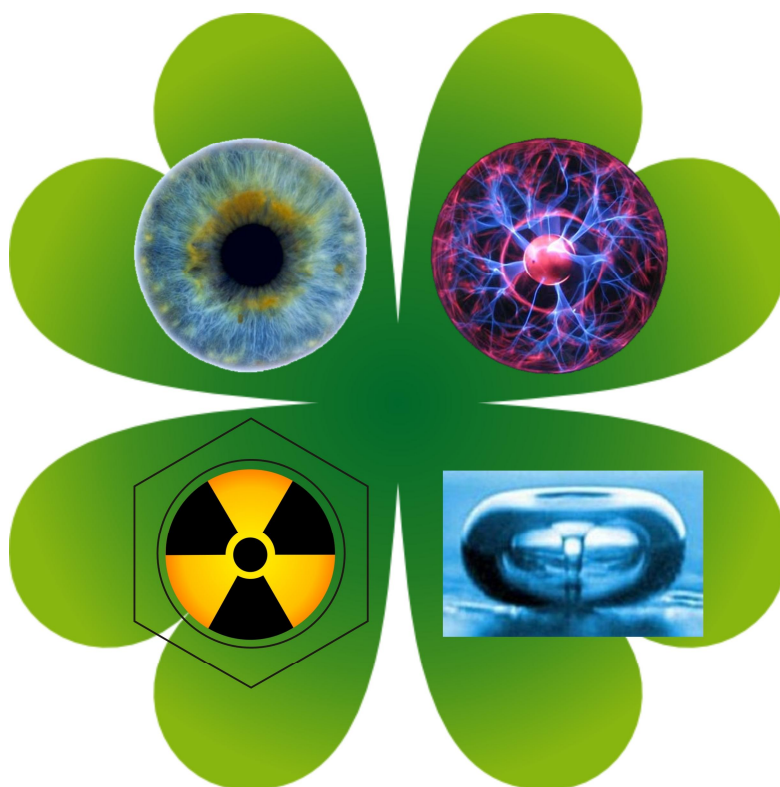


Edícia Omega Info: Štúdie v jadrovej chémii a rádioekológii 12

CHÉMIA VYSOKÝCH ENERGIÍ

1. diel

Fotochémia • Plazmochémia • Sonochemia



Jozef Kuruc

OMEGA INFO
Bratislava
2011



MDT 541.52 + 541.53 + 541.55 + 541.57

Edícia Omega Info: *Prírodné štúdie v jadrovej chémii a rádioekológii* 12

Doc. RNDr. Jozef Kuruc, CSc.

Katedra jadrovej chémie, Prírodovedecká fakulta, Univerzita Komenského v Bratislave

Chémia vysokých energií. 1. diel.

I. Fotochémia. II. Plazmochémia. III. Sonochémia.

Multimediálna kniha na CD o vysoko-kolská učebnica vo formáte MS PowerPoint so simuláciami a videoukázkami.

Počet listov: 979, 29 tabuliek, 386 obrázkov, 28 multimediálnych vložítk a 418 citácií, 12,56 AH (text) a 28,27 AH (ilustrácie pri zobrazení snímkov), resp. 7,42 AH (pri zobrazení s poznámkami).

Vydalo vydavateľstvo Omega Info v roku 2011 ako svoju 30. publikáciu, 1. vydanie.

Recenzenti:

Mgr. Peter Billík, PhD., odb. asistent, Katedra anorganickej chémie, Prírodovedecká fakulta, Univerzita Komenského v Bratislave a Oddelenie magnetometrie, Ústav merania, Slovenská akadémia vied

Doc. Ing. Dušan Velič, PhD., Katedra fyzikálnej a teoretickej chémie, Prírodovedecká fakulta, Univerzita Komenského v Bratislave a Medzinárodné laserové centrum, Bratislava

Prof. Dr. h. c. Juraj Tölgyessy, Ing., PhD., DrSc.,

člen Európskej Akadémie Vied a Umení v Salzburgu, emeritný profesor jadrovej a environmentálnej chémie, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, Slovenská technická univerzita v Bratislave

Multimediálna kniha na CD o vysoko-kolská učebnica *Chémia vysokých energií, 1. diel* obsahuje vysoko-kolské prednášky autora z troch blízkych vedných oblastí o fotochémii, plazmochémii a sonochémii. Tieto sú koncipované so zámerom rozšíriť prehľad študentov (predovšetkým jadrovej chémie) v daných oblastiach, poskytnúť im základné teoretické vedomosti o procesoch, intermediátoch, mechanizmoch, ale taktiež poukázať na význam a aplikácie týchto procesov vo vede, technike, ale aj v prírode a v živých organizmoch (fotosyntéza a základy zrkovéhó vnemu, vplyv na potraviny). Kniha môže byť užitočná nielen pre študentov a doktorandov chémie, ale aj pre vedeckých pracovníkov a vysoko-kolských učiteľov v príbuzných vedných oblastiach.

ISBN: 978-80-89337-07-1

ISBN: 978-80-89337-07-1



Venujem mojim učitelkám

*pani Veverkovéj,
prof. RNDr. Ing. Alexandrovi Mateidesovi, CSc.,
Prof. Irine Kirillovne Korobicyne, DrSc.
Prof. Ljudmile Leonidovne Rodine, DrSc.
Dr. Valentinovi Jegorovi ovi Zubarevovi,
Prof. Lenarovi Temofejevi ovi Bugaenkovi, DrSc.*

a

mojím manželkám, synům a dceři Svetlane

Obsah

Úvod do chémie vysokých energií

I.	Fotochémia	
	I.1 Úvod do fotochémie	
	I.1.1. Vývoj fotochémie	2
	I.1.2 Podstata fotochemických dejov	6
	I.2 Svetlo a jeho interakcia s hmotou	
	I.2.1 Svetlo a jeho vlastnosti	2
	I.2.2 Interakcia svetelného fliarenia s látkou	12
	I.3 Podstata a vlastnosti elektrónovo-excitovaných stavov	
	I.3.1 Elektrónové prechody	4
	I.3.2 Vznik excitovaných stavov	15
	I.3.3 Deaktivácia excitovaných stavov	38
	I.3.4 Fotofyzikálne deje	44
	I.4 Experimentálne metódy vo fotochémi	
	I.4.1 Zdroje svetla	5
	Lasery	18
	I.4.2 Získanie monochromatického fliarenia	41
	I.4.3 Kon-truk né materiály pre fotochemické zariadenia	50
	I.4.4 Senzory fliarenia	53
	I.4.5 Aparatúry pre fotochemické reakcie	61
	I.4.6 Kontrola stup a konverzie	63
	I.5. Fotochemické reakcie	
	I.5.1 Klasifikácia fotochemických reakcií	3
	I.5.2 Vlastnosti excitovaných stavov	14
	I.5.3 Fotodisociácia	29
	I.5.4 Fotoadícia	40
	I.5.5 Fotoizomerizácie a fotopre-myky	50
	I.5.6 Fotosubstitúcie	85
	I.5.7 Fotoredukcia	96
	I.5.8 Fotooxidácia a singletový kyslík	102
	I.5.9 Fotoprenos elektrónu	118
	I.6 Dvojkvantová fotochémia (2-, 3 a viackvantové fotoreakcie)	
	I.6.1 Dvojkvantová fotochémia	2
	I.6.2 Rezonan né multifotónové procesy	17
	I.6.3 Multifotónová mikroskopia	23
	I.7 Infra ervená (multikvantová) fotochémia	
	I.7.1 Multikvantová fotochémia	5
	I.7.2 Laserová separácia izotopov	17

I.8 Luminiscencia a luminiscen né javy	
I.8.1 Fotoluminiscencia	5
I.8.2 Chemiluminiscencia	24
I.8.3 Bioluminiscencia	30
I.8.4 Elektroluminiscencia	33
I.8.5 Triboluminiscencia	38
I.8.6 Rádiuminiscencia	40
I.8.7 Katódoluminiscencia	41
I.8.8 Termoluminiscencia	46
I.8.9 Opticky stimulovaná luminiscencia	56
I.9 Fotochemické reakcie v atmosfére	
I.9.1 Fotochemické reakcie v stratosfére	2
I.9.2 Skleníkový efekt	30
I.9.3 Fotochemický smog	44
Polárna fiara	52
I.10 Význam a praktické aplikácie fotochemických procesov	
I.10.1 Fotochromizmus	2
I.10.2 Optické odfarbova e a zjas ova e	14
I.10.3 Fotoreakcie v polyméroch, fotosubstitúcia a fotode-trukcia	18
I.10.4 Fotopolymerizácia	20
I.10.5 Priemyselné vyufitie fotochemickej syntézy	27
I.10.6 Fotokatalýza	30
I.10.7 Fotoelektrická konverzia slne ného fiarenia	35
I.10.8 Laserová ablácia	41
I.10.9 Hmotnostná spektrometria sekundárnych iónov ó SIMS	46
I.10.10 Záznam informácie fotochemickými metódami	53
I.11 Fotobiológia a fototerapia	
I.11.1 Biologické pôsobenie UV fiarenia	2
I.11.2 Fotochemická podstata zrakového vnemu	6
I.11.3 Fotosyntéza sacharidov v rastlinách a baktériách	30
I.11.4 Fotochemické zmeny v potravinách	67
I.11.5 Fototerapia	69
I.11.6 Fotobiologické procesy	73
I.12 Fotoelektronová spektroskopia	
I.12.1 Fotoelektrický jav	2
I.12.2 Fotoelektrónová spektroskopia	4
I.12.3 Röntgenová fotoelektrónová spektroskopia	16
I.12.4 Ultrafialová fotoelektrónová spektroskopia	35
II. Plazmochémia	
II.1 Základné pojmy o plazme	6
II.2 Kinetické zvlá-tnosti a mechanizmy plazmochemických procesov	21
II.3 Diagnostika nízkotepelnej plazmy	41
II.4 Generátory nízkotepelnej plazmy	50
II.5 Poufftie SVF-plazmy v chémii	55
II.6 Výroba syntézneho plynu a elektrickej energie.....	84
II.7 Plazmochemická sterilizácia	86

III. Sonochémia	
III.1 Úvod do sonochémie	2
III.2 Fyzikálne aspekty pôsobenia ultrazvukových vln	26
III.3 Syntetické aspekty sonochémie	52
III.4 Sonoluminescencia	98
III.5 Niektoré sonochemické aplikácie	111

Register

Skratka

M - mol dm⁻³

Základné pokyny

1. Vloďte CD-ROM do mechaniky CD/DVD, po chvíli sa spustí úvodná stránka. Ak je vo Vašom PC vypnutá funkcia AutoRun, pre automatické spustenie CD pridrďte stlačený kláves SHIFT a kliknite na požadovaný odkaz AutoRun.exe.
2. Kliknite na názov zvolenej kapitoly.
3. Pri spustení prezentácie v prípade dotazu zvolíte "Zabezpečiť prístup pred neznámym obsahom" (v prípade povolenia obsahu je potrebné rátať s určitým časom na overenie internetových zdrojov, prípadne to môže zablokovať spustenie stránky).
4. V prípade problémov so spustením kapitoly III skúste manuálne spustiť prezentácie III.1, III.2 a III.3.
5. Pri simuláciách a videoukážkach pre opakovaní kliknite ľavým tlačidlom na obrázok.

Predslov

Práve uplynulo tridsať rokov odvtedy, ako som po prvý krát na našej fakulte mohol odprednávať cyklus prednášok, ktoré sme nazvali *Chémia vysokých energií* (CHVE). A práve toto šokujúce jubileum bolo tým hlavným impulzom k tomu, aby som sa ich rozhodol vydať vo forme elektronickej knihy, dúfajúc, že bude uflitovaná nielen pre študentov našej fakulty, ale aj pre ďalších záujemcov o rozvoj v týchto oblastiach.

Teší ma skutočnosť, že prednášky CHVE vznikli na našej fakulte ako prvé vo svete a pokiaľ viem, CHVE sa prednášajú aj na Moskovskej štátnej univerzite (v deväťdesiatych rokoch minulého storočia ich prednášal profesor Lenar Timofejevič Bugaenko, v súčasnosti ich prednáša profesor Vladimir Isajevič Fedman, terajší vedúci Laboratória radianej chémie na Chemickej fakulte MITU).

Ako vlastne vznikla idea o založení takéhoto kurzu? Po ukončení vedeckej aspirantúry na Leningradskej štátnej univerzite (19.12.1978) a po nástupe do zamestnania (24.1.1979) na odd. jadrovej chémie Chemického ústavu Univerzity Komenského ako prvého špecialistu na fotochémiu zaujala skutočnosť, že v bývalom ZSSR vydávajú vedecký časopis s názvom *Chimija vysokich energij* (*Chémia vysokých energií*), v ktorom sú publikované vedecké práce z oblasti fotochémie, laserovej chémie, radianej chémie plazmochémie. Časopis založili v r. 1967 poprední vedci v týchto oblastiach, ktorí uvideli vzájomný prienik týchto príbuzných, na prvý pohľad možno nesúvisiacich vedných disciplín. Časopis, ktorý v súčasnosti vydáva Ruská akadémia vied, vychádza aj v anglickej verzii (*High-Energy Chemistry*). V roku 1988 bola publikovaná prvá monografia s týmto názvom (Bugajenko L. T., Kuzmin M. G. a Polak L. S. - *Chimija vysokich energij*), ktorá bola v roku 1992 aj v anglickom jazyku (*High-Energy Chemistry*). Predvlani (2009) nová generácia autorov pod redakciou profesora M. Janíka vydali novú knihu *Eksperimenta nnye metody chimii vysokich energij*. Táto e-kniha predstavuje prvý diel CHVE, ktorého súčasťou sú kapitoly z *fotochémie a laserovej chémie, plazmochémie* a oproti pôvodnej štruktúre CHVE som tam pridal aj *sonochémiu*, pretože som videl prienik a určité spoločné charakteristiky medzi týmito vednými oblasťami. Nedávno som bol príjemne prekvapený, keď som zistil, že takýto názor majú aj ďalší chemici, iní v tejto oblasti (napr. prof. M. A. Margulis). V súčasnosti sa aj mechanochémia zaraďuje do CHVE.

Ďalšia oblasť, ktorá je súčasťou CHVE o radianej chémii, sa na Katedre jadrovej chémie prednáša samostatne, čo je dané historicky a súvisí to so založením KJCH. Zhodou okolností aj u týchto prednášok mám od roku 1992 tú česť byť ich lektorom, takže je to príležitosť vydať aj 2. diel CHVE o *Radianej chémii* (dúfam, že sa to v blízkej budúcnosti aj podarí).

Tieto prednášky z CHVE (myslím tým prvý diel) sú koncipované so zámerom rozšíriť prehľad študentov (predovšetkým jadrovej chémie) v daných oblastiach, poskytnúť im základné teoretické vedomosti o procesoch, intermediátoch, mechanizmoch, ale taktiež poukázať na význam a aplikácie týchto procesov vo vede, technike, ale aj v prírode a v živých organizmoch (fotosyntéza a základy zrkovného vnemu, vplyv na potraviny). Prednášky CHVE sa za uplynulých 30 rokov neustále vyvíjali a menili nielen obsah, ale aj formu. Najprv to boli rukou písané fólie s využitím spätného projektoru, neskôr to bol rukopis vo formáte MS Word a v súčasnosti vo formáte MS PowerPoint, ktorý pre lektora poskytuje najmä možnosti prezentácie súvisiacich poznatkov.

Niektoré z týchto prednášok skôr patria do iných vedných oblastí, napr. *Fotoelektrónová spektroskopia* (PES a XPES) a *Hmotnostná spektroskopia sekundárnych iónov* (SIMS), avšak pre ich význam a pôsobenie fotónov (PES a XPES), resp. podobnosť SIMS s metódou laserovej ablácie - indukcie viazanej plazmy a hmotnostnej spektrometrie (LA-ICP-MS), som ich zaradil do tohto prehľadu CHVE.

O rozsahu a vzájomnej interakcii týchto a ďalších vedných disciplín, vedy a techniky, svedčí koncepcia *kvantovo-zväzkového inžinierstva*, ktorú predstavil dr. M. Nakazawa. Aj keď sa tento termín v praxi neujal, svedčí o jeho význame a rozsahu v súčasnej vede a technike (pozri záver Úvodu k CHVE).

Pri rozhodovaní sa, či vydať klasickú knihu o chémii vysokých energií alebo elektronickú multimediálnu knihu (tzv. e-knihu) som sa rozhodol v prospech elektronickej verzie predovšetkým z toho dôvodu, že umôžňuje, oproti klasickej tlačenej knihe použiť aj mnohé simulácie a videoukážky, ktoré značne prispievajú k ilustrovaniu javov. Niektoré z nich nemusia fungovať na počítači a (závisí to od softvérového vybavenia), resp. pri poslednej prednáške o sonochémii (kapitola III) prvá simulácia, vložená do MS PowerPointu, veľa času strávia procesor a celú kapitolu prakticky nie je možné spustiť na starších PC a notebookoch (1 GB operačnej pamäte, 3 GHz a MS Windows XP nestačí...). Práve z tohto dôvodu bola III. kapitola aj rozdelená do troch častí, z nich posledná je vo verzii s prvou simuláciou a vo verzii bez nej, resp. celá kapitola v jednom súbore (odporúčam ju spustiť iba na PC aspoň s 2 procesormi a s Windows 7).

Záverom ďakujem mnohým autorom obrázkov, ktoré som adaptoval vo svojich prednáškach a ktoré prispievajú k pochopeniu mechanizmov reakcií a funkcií v prírodných procesoch a pri ich využití vo vede a technike. Mojou snahou bolo uviesť autorov i literárne zdroje buď priamo v texte (tam kde to bolo možné alebo nevyhnutné), alebo aspoň v poznámkach. V niektorých prípadoch v poznámkach sú uvedené aspoň niektoré moje komentáre, ktorými obvykle prednášky dopĺňam. Viaceré obrázky sú uvedené v anglickom jazyku, tak ako boli publikované.

Úprimne ďakujem recenzentom, profesorovi Jurajovi Tölgyessymu, docentovi Dušanovi Veličovi a doktorovi Petrovi Billíkovi za ich ochotu a prácu pri prečítaní rukopisu, za ich cenné pripomienky a poznámky a samozrejme za ich recenzné posudky.

Jednako, za všetky nedostatky a chyby zodpovedám ja ako autor a budem vďačný za všetky pripomienky a návrhy čitateľov.

Jozef Kuruc
V Bratislave 10. 7. 2011