

ПРОГРАММА

вступительного экзамена в аспирантуру по

ЛАЗЕРНОЙ ХИМИИ

1. ОСОБЕННОСТИ ЛАЗЕРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

Характеристики электромагнитного излучения. Длина волны, частота, волновое число. Спонтанное и вынужденное испускание, поглощение. Резонансные переходы. Коэффициенты поглощения и сечения переходов. Ширина спектральных линий. Радиационные времена жизни возбужденных состояний. Однородное и неоднородное уширение. Оптическое насыщение перехода. Просветление среды. Зависимость насыщения от времени жизни возбужденного состояния. Селективность возбуждения и механизмы потерь.

Свойства лазерного излучения. Направленность. Монохроматичность. Пространственная и временная когерентность. Спектральная яркость. Нелинейные оптические эффекты. Генерация гармоник. Удвоение частоты лазерного излучения. Методика смешивания частот. Многофотонные процессы.

Принципы действия лазеров. Активная среда. Резонаторы. Накачка. Порог генерации. Методы измерения средней мощности, пиковой мощности и энергии лазерного излучения. Модовая структура лазерного излучения. Измерение структуры мод лазера. Методы измерения длительности лазерного импульса. Измерение ширины линии генерации лазера. Измерение длины волны лазера. Расходимость лазерного пучка, методы ее измерения. Распределение интенсивности лазерного излучения по профилю пучка.

Типы лазеров. Твердотельные, жидкостные и газовые лазеры. Химические, полупроводниковые, эксимерные лазеры. Непрерывные и импульсные лазеры. Лазеры с фиксированной длиной волны излучения и перестраиваемые лазеры. Методы перестройки длины волны лазера.

2. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ЛАЗЕРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ С ВЕЩЕСТВОМ

Лазерная абляция. Эволюция плазмы лазерного пробоя. Спектры флуоресценции и спектры комбинационного рассеяния образовавшейся плазмы. Механизм наблюдаемого явления. Лазерная десорбция и диссоциация. Миграция энергии возбуждения. Различные каналы диссоциации при первичном возбуждении различных мод. Диссоциация по слабейшей связи.

Взаимодействие мощного лазерного излучения с атомами и молекулами в газовой фазе. Виртуальные уровни энергии. Возбуждение молекул в квазиконтинуум. Мгновенная (бесстолкновительная) и запаздывающая стадии флуоресценции. Колебательный квазиконтинуум. Многофотонные процессы. Ступенчатое возбуждение и ионизация. Явления фотодиссоциации из основного и электронно-возбужденных состояний. Двухступенчатая фотодиссоциация молекулы в электронно-возбужденном состоянии через колебательно-возбужденные состояния основного электронного состояния. Многофотонное поглощение молекулами мощного импульсного лазерного излучения в бесстолкновительном режиме. Горячий и холодный ансамбли молекул по внутренним степеням свободы.

Селективность лазерного возбуждения химически активных наночастиц (атомы, молекулы, кластеры). Межмолекулярная и межмодовая селективность. Методы их изучения. Процессы потери селективности: скорость реакции и скорости потери возбуждения. Потеря возбуждения при резонансных столкновениях, переход в тепло, поглощение другого фотона. Процессы диссипации возбуждения. Радиационная релаксация. Каскадные и радиационно-столкновительные переходы. Классификация и кинетика релаксационных процессов. Кинетика релаксационных процессов для различных степеней свободы. Колебательная, вращательная и электронная температура. Стохастизация энергии возбуждения. Экспериментальные методы изучения процессов стохастизации. Классификация методов лазерного возбуждения на основании времени возбуждения и времен релаксации.

3. ЛАЗЕРНАЯ ФОТОХИМИЯ

Отличие лазерных реакций от фотохимических. Фотохимический и тепловой характер реакции. "Тепловая баня" и гомогенные газофазные реакции. Особенности проведения лазерных реакций. Лазерный фотолиз. Фемтохимия. Межмолекулярная селективная химия. Лазерно-сенсibilизированные реакции. Реакции в жидкой фазе.

Особенности активации реакций фемтосекундным лазерным импульсом. Локальность возбуждения. Столкновения и химические реакции. Доставка энергии активации на внутренние связи. Отличие от теплового воздействия. Акцепторы взаимодействия с возбужденной частицей. Малая расходимость и дистанционное инициирование реакции. Монохроматичность и селективность возбуждения лазером.

Реакции в низкотемпературных матрицах. Реакции в молекулярных пучках. Энергоемкий синтез. Примеры лазерохимических реакций. Взаимодействие лазерного

излучения с поверхностью твердого тела. Твердофазный синтез. Глубокая очистка веществ. Лазерное разделение изотопов.

4. ЛАЗЕРНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ

Классификация молекулярных переходов. Вращательные, колебательные и электронные спектры молекул. Энергетические и радиационные свойства электронных, колебательных, вращательных и электронно-колебательно-вращательных переходов.

Радиационные и безизлучательные времена жизни возбуждённых состояний. Ширины и профили спектральных линий. Однородное и неоднородное уширение. Уширение вследствие эффекта Штарка и Зеемана.

Адиабатические и неадиабатические приближения для описания спектров. Поверхности потенциальной энергии. Учет электронно-колебательного и спин-орбитального взаимодействия при интерпретации спектров.

Точность определения положения спектральных линий и молекулярных ровибронных термов. Лазерная спектроскопия, ограниченная доплеровским уширением. Лазерная индуцированная флуоресценция, методы двойного и тройного оптического резонанса, многофотонная спектроскопия, лазерный магнитный резонанс, спектроскопия возбужденных состояний, внутрирезонаторная спектроскопия, поляризационная спектроскопия. Спектроскопия насыщения, использование молекулярных пучков и сверхзвуковых струй. Фотоассоциационная спектроскопия ультрахолодных молекул.

Комбинационное рассеяние (КР). Вынужденное КР, когерентное антистоксовое КР (КАРС). КР на поверхности твердых тел. Оптико-акустическая спектроскопия. Исследование спектров промежуточных соединений. Спектроскопия сталкивающихся частиц.

Спектроскопия с временным разрешением. Измерение времен жизни, пико- и фемтосекундная спектроскопия, волновые пакеты. Многоступенчатая фотоионизационная спектроскопия. Селективность и кинетика двухступенчатой фотоионизации, автоионизационные резонансы.

5. ПРИМЕНЕНИЕ ЛАЗЕРОВ В ХИМИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ

Взаимодействие лазерного излучения с твердыми веществами. Образование кратеров в различных материалах. Лазерный факел. Спектры поглощения и испускания пробы при лазерной атомизации. Лазерный пробоотбор и его сочетание со спектроскопическими методами анализа. Аналитические применения: локальный анализ, анализ поверхностей и микропроб, послойный анализ, лазерная искра. Лазерная

десорбция в масс-спектрометрии. Преимущества и недостатки лазерной атомизации, области применения.

Лазерная атомно-флуоресцентная спектроскопия. Основы метода. Аппаратура. Атомизация в пламенах, печах и в плазме. Лазерное испарение пробы. Регистрация флуоресцентного сигнала. Помехи в атомно-флуоресцентном анализе. Метрологические характеристики. Области применения лазерной атомно-флуоресцентной спектроскопии: определение следов элементов, определение фундаментальных спектроскопических параметров атомов, применение для дистанционного локального зондирования атмосферы (лидары), диагностика пламен и плазмы.

Лазерная молекулярная флуориметрия. Особенности оптического возбуждения молекул. Аппаратура. Области применения лазерной молекулярной флуориметрии: определение следов органических соединений, детекторы для хроматографии, контроль за чистотой окружающей среды.

Оптико-акустическая спектроскопия. Принцип и схема метода. Оптико-акустическая спектроскопия газов и жидкостей. Особенности аппаратного оформления. Детектирование примесей. Сочетание лазерного оптико-акустического детектирования с хроматографическим разделением. Аналитическое применение и метрологические характеристики.

Лазерные оптико-рефрактометрические методы. Физические основы метода термолинзовой спектроскопии. Оптическая схема термолинзовых измерений. Факторы, влияющие на аналитический сигнал. Аналитическое применение термолинзы в статических условиях и в потоке. Метрологические характеристики.

Лазерная атомно-ионизационная спектроскопия. Физические основы метода и аппаратура. Природа атомно-ионизационного сигнала. Механизмы ионизации возбужденных атомов. Области применения: определение следов элементов, диагностика процессов горения, детекторы фотонов. Преимущества и недостатки атомизаторов атмосферного давления. Метрологические характеристики. Резонансная ионизационная спектроскопия с атомизацией пробы в вакууме. Детектирование единичных атомов и солнечных нейтрино. Аппаратура. Анализ объектов. Лазерная резонансно-ионизационная масс-спектрометрия. Процессы испарения и атомизации пробы, сепарация ионов и их детектирование. Аналитические приложения.

Применение лазеров в масс-спектрометрии. Лазерная десорбция и ионизация в масс-спектрометрии. Преимущества и недостатки лазерного испарения. Области применения. Лазерная резонансно-ионизационная масс-спектрометрия. Процессы

испарения и атомизации пробы, сепарация ионов и их детектирование. Аналитические приложения.

Спектроскопия комбинационного рассеяния. Основы метода. Аппаратура. Регистрация аналитического сигнала КР. Области применения спектроскопии КР: определение следов элементов и органических веществ, определение фундаментальных спектроскопических параметров молекул, применение для дистанционного локального зондирования атмосферы (лидары), комбинационное рассеяние на поверхности (SERS). Метрологические характеристики.

Методы лазерного дистанционного зондирования. Основы методов дистанционного лазерного зондирования: рассеяние (рэлеевское, Ми-, комбинационное и резонансное), флуоресценция, поглощение, дифференциальное поглощение и рассеяние. Основные элементы лазерного датчика параметров окружающей среды. Примеры лазерного дистанционного зондирования объектов окружающей среды.

ОСНОВНАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. М.А. Ельяшевич. Атомная и молекулярная спектроскопия. М.: УРСС, 2001.
2. О. Звелто. Принципы лазеров. С-Пб.: Лань, 2008
3. Аналитическая лазерная спектроскопия / под.ред. Н. Оменетто. М.:Мир, 1982.
4. Лазерная аналитическая спектроскопия / под.ред. В.С.Летохова.М.: Наука, 1986.
5. Индуцированные лазером химические процессы / под.ред. Дж. Стейнфелда. М.:Мир, 1984.
6. W. Demtroder. Laser spectroscopy. Berlin: Springer Verlag, 2008
7. Д. Кремерс, Л. Радziemски. Лазерно-искровая эмиссионная спектроскопия. М.: Техносфера, 2009.
8. Сверхчувствительная лазерная спектроскопия / под.ред.Д. Клайджера. М.: Мир, 1986.
9. Ю.Я. Кузяков, К.А. Семененко, Н.Б. Зоров. Методы спектрального анализа. М.: МГУ, 1990.

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Ю.Н. Молин, В.Н. Панфилов, А.К.Петров. Инфракрасная фотохимия. Новосибирск: Наука, 1985.
2. Laser Processing of Materials. Fundamentals, Applications and Developments. Ed. by P. Schaaf. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 2010.

3. И.В. Шишковский. Лазерный синтез функционально-градиентных мезоструктур и объемных изделий. М.: Физматлит., 2009.
4. Lasers in Chemistry. Ed. by M.Lackner. Wiley-Interscience, 2008.
5. H.Lefebvre-Brion, R. W. Field. The Spectra and Dynamics of Diatomic Molecules. New York.: Academic Press, 2004
6. В. И. Козинцев, М. Л. Белов, В. А. Городничев, Ю. В. Федотов. Лазерный оптико-акустический анализ многокомпонентных газовых смесей.М,: МГТУ им. Н. Э. Баумана, 2003
7. Р. Р. Агишев. Лидарный мониторинг атмосферы. М.: Физматлит. 2009.
8. Я. Рабек. Экспериментальные методы в фотохимии и фотофизике. М.: Мир, 1985.