Химия, 1978.
10. Экспериментальные методы химической кинетики /Под ред. Н.М. Эмануэля и М.Г. Кузьмина. - М.: Изд-во МГУ, 1985.

11. Энергетические ресурсы сквозь призму фотохимии и катализа /Под ред. А.Е. Шилова и К.И. Замараева. - М.: Мир, 1986.

Научные статьи (обзоры)

1. Чибисов А.К. Перенос электрона в фотохимических реакциях. Успехи химии. т. 50, № 7, с. 1169, 1981.
2. Kavarnos G.J., Turro N. Photosensitization by reversible electron transfer: theories, experimental evidence and examples. Chemical Review. V. 86, p. 401, 1986.
3. Balzani V., Credi A., Venturi M. Photochemistry and photophysics of coordination compounds. An extended review. Coordination Chemistry Reviews. V. 171, p. 3, 1998.
4. Tamai N., Miyasaka H. Ultrafast dynamics of photochromic system. Chemical Review. V. 100, p. 1875, 2000.