

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО НАУЧНЫХ ОРГАНИЗАЦИЙ

**Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова
Сибирского отделения
Российской академии наук (НИОХ СО РАН)**

УТВЕРЖДАЮ

Врио директора НИОХ СО РАН,
д.ф.-м.н., проф.

_____ Е.Г. Багрянская

« ____ » _____ 201__ г.

Современные методы химической кинетики

Программа лекционного курса и самостоятельной работы аспирантов

Направление подготовки 04.06.01 «Химические науки»

Учебно-методический комплекс

Новосибирск 2014

Учебно-методический комплекс предназначен для аспирантов Новосибирского института органической химии им. Н.Н. Ворожцова Сибирского отделения Российской академии наук, направление подготовки 04.06.01 «Химические науки». В состав пособия включены: программа курса лекций, структура курса. Кроме того, приведены примеры вариантов контрольных работ, коллоквиумов и задач, предлагаемых на экзамене за прошлые годы.

Составитель: к.х.н. Чесноков Е.Н.

Аннотация рабочей программы

Дисциплина «Современные методы химической кинетики» относится к вариативной части (профильные дисциплины) высшего профессионального образования (аспирантура) по направлению подготовки 04.06.01 «Химические науки» (Исследователь. Преподаватель-исследователь). Данная дисциплина реализуется в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Новосибирском институте органической химии им. Н.Н. Ворожцова Сибирского отделения Российской академии наук (ИНХ СО РАН) и на Факультете естественных наук Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования "Новосибирский национальный исследовательский государственный университет" (НГУ) кафедрой физической химии в соответствии с Договором о сетевой форме взаимодействия от 1 сентября 2014 года.

Содержание дисциплины охватывает круг вопросов, связанных с современными методами регистрации короткоживущих промежуточных продуктов химических реакций, способах изучения быстрых химических процессов, различных спектроскопических методов, а также о способах организации эксперимента в современных кинетических исследованиях.

Дисциплина нацелена на формирование у выпускника, освоившего программу аспирантуры, универсальных компетенций УК-1, УК-2, УК-3, УК-4, УК-5, общепрофессиональных компетенций ОПК-1, ОПК-2, ОПК-3.

Преподавание дисциплины предусматривает следующие формы организации учебного процесса: лекции, коллоквиум, домашние задания, консультации, экзамен, самостоятельная работа аспиранта.

Программой дисциплины предусмотрены следующие виды контроля:

Текущий контроль. Посещение лекций, обсуждение материала курса, ответы на вопросы, домашние задания.

Итоговый контроль. Экзамен.

Общая трудоемкость дисциплины составляет 2 зачетные единицы. Всего 72 академических часа. Программой дисциплины предусмотрены 22 часа лекционных, 10 часов семинарских занятий, а также 38 часов самостоятельной работы аспирантов и 2 часа на экзамен.

1. Цели освоения дисциплины

Дисциплина «Современные методы химической кинетики» позволяет дать представления аспирантам о современных методах регистрации участвующих в химическом превращении частиц, а также о постановки эксперимента в современных кинетических исследованиях. Курс ориентирован на аспирантов, которые могут использовать разнообразные экспериментальные методы кинетических исследований в различных разделах физико-химических исследований, при исследовании новых промежуточных частиц и новых продуктов химических реакций.

Основной целью освоения дисциплины является усвоение аспирантами способов организации эксперимента в кинетических исследованиях, методов регистрации короткоживущих промежуточных частиц, экспериментальных возможностей различных методов исследования.

2. Место дисциплины в структуре ООП

Дисциплина «Современные методы химической кинетики» относится к вариативной части первого блока структуры программы аспирантуры по направлению подготовки 04.06.01 «Химические науки» (Исследователь. Преподаватель-исследователь).

Дисциплина «Современные методы химической кинетики» опирается на следующие дисциплины:

- Физика (квантовая механика, статистическая физика);
- Математический анализ (решение дифференциальных уравнений);

- Неорганическая химия (строение и свойства атомов, строение молекул, химическая связь);
- Химическая кинетика (реакционная способность, кинетика различных процессов);
- Строение вещества (различные виды спектроскопии).

Результаты освоения дисциплины «Современные методы химической кинетики» используются в следующих дисциплинах:

- Научно-исследовательская практика;
- Итоговая государственная аттестация.

3. Компетенции обучающегося, формируемые в результате освоения дисциплины «Современные методы химической кинетики»:

Универсальные компетенции:

- способность к критическому анализу и оценке современных научных достижений, генерирование новых идей при решении исследовательских и практических задач, в том числе в междисциплинарных областях (УК-1);
- способность проектировать и осуществлять комплексные исследования, в том числе междисциплинарные, на основе целостного системного научного мировоззрения с использованием знаний в области истории и философии науки (УК-2);
- готовность участвовать в работе российских и международных исследовательских коллективов по решению научных и научно-образовательных задач (УК-3);
- готовность использовать современные методы и технологии научной коммуникации на государственном и иностранном языках (УК-4);
- способность планировать и решать задачи собственного профессионального и личностного развития (УК-5).

Общепрофессиональные компетенции:

- способность самостоятельно осуществлять научно-исследовательскую деятельность в соответствующей профессиональной области с использованием современных методов исследования и информационно-коммуникационных технологий (ОПК-1);
- готовность организовать работу исследовательского коллектива в области химии и смежных наук (ОПК-2);
- готовность к преподавательской деятельности по основным образовательным программам высшего образования (ОПК-3).

В результате освоения дисциплины обучающийся должен:

Иметь представление

- о способах организации эксперимента в кинетических исследованиях;
- об особенностях молекулярных спектров в различных диапазонах, которые используются для регистрации промежуточных частиц химического процесса;
- о возможностях и характеристиках современных лазерных источников излучения для фотохимического инициирования процесса;
- о способах повышения чувствительности диагностических с использованием лазерных излучений;

Знать

- примерные параметры современных лазерных источников излучения;
- примерные параметры молекулярных спектров различных диапазонов;
- физико-химические процессы, происходящие при действии коротких импульсов фотолизирующего излучения и последующих радикальных реакций;

Уметь

- решать задачи оценочного типа, относящиеся к постановке эксперимента в химической кинетике.

- пользоваться различными единицами коэффициентов поглощения для молекулярных спектров, извлекать необходимую информацию из имеющихся спектроскопических баз данных.
- определить параметры (концентрация, спектры, время жизни) промежуточных частиц в экспериментах по импульсному фотолизу;
- провести расчеты величины сигнала для различных вариантов экспериментов типа импульсного фотолиза.

4. Структура и содержание дисциплины " Современные методы химической кинетики "

Общая трудоемкость дисциплины составляет 2 зачетные единицы, всего 72 академических часа.

Тематический план курса

Наименование тем и разделов	ВСЕГО (часов)	Аудиторные занятия (часов), в том числе		Сам. работа (часов)
		Лекции	Семинары	
Раздел I Методы регистрации промежуточных частиц.	18			
Тема 1. Оптические методы. Электронные спектры их характеристика.	4	2	2	2
Тема 2. Люминесцентные методы регистрации промежуточных частиц. Метод ЛИФ	4	2	2	2
Тема 3. Методы регистрации промежуточных частиц, использующие их колебательные спектры.	2	2		2
Тема 4. . Фотоионизация атомов и молекул. Метод REMPI	2	2		2
Тема 5. Методы радиоспектроскопии. Импульсный ЭПР.	2	2		2
Тема 6. Способы увеличения чувствительности детектирования малых поглощений излучения.	4	2	2	2
Раздел 2. Организация эксперимента в химической кинетике.	10			
Тема 7. Импульсная постановка эксперимента.	2	2		2
Тема 8. Постановка эксперимента по импульсному фотолизу в пико- и фемто-секундном диапазоне.	4	2	2	2
Тема 9. Струевые методы.	4	2	2	2
Раздел 3. Инфракрасные лазеры в химической кинетике.	4	4		
Экзамен	2			20
ИТОГО:	72	22	10	38

Содержание дисциплины

Курс ориентирован на широкую аудиторию аспирантов, начинающих исследования кинетики химических процессов с использованием современных методов. Предполагается, что в результате изучения курса аспирант будет хорошо представлять возможности различных методов регистрации промежуточных продуктов, способен сделать оценки чувствительности, временного или пространственного разрешения. В курсе рассматриваются различные схемы постановки эксперимента в современных кинетических исследованиях, включая лазерный импульсный фотолиз в фемто- и пикосекундном временном диапазоне.

Насколько известно автору, курс не является традиционным и не имеет полных аналогов в России и за рубежом. Материал, рассматриваемый в отдельных разделах курса, частично перекрывается с курсом «Физические методы исследования», читаемом на факультете молекулярной и биологической физики Московского физико-технического института.

Содержание разделов и тем курса

Курс содержит три раздела:

- Методы регистрации промежуточных частиц.
- Организация эксперимента в химической кинетике.
- Инфракрасные лазеры в химической кинетике.

Темы и краткое содержание

Тема 1. Оптические методы регистрации промежуточных частиц.

Электронные спектры их характеристика. Спектры молекул в газовой фазе. Спектры с разрешенной вращательной структурой. Пример – спектр радикала ОН. Сплошные спектры. Пример спектры галогенов, озона. Электронные спектры в конденсированной фазе.

Тема 2. Люминесцентные методы регистрации промежуточных частиц.

Метод ЛИФ (Лазерноиндуцированной флюоресценции). Пример – регистрация радикалов ОН. Чувствительность метода. Применения для исследования процессов горения. Техника получения изображений. Измерения концентраций радикалов. Измерения температур. Роль релаксации.

Тема 3. Методы регистрации промежуточных частиц, использующие их колебательные спектры.

Ширины линий в ИК спектрах. Доплеровская ширина линии. Ударное уширение. Поглощение излучения диодных лазеров. Пример регистрация SiF₂ диодными лазерами.

Тема 4. Фотоионизация атомов и молекул.

Метод REMPI (Resonance enhanced multiphoton ionization)

Тема 5. Методы радиоспектроскопии.

Импульсный ЭПР.

Тема 6. Способы увеличения чувствительности детектирования малых поглощений излучения.

Многоходовые оптические системы. Использование внутрирезонаторного поглощения. Cavity ring down spectroscopy. Модуляционные методы. Метод лазерного магнитного резонанса.

Тема 7. Импульсная постановка эксперимента в химической кинетике.

Импульсная постановка эксперимента. Пример – эксперименты по импульсному флеш фотолизу. Лазеры, используемые для фотолиза, их параметры. Чувствительность, зависимость чувствительности от сечений поглощения для фотолизующего излучения и мониторирующего излучения.

Тема 8. Постановка эксперимента по импульсному фотолизу в пико- и фемто-секундном диапазоне

Генерация сверхкоротких импульсов. Фемтосекундные лазеры, генераторы гармоник. Генерация импульсов с широким спектром. Современные приемники излучения – ICCD камера. Пример конкретной установки. Чувствительность, требования к энергетическим параметрам лазеров.

Тема 9. Струевые методы.

Замена времени на координату или скорость в струевых экспериментах. Учет изменения числа частиц. Кинетика реакции с изменением объема. Кинетические закономерности реакции в струе с изменением числа частиц. Реактор идеального вытеснения и реактор полного перемешивания. Обратная диффузия в струе. Ламинарный и турбулентный потоки. Профиль скорости по сечению реактора. Кавитация. Методы непрерывной, ускоренной и остановленной струи.

Тема 10. Инфракрасные лазеры в химической кинетике

Краткие сведения об инфракрасных лазерах. Диапазон длин волн, возможности перестройки, мощности и длительности импульсов. Конкуренция теплового и фотохимического механизма действия ИК-излучения на скорость химических превращений. Многофотонная диссоциация молекул под действием импульсного ИК-излучения. Селективность по связям и молекулам. Изотопная селективность. Изучение роли различных видов Энергии в преодолении активационного барьера элементарных бимолекулярных реакций.

Перечень примерных контрольных вопросов и заданий для самостоятельной работы

1. Перечислите все известные вам единицы измерения коэффициентов поглощения в оптических спектрах. Вычислите коэффициенты перевода между различными единицами.
2. Сколько фотонов содержится в одном импульсе излучения эксимерного ArF лазера? Nd YAG лазера и его гармоник? CO₂-лазера? Все недостающие сведения можно найти в справочниках или в Интернете.
3. Оцените время жизни радикалов CH₃, образующихся при фотолизе ацетона излучением эксимерного ArF лазера.
4. Какова ширина отдельной колебательно-вращательной линии поглощения радикала OH при атмосферном давлении?
5. Сравните величину спин-орбитального расщепления и вращательный квант для радикала OH.

5. Учебно-методическое и информационное обеспечение дисциплины (курса)

Перечень вопросов и задач к экзамену по всему курсу

1. Опишите, как выглядят электронные спектры с разрешенной колебательной и вращательной структурой.
2. Какие лазеры могут быть использованы для импульсного фотолиза в видимой и УФ области.
3. Расскажите, каким способом достигается увеличение чувствительности при детектировании промежуточных продуктов в методе Cavity Ring Spectroscopy?
4. Какую роль играют гетерогенные процессы при измерении констант скорости радикальных реакций струевым методом. Каким способом можно уменьшить роль гетерогенных реакций?
5. Расскажите о методе «остановленного потока» (Stop Flow). Насколько быстрые реакции можно изучать таким способом?

Задачи

1. У радикала ОН наблюдается полоса поглощения на 308 нм, соответствующая переходу между основными колебательными состояниями обоих электронных термов $X^2\Pi(v=0) \rightarrow A^2\Sigma^+(v=0)$. На какой длине волны будет наблюдаться полоса люминесценции возбужденных радикалов, соответствующая переходу в первое колебательно-возбужденное состояние основного электронного терма $A^2\Sigma^+(v=0) \rightarrow X^2\Pi(v=1)$?

Частота колебаний молекулы ОН составляет 3738 см^{-1} .

2. Рассчитайте, какая доля молекул Cl_2 продиссоциирует после облучения импульсом излучения третьей гармоники Nd лазера ($\lambda=353 \text{ нм}$) с энергией $E=50 \text{ мДж}$. Площадь сечения лазерного луча $S=0.4 \text{ см}^2$. Спектр поглощения молекулярного хлора приведен на рисунке.

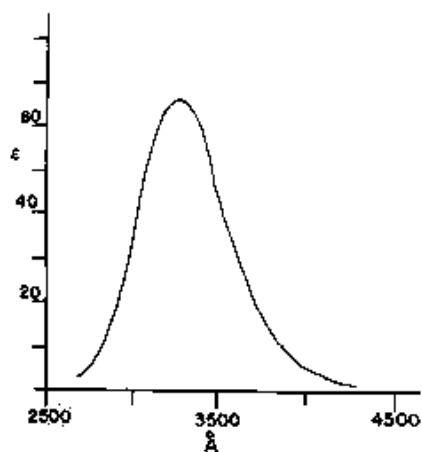


Рис. 1-16. Коэффициенты поглощения Cl_2 в области 2500 – 4500 Å [393]. Коэффициент ϵ выражен в л/(моль · см), основание 10, температура комнатная. [Copyright, 1933 by the American Institute of Physics.]

3. При фотолизе молекул озона излучением эксимерного KrF лазера ($\lambda=248 \text{ нм}$) образуются электронно-возбужденный атом кислорода (терм 1D) и электронно-возбужденная молекула кислорода O_2 (терм $^1\Delta_g$). Оцените возможность экспериментального детектирования молекул O_2 $^1\Delta_g$ по их люминесценции на длине волны 630 нм (O_2 $^1\Delta_g \rightarrow \text{O}_2$ $^3\Sigma_g$). Известно, что время радиационное время жизни возбужденных молекул кислорода составляет около 150 сек. Коэффициент поглощения озона на 248 нм составляет $120 \text{ см}^{-1} \text{ атм}^{-1}$ (основание 10). Для недостающих параметров возьмите разумные значения: энергия лазерного импульса 20 мДж, площадь сечения 1 см^2 , давление озона в кювете 1 Торр и т.д.

4. В установке, использующей метод cavity ring down spectroscopy, оптическая ячейка с исследуемым образцом образована зеркалами с коэффициентом отражения $R_1 = R_2 = 99.998\%$. Расстояние между зеркалами равно 30 см. Чему равно время жизни фотонов в ячейке в отсутствие поглощения в образце? Насколько сократится время жизни фотонов, если образец длиной 10 см имеет коэффициент поглощения 10^{-8} см^{-1} ?

5. Методом REMPI (2+1) детектируются молекулы HCl в основном электронном состоянии $X^1\Sigma^+(v=0, J=0)$. В спектре ионизации наблюдается узкая линия на длине волны 238.719 нм, соответствующая переходу в промежуточное состояние $B^1\Sigma^+(v=0, J=0)$. На какой длине волны будет наблюдаться аналогичная линия для DCl? Частота колебаний молекул HCl в основном электронном состоянии $X^1\Sigma^+$ равна $\nu_0 = 2991 \text{ см}^{-1}$, в возбужденном состоянии $B^1\Sigma^+$ $\nu_1 = 2547 \text{ см}^{-1}$.

6. С помощью перестраиваемого диодного лазера снимают колебательно-вращательный спектр CO на частоте около 2200 см^{-1} . Какова спектральная ширина линий в спектре при

низком давлении? Какова ширина линий при атмосферном давлении? Коэффициент ударного уширения CO на азоте 3 МГц/Торр.

7. Методом лазерного магнитного резонанса регистрируются атомы Cl (Спин-орбитальный переход $^2P_{3/2} \rightarrow ^2P_{1/2}$ на частоте 882 см^{-1}) Оцените во сколько раз уменьшится чувствительность метода при переходе от очень малых давлений к атмосферному давлению. Для простоты считать форму линии поглощения при низком давлении и при атмосферном давлении одинаковой. Коэффициент ударного уширения 3 МГц/Торр.

Основная литература

1. Н.М.Эмануэль, Д.Г.Кнорре. Курс химической кинетики. Москва. Высшая школа. 1974.
2. Е.Т.Денисов, О.М.Саркисов, Г.И.Лихтенштейн. Химическая кинетика. Москва. Химия. 2000.
3. Сб. Экспериментальные методы химической кинетики. Ред. Н.М.Эмануэль. Москва. Высшая школа. 1971.
4. Сб. Методы исследования быстрых реакций. Ред. Т. Хеммис. Мир. 1977.
5. Ю.Н.Молин, В.Н.Панфилов, А.К.Петров. Инфракрасная фотохимия. Новосибирск. Наука, Сибирское отделение, 1985.
6. Г. Эйринг, С.Г. Лин, С.М. Лин. *Основы химической кинетики*. М.: Мир, 1983, 528 с.
7. Е.Т. Денисов, О.М. Саркисов, Г.И. Лихтенштейн. *Химическая кинетика*. М.: Химия, 2000, 566 с.

Дополнительная литература

1. В.Демтредер. Лазерная спектроскопия. Основные принципы и техника эксперимента.
2. М: Наука, 1985.
3. Г.Вальтер, ред. Лазерная спектроскопия атомов и молекул. М: Мир, 1979.
4. "Cavity Ring-Down Spectroscopy" – Martyn D. Wheeler, Stuart M. Newman, Andrew J.
5. Orr-Ewing and Michael N. R. Ashfold, J. Chem. Soc. Faraday Trans., 1998, 94(3), 337-351.

6. Методические рекомендации по организации изучения дисциплины

Дисциплина представляет собой курс лекций с элементами семинара (аспиранты участвуют в проведении численных оценок). Предполагается самостоятельная работа аспирантов с рекомендованной литературой.

Программа составлена в соответствии с требованиями ФГОС ВО, принятым в ФГБУН Новосибирском институте органической химии им. Н.Н. Ворожцова Сибирского отделения Российской академии наук (НИОХ СО РАН), с учётом рекомендаций ОПОП ВО по направлению подготовки 04.06.01 «Химические науки» (Исследователь. Преподаватель-исследователь).

Автор:

к.х.н. Е.Н. Чесноков

Программа одобрена на заседании Ученого совета "19" сентября 2014 г.