

## САМОКОНТРОЛЬ

### *Сучасні проблеми хімічної фізики.*

Огляд сучасних проблем і результатів хімічної фізики; зокрема прогрес у розумінні різноманітних біологічних процесів та дії лікарських засобів на клітинному рівні, у розвитку одномолекулярної хімії поверхні, досягнення в галузі фемто- та аттосекундної спектроскопії.

### *Експериментальні та теоретичні можливості сучасної хімічної кінетики.*

Завдання хімічної кінетики: ресурсозбереження у фундаментальних аспектах; оптимізація хіміко-технологічних процесів; управління елементарним актом; вивчення нових структур далеко від рівноваги. Експериментальні можливості хімічної кінетики. Класичний кінетичний експеримент і його обмеженість. Методи вимірювання швидкостей швидких реакцій: струєві методи, адиабатичний стиск, релаксаційні методи, імпульсний фотоліз. Метод молекулярних пучків. Розподіл продуктів реакції. Зривні і рикошетні реакції.

### *Динаміка хімічних реакцій.*

Експериментальне вивчення перехідного стану. Фемтосекундна спектроскопія. Схема фемтосекундної спектроскопії. Приклад: дисоціація NaI. Цілеспрямоване управління елементарним актом хімічної реакції. Приклад: фотодисоціація HOD. Поняття механізму реакції. Динаміка молекулярних взаємодій. Поверхня потенційної енергії. Шлях реакції і координата реакції на поверхні потенційної енергії; сідлова точка; власна координата реакції. Рух зображуючої точки по поверхні потенційної енергії. Фазовий простір, траєкторії. Обмеження по симетрії. Збереження орбітальної симетрії при русі зображуючої точки по поверхні потенційної енергії. Правило неперетинання. Кореляційні діаграми. Правила Вудворда-Хофмана. Загальна схема класичного траєкторного розрахунку: запис та інтегрування рівнянь руху, дія, змінні дія-кут; перевірка точності інтегрування; аналіз продуктів реакції. Вірогідність переходів, перерізи реакцій, мікроскопічні і макроскопічні константи швидкості - на прикладі бімолекулярних реакцій. Врахування квантових ефектів в траєкторних розрахунках. Статистичні моделі. Теорія перехідного стану з погляду траєкторних розрахунків - оцінка наближеного характеру теорії. Теорія РРКМ одномолекулярних реакцій. Реакції в конденсованій фазі. Модель Крамерса; рівняння Ланжевена.

### *Тунельні ефекти в хімічній кінетиці.*

Тунельні ефекти в хімії. Загальні уявлення про тунелювання. Експериментальне спостереження тунельного ефекту: кінетичний підхід, спектроскопічний підхід. Приклади тунельних переходів: інверсія аміаку, внутрішньомолекулярний тунельний перенос атому водню в маленовому альдегіді, полімеризація формальдегіду при гелієвих температурах. Низькотемпературна границя швидкості реакції; критична температура тунелювання. Кінетичний ізотопний ефект.

### *Спінові та магнітні ефекти в хімічній кінетиці.*

Спінові і магнітні ефекти в хімії. Спін мікрочастинки. Реакції дисоціації і рекомбінації. Молекулярна і спінова динаміка радикальних пар. Швидкість спінової еволюції радикальних пар; спін-решіточна і спін-спінова релаксація. Магнітний ізотопний

ефект. Ефект хімічної поляризації ядер і електронів. Друга генерація магнітних ефектів.  
Спіновий каталіз