

«УТВЕРЖДАЮ»

Проректор по учебной работе
Новосибирского государственного
университета

_____ Н.В. Дулепова

Программа дисциплины

ФОТОХИМИЯ

Новосибирск

2004

Программа дисциплины «Фотохимия» составлена в соответствии с требованиями (федеральный компонент – ОПД.Ф.00) к обязательному минимуму содержания и уровню подготовки дипломированного специалиста по специальностям «Физическая химия» и бакалавра по направлению «Физическая химия» по циклу «Общие профессиональные дисциплины» государственных образовательных стандартов высшего профессионального образования второго поколения.

Автор (составитель) Сорокин Николай Иванович, к.х.н., доцент, Новосибирский государственный университет

Рецензент: Плюснин Виктор Федорович, д.х.н., профессор, Новосибирский государственный университет

1. Организационно-методический раздел.

1.1. Курс – Фотохимия. Специальность (направление) – Химия. Раздел стандарта – естественнонаучный. Компонента – федеральная.

1.2. Цели и задачи курса.

Дисциплина «Фотохимия» является специальным курсом и предназначена для студентов специализации «химическая кинетика» факультета естественных наук Новосибирского государственного университета. Курс читается для студентов, проходящих практику в Институте химической кинетики и горения, Международном томографическом центре, а также Институте катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук (ИК СО РАН – по желанию студентов и руководителей их практики).

Основной целью освоения дисциплины является приобретение знаний в области современных теорий фотохимии и подготовка специалистов, способных самостоятельно решать методологические проблемы при проведении фотохимических исследований.

Для достижения поставленной цели выделяются задачи курса: обучить студента основным моделям, а также теоретическим и экспериментальным методам фотохимии. Одной из задач является воспитание у студента аналитического подхода при постановке задач, интерпретации результатов, а также при конструировании установок для фотохимических исследований.

1.3. Требования к уровню освоения содержания курса (дисциплины).

По окончании изучения указанной дисциплины студент должен

– иметь представления о современных тенденциях в описании превращений молекул под действием света и основных проблемах теорий фотохимического распада.

– знать основы фотохимии и основные теории, описывающие безызлучательные процессы в рамках квантово-механического подхода, включая описание дипольного излучения, формирование вероятности перехода, приготовление нестационарного состояния, динамику возбужденных состояний, квантовые биения, а также основные экспериментальные методы фотохимии и фотохимию классов органических соединений. В экспериментальной области – знать возможные источники систематических ошибок.

– уметь производить все промежуточные вычисления при выводе основных соотношений в рамках данного курса, включая описание состояний методом матрицы плотности.

1.4. Формы контроля

Итоговый контроль. Для контроля усвоения дисциплины учебным планом предусмотрен устный экзамен.

Текущий контроль. Опросы студентов по изученному материалу и консультации.

2. Содержание дисциплины.

2.1. Новизна курса.

Часть курса написана с использованием результатов, полученных автором совместно с научным руководителем его кандидатской диссертации Н.М. Бажиным. Выводы были применены в относительно узкой области фотохимии – фотохимических процессах во внешних полях, однако, со временем стало ясно, что их следует трактовать более широко. Курс представляет собой введение в дисциплину с обязательным указанием на возможные отклонения, которые являются подводными камнями и приводят к ошибкам, до сих пор появляющимся в научных публикациях.

Следует отметить, что общие проблемы теории безызлучательных переходов и фотофизическая классификация молекул, а также теория Биксона-Джортнера являются классически разработанными областями. Однако динамические эффекты в фотохимических реакциях еще до сих пор не восприняты фотохимиками. И до последнего времени делаются попытки представить те или иные проявления динамики как открытия, несмотря на то, что все проявляемые эффекты в общей форме описаны.

В курсе приводятся основные экспериментальные приемы, применяемые в фотохимии в газовой фазе.

Курс, насколько известно автору, не читается в такой форме на химических факультетах в России. Анализ доступной в Сети информации показал, что вопросы динамики не изучаются в стандартных курсах за рубежом, но входят составной частью в программы подготовки аспирантов.

2.2. Тематический план курса (распределение часов).

Наименование разделов и тем	Количество часов				
	Лекции	Семинары	Лабораторные работы	Самостоятельная работа	Всего часов
Тема 1. Вероятность дипольных переходов	4	-	-		4
Тема 2. Форма контура линий	6	-	-		6

поглощения					
Тема 3. Общие вопросы теории безызлучательных переходов	10	-	-		10
Тема 4. Реакции возбужденных атомов и фотохимия двухатомных молекул	4	-	-		4
Тема 5. Фотохимия малых молекул и классов органических соединений	6	-	-		6
Тема 6. Экспериментальные методы фотохимии	2	-	-		2
Итого по курсу:	32	-	-		32

2.3. Содержание отдельных разделов и тем.

Тема 1. Вероятность дипольных переходов

Излучение диполя. Волновая и продольная зоны. Взаимодействие излучения с веществом. Дипольное приближение. Расчет вероятности перехода. Интерпретация дипольных переходов. Свойства суперпозиционных состояний. Теория излучения Эйнштейна. Соотношение между излучательным временем жизни и интегральным поглощением [1-7].

Тема 2. Форма контура линий поглощения

Принцип неопределенности для пакетов. Ширина состояния. Затухающий осциллятор. Форма линии и естественная ширина. Допплеровское и столкновительное уширения. Контур Фойгхта. Основные законы фотохимии. Закон Ламберта-Бэра. Самообращение и самопоглощение спектральных линий. Следствия [6,7-11].

Приближение Борна-Оппенгеймера. Точность приближения. Кривые потенциальной энергии (Морзе, Гульберта-Гиршфельдера, Дэнгема). Экспериментальное определение. Излучательные переходы в двухатомных

молекулах. Принцип Франка-Кондона. Форма спектра поглощения при возбуждении в континуум [12-14].

Тема 3. Общие вопросы теории безызлучательных переходов

Приготовление когерентного состояния. Выключение взаимодействия в момент перехода. Критерий необратимости Фрида-Джортнера. Модель Биксона-Джортнера. Большие, малые и промежуточные молекулы. Метод матрицы плотности. Двухуровневая система. Импульсный случай. Стационарный случай. Зависимость квантовых выходов от параметров задачи. Антипересечения. Отклонения от линейности зависимостей Штерна-Фольмера в областях антипересечений [12, 15-21].

Тема 4. Реакции возбужденных атомов и фотохимия двухатомных молекул.

Реакции возбужденных атомов: Hg, O, N. Образование и тушение возбужденных атомов кислорода и азота в атмосфере [10].

Двухатомные молекулы. Эксимеры. Типы нижних кривых потенциальной энергии двухатомных молекул. Формы спектров флуоресценции эксимерных молекул. Термы эксимеров благородных газов. Лазеры. Основные реакции в разряде [22].

Преддиссоциация. Классификация и спектроскопические проявления. Электронная и вращательная преддиссоциация.

Тема 5. Фотохимия малых молекул и классов органических соединений

Фотохимия малых молекул: CS₂, NO₂, O₃, SO₂, H₂CO. Вращательный вклад в преддиссоциацию. Колебательная преддиссоциация. Фотохимия классов органических соединений. Правила корреляции. [10,14,23-26].

Тема 6. Экспериментальные методы фотохимии

Источники света. Источники сплошного и линейчатого спектра. Ртутные лампы. Переходы в атоме ртути. Лазеры. Трехуровневая и четырехуровневая схемы. Сверхлюминесценция. Модовая структура лазерного луча. Лазеры на красителях. Светофильтры: Серые, селективные; абсорбционные, интерференционные; стеклянные, жидкостные, газовые. Старение фильтров. Приемники света. ФЭУ. Вольт-амперная характеристика. Влияние температуры и электростатического потенциала на темновой ток. Экранирование от магнитного поля Земли [27-29].

2.4. Перечень примерных контрольных вопросов и заданий для самостоятельной работы (в объеме часов, предусмотренных образовательным стандартом и рабочим учебным планом данной дисциплины).

3. Учебно-методическое обеспечение дисциплины

3.1.

3.2. Темы рефератов (курсовых работ), Учебным планом не предусмотрены.

3.3. Образцы вопросов для подготовки к экзамену

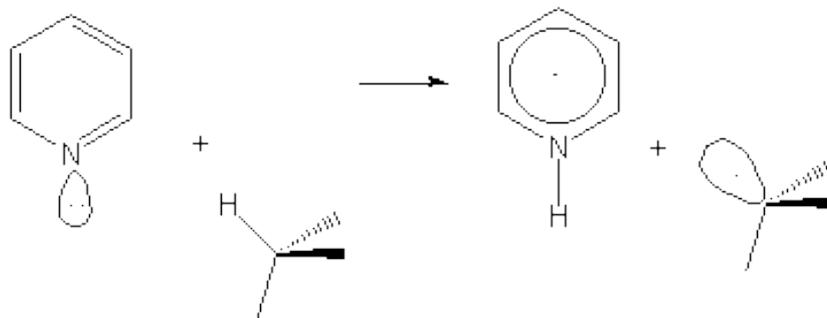
3.3.1. Как изменится интегральная интенсивность свечения паров атомов натрия в D_1 и D_2 линиях при помещении кюветы с парами в продольное магнитное поле. Рассмотреть как случаи линейности кривой роста, так и сильных отклонений.

3.3.2. Как можно приближенно определить спектр поглощения вещества, используя отсекающие фильтры?

3.3.3. Анодный ток ФЭУ равен $16 \cdot 10^{-9}$ А. Коэффициент усиления – 10^6 . Оценить поток света в $[\text{см}^{-2}\text{с}^{-1}]$, падающего на ФЭУ, если выход фотоэлектронов равен 1, а диаметр фотокатода 3 см.

3.3.4. Как будет выглядеть зависимость φ_{NO} от давления в кювете при фотолизе NO_2 области 4358 \AA . $\tau_0 = 3 \cdot 10^{-4}$ с, диаметр кюветы 5 мм. Давлением N_2O_4 пренебречь.

3.3.5. Пойдет ли реакция под действием света:



3.3.6. При каком давлении H_2CO интенсивность флуоресценции упадет в 2 раза, если $k_0 = 10^6 \text{ тор}^{-1}\text{с}^{-1}$, $\tau_0 = 10^{-6}$ с. Считать соотношение Штерна-Фольмера выполняющимся.

3.3.7. Качественно рассмотреть поле статического диполя, выделив продольную и поперечную составляющие. Решить задачу Герца для излучения диполя. Изобразить волновую и продольную зоны в сферических координатах. Рассчитать поток излучения.

3.3.8. Особенности суперпозиционных состояний, зависящих от времени. Физический смысл недиагонального матричного элемента дипольного

момента системы как амплитуды дипольного момента нестационарного состояния.

3.3.9. Классификация источников света. Источники сплошного и линейчатого спектра. Ртутные лампы: типы, спектр, условия эксплуатации и стабильность.

3.3.10. Рассмотреть фотохимию альдегидов, кетонов и кислот. Привести примеры их спектров поглощения и указать характерные величины коэффициентов экстинкции в основных областях поглощения. Перечислить основные продукты фотолиза и привести порядки квантовых выходов.

3.3.11. Сделать анализ правил корреляции Вудворда-Хоффмана. Указать пределы их применимости и обосновать необходимость корреляции состояний с сохранением числа узлов волновых функций.

3.3.12. Рассмотреть фотохимию бензола и его фторзамещенных, а также указать условия образования структур типа бензола Дьюара.

3.3.13. Получить вероятность перехода между состояниями, используя теорию возмущений, зависящих от времени.

3.3.14. Привести примеры свойств нестационарных состояний. Рассмотреть приготовление когерентного состояния. Определить, что такое «выключение взаимодействия в момент перехода» и каковы условия этого процесса. Что такое когерентная ширина?

3.3.15. Рассмотреть образование эксимеров галогенидов благородных газов и привести типы нижних кривых потенциальной энергии для них, указать виды переходов из нижнего возбужденного состояния и условия возникновения генерации излучения.

3.3.16. Перечислить наиболее часто встречающиеся формы контуров спектральных линий. Что такое ядро и крылья линии? Рассмотреть комбинацию естественного и доплеровского уширения (контур Фойгхта). При каких условиях ядро линии близко к доплеровскому контуру, а крылья – лорентцевы?

3.3.17. Применить метод матрицы плотности для определения интенсивности излучения двухуровневой системы при импульсном возбуждении. Решить задачу для резонансного случая.

3.3.18. Рассмотреть когерентное возбуждение флуоресценции двух связанных состояний в стационарном случае. Исследовать зависимость квантовых выходов флуоресценции и фотохимической реакции от параметров задачи.

3.3.19. Рассмотреть импульсное когерентное возбуждение двух связанных состояний методом матрицы плотности для нерезонансного случая. Рассмотреть варианты: скорость релаксации превышает величину матричного элемента взаимодействия между состояниями, равна ему и меньше него.

3.3.20. Найти отношение констант тушения флуоресценции при малых давлениях и больших давлениях, если константа релаксации возмущающего спектра в столкновениях в 7 раз больше таковой для основного спектра?

3.3.21. Интенсивность параллельного пучка света равна 10^{14} см⁻²с⁻¹, давление газа – 1 тор, коэффициент экстинкции – 6 л·моль⁻¹см⁻¹. Какая доля частиц распадется за 10 с в кювете длиной 10 см и диаметром 1 см?

3.3.22. Решить задачу об излучении затухающего осциллятора. Определить форму линии излучения и ширину.

3.3.23. Решить задачу об уширении Доплера.

3.3.24. Решить задачу об уширении линии излучения в столкновениях.

3.3.25. Перечислить приемники света, применяемые в рутинных измерениях. Изобразить принципиальную схему фотоэлектронного умножителя. Для фотоэлектронных умножителей рассмотреть: вольт-амперную характеристику и пробой, влияние температуры и электростатического потенциала на темновой ток. Как произвести экранирование ФЭУ от магнитного поля Земли и какие материалы использовать?

3.3.26. Светофильтры: серые, селективные; абсорбционные, интерференционные; стеклянные, жидкостные, газовые. Старение фильтров, способы восстановления пропускания и требования к эксплуатации. Влияние температуры на спектры пропускания фильтров.

3.3.27. В кювете какого диаметра будут наблюдаться эффекты когерентные в смысле Биксона-Джортнера при исследования флуоресценции при давлении 10^{-4} тора.? Плотность состояний возмущающего спектра $3 \cdot 10^{-1}$ 1/см⁻¹.

3.3.28. Предсказать продукты изомеризации бензола при возбуждении молекулы в полосах V_{2u} и V_{1u} .

3.3.29. Рассказать о следствиях полного поглощения. Что такое самообращение и самопоглощение спектральных линий? Рассмотреть случаи однородной поглощающей среды и излучающего шнура, окруженного газом поглощающих атомов.

3.3.30. Привести типы электронных структур, в которых возникает лазерная генерация. Что такое сверхлюминесценция? Какой может быть поперечная и продольная модовая структура лазерного луча?

3.3.31. Оценить время жизни атома водорода, влетевшего в конденсатор в 2s состоянии?

3.3.32. Сформулировать критерий необратимости Фрида-Джортнера. Изложить модель Биксона-Джортнера. Дать фотофизическую классификацию молекул по критерию ν_r . Выделить особенности поведения больших и малых молекул, а также молекул, относящихся к промежуточному случаю.

3.3.33. Предсказать механизм и продукты распада метил-н-пропилкетона в области $\pi\pi^*$ поглощения.

3.3.34. Дать классификацию типов преддиссоциации и описать ее спектроскопические проявления в поглощении и испускании

3.3.35. При какой длительности импульса возбуждения можно наблюдать квантовые биения флуоресценции состояний сверхтонкой структуры и синглет-триплетных смешанных состояний в малых молекулах?

3.3.36. Определить условия пересечений и антипересечений поверхностей потенциальной энергии. Рассмотреть отклонения от линейности зависимостей Штерна-Фольмера в областях антипересечений. Обсудить причины невыполнения кинетического закона действующих масс в областях с сильным по сравнению с распадом взаимодействием.

3.3.37. Вывести соотношение между излучательным временем жизни и интегральным поглощением (соотношение Ладенбурга). Описать проявления эффекта Дугласа и дать возможные объяснения.

3.3.38. Предсказать продукты распада молекулы формальдегида из основного электронного состояния. Разрешен ли распад из первого электронного состояния?

3.3.39. Найти отношение скоростей фотодиссоциации в спектральном интервале 1 гц на частотах ν_1 и ν_2 , если $\nu_1/\nu_2 = 2$ и они соответствуют симметричным точкам нижней гауссовой кривой. Указания: верхний терм является линейным и наблюдается прямая фотодиссоциация при переходе на него из нижнего колебательного уровня основного электронного состояния, спектр источника постоянен.

3.4. Список основной литературы:

1. В. Гайтлер//Квантовая теория излучения. - М.:Мир, 1956. -491 с.
2. М. Abraham, К.Becker//The Classical theory of electricity and magnetism, London, Glasgo, 1946.-286 p.
3. Д.Н. Клышко//Физические основы квантовой электроники.- М.:Наука. 1986.-296 с.
4. Эйринг, Кимбалл, Уолтер, Квантовая химия.- М.: ИЛ, 1948.
5. Дж. Макомбер//Динамика спектроскопических переходов. М.:Мир, 1979.-347 с.
6. А. Митчел, М. Земанский//Резонансное излучение и возбужденные атомы. Л.:ОНТИ, 1937. -285 с.
7. В.Л. Гинзбург//О природе спонтанного излучения. УФН. 1983 140, N4. С. 687 - 698.

8. В. Демтредер//Лазерная спектроскопия. Основные принципы и техника эксперимента. -М.:Наука, 1985. -608 с.
9. И.И. Собельман//Введение в теорию атомных спектров. М.:Наука, 1977.-319 с.
10. Х. Окабе//Фотохимия малых молекул.-М.:Мир, 1981. -500 с.
11. Н.Г. Преображенский//Спектроскопия оптически плотной плазмы. Новосибирск: Наука, 1971.-178 с.
12. Э.С. Медведев, В.И. Ошеров//Теория безызлучательных переходов в многоатомных молекулах. М.:Наука, 1983. -280 с.
13. А. Гейдон//Энергии диссоциации и спектры двухатомных молекул. М.: ИЛ, 1949.-302 с.
14. G. Herzberg//Molecular spectra and molecular structure. I. Spectra of diatomic molecules. D. van Nostrand company, Inc. Toronto, London, New York. 1957. - 658 p.
15. J. Jortner, S.A. Rice,R.M. Hochstrasser// Radiationless transition in photochemistry. - Advances in photochemistry. V.7. 1969. p.149-309.
16. K.F. Freed//Energy dependence of electronic relaxation processes in polyatomic molecules in radiationless processes in molecules and condensed phases. Editor Fong, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York,1979. P. 23-168.
17. К. Блум//Теория матрицы плотности и ее приложения. -М.: Мир,1983.-248 с.
18. В.С. Летохов, В.П.Чеботаев//Принципы нелинейной лазерной спектроскопии. М.:Наука, 1975,-280 с.
19. Н.И. Сорокин//Исследование механизма фотолиза формальдегида. Влияние магнитного поля. Канд.дисс. Новосибирск, 1980.- 208 с.
20. С. Michel//Couplage singlet-triplet et relaxation electronique de l'etat 1A_g du glyoxal. These. Orsay L'Universte de Paris-Sud, 1980.- 154 p.
21. М.М. Альперин, Я.Д. Клубис, А.И. Хижняк//Введение в физику двухуровневых систем. - Киев: Наукова Думка, 1987.-222 с.
22. Эксиммерные лазеры. Под ред. Ч. Роуза. Проблемы прикладной физики.-М.:Мир, 1981.- 445 с.
23. Г. Герцберг//Электронные спектры и строение многоатомных молекул.-М.:Мир,1969. -772 с.
24. Дж. Калверт, Дж. Питтс//Фотохимия. -М.:Мир, 1968.- 671 с.
25. Р. Пирсон//Правила симметрии в химических реакциях. - М.:Мир, 1979.-592 с.
26. В.А. Исидоров//Химия атмосферы. Л.:Химия, 1985.- 264 с.
27. Я. Рабек//Экспериментальные методы в фотохимии и фотофизике. Т.1,2. -М.:Мир, 1982.-1150 с.

28. Одноэлектронные фотоприемники.// С.С. Ветохин, И.Р. Гулаков, А.Н. Перцев и др.-М.:Энергоатомиздат,1986.-160 с.

29. А.Н. Зайдель, Г.В. Островская, Ю.И. Островский//Техника и практика спектроскопии. - М.:Наука, 1972. -375 с.

СОГЛАСОВАНО:

Начальник УМУ О.Н.Собянина