

МИНОБРНАУКИ РОССИИ

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
НАУКИ ИНСТИТУТ ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ И ГОРЕНИЯ
ИМ. В.В. ВОЕВОДСКОГО
СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК
(ИХКГ СО РАН)

ПРИНЯТО

решением Ученого совета «03» 02 2019 г. Зам. директора по научной работе
Протокол № 2

УТВЕРЖДАЮ

к.х.н. С.В. Валиулин

15 марта 2019 г.



Программа-минимум
кандидатского экзамена по специальности
02.00.04 Физическая химия
(физико-математические науки, химические науки)

Программа разработана в аспирантуре ИХКГ СО РАН в соответствии с учебным планом подготовки аспирантов по основной образовательной программе подготовки кадров высшей квалификации - программе подготовки научно-педагогических кадров в аспирантуре. В основу настоящей программы положены следующие основные разделы модуля «Химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества»: *Неравновесные процессы в химии и биологии, Строение вещества, Химия и физика горения, Химическая кинетика, Современные проблемы химической физики, Основы теории элементарных химических реакций, Современные проблемы магнитного резонанса и спиновой химии.*

Разработчики программы:

- д.ф.-м.н. профессор С.А. Дзюба;
- к.х.н. А.Г. Шмаков;
- к.х.н. А.Р. Мельников;
- к.х.н. И.П. Поздняков.

Химическая кинетика

1. Предмет и основные понятия химической кинетики

Скорость химической реакции. Закон действующих масс. Константа скорости химической реакции. Порядок реакции. Температурная зависимость константы скорости. Закон Аррениуса. Предэкспонент и энергия активации константы скорости.

2. Формальная кинетика

Формальная кинетика простых реакций первого, второго и третьего порядков, обратимой реакции $A \rightleftharpoons B$. Формальная кинетика сложных реакций. Последовательные и параллельные реакции. Решение системы кинетических уравнений для последовательных реакций методом детерминантов. Приближение квазистационарных концентраций. Условия применения и анализ точности приближения квазистационарных концентраций на примере последовательности реакций $A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C$. Лимитирующая стадия сложного химического процесса.

Тепловой взрыв. Реакции в открытых системах. Реактор идеального перемешивания. Реактор идеального вытеснения.

Связь констант скорости прямой и обратной реакций. Принцип детального равновесия. Уравнение детального баланса и его применение для вычисления констант скорости элементарных процессов.

3. Внутримолекулярные и межмолекулярные процессы обмена энергией

Перенос электронной энергии. Релаксация по поступательным, вращательным и колебательным степеням свободы. Обмен между колебательными и поступательными степенями свободы (V-T процессы). Модель гармонического осциллятора с внешней силой. Формула Ландау-Теллера. Кинетические уравнения для заселенностей уровней энергии в отсутствие и при наличии химических реакций.

4. Мономолекулярные реакции

Типы мономолекулярных реакций. Микроканоническая константа скорости. Квантовый и классический варианты теории Касселя. Зависимость константы скорости мономолекулярного распада от давления. Схема Линдемана. Переходное давление $p_{1/2}$ для реакции диссоциации двухатомных молекул. Модель «сильных» столкновений. Положение области перехода ($p_{1/2}$) для многоатомных молекул. Температурная зависимость k_∞ . Зависимость от давления константы скорости реакции рекомбинации,

обратной мономолекулярной реакции распада. Теория Райса-Рамспергера-Касселя-Маркуса (РРКМ). Выражение для микроканонической константы скорости мономолекулярной реакции. Плотность колебательных состояний молекулы и сумма состояний активированного комплекса.

5. Бимолекулярные реакции.

Сечение, константа скорости и вероятность элементарного процесса. Выражение константы скорости через дифференциальное сечение реакции. Принцип детального равновесия. Теория столкновений. Модель «линии центров» для бимолекулярной реакции. Сечение реакции и его зависимость от кинетической энергии относительного движения реагентов. Расчет константы скорости бимолекулярной реакции.

Тримолекулярные реакции. Оценка в рамках теории столкновений константы скорости тримолекулярной реакции как последовательности бимолекулярных реакций.

6. Механизм элементарного акта химического превращения. Теория переходного состояния

Адиабатическое приближение. Поверхность потенциальной энергии. Графическое представление поверхности потенциальной энергии для трехатомной системы. Активационный барьер и координата реакции.

Основные предположения теории переходного состояния и выражение для константы скорости. Вычисление константы скорости для мономолекулярных реакций в пределе низких и высоких температур. Нормальные значения предэкспонента константы скорости мономолекулярной реакции. Вариация значения предэкспонента в зависимости от строения переходного состояния. Вычисление константы скорости бимолекулярной реакции в приближении «рыхлого» переходного состояния. Расчет стерического фактора. Особенности теории переходного состояния с учетом квантовых эффектов. Кинетический изотопный эффект.

Туннельный эффект в элементарных химических реакциях. Зависимость вероятности туннелирования от ширины барьера и массы туннелирующей частицы. «Расстояние туннелирования» протона (атома водорода) и электрона. Изотопный эффект в реакциях туннелирования. Кинетика туннельных реакций. Примеры реакций туннелирования в природе.

7. Кинетика реакций в жидкости

Диффузионный и кинетический пределы константы скорости. Константа скорости диффузионно-контролируемой реакции нейтральных частиц. Частота столкновений и частота встреч реагентов в растворе. Время жизни клеточной пары. Эффект клетки. Константа скорости диффузионно-контролируемой реакции ионов.

Теория переходного состояния для реакций в жидкости. Влияние ионной силы раствора на константу скорости бимолекулярной реакции с участием ионов. Сольватация. Борновская модель сольватации. Влияние сольватации на константу скорости бимолекулярной реакции с участием ионов.

Реакции переноса электрона в растворах. Теория Маркуса. Энергия реорганизации среды. Константа скорости.

8. Цепные реакции

Неразветвленные цепные реакции. Кинетика установления квазистационарного режима протекания неразветвленной цепной реакции. Скорость цепной реакции. Средняя длина цепи. Примеры цепных реакций: реакция хлорирования водорода, разложение озона в атмосфере с участием фреонов.

Кинетика гибели радикалов на поверхности. Константа скорости гибели радикалов на поверхности в диффузионном и кинетическом пределах.

Разветвленные цепные реакции. Кинетика протекания разветвленной цепной реакции. Предельные явления. Реакция окисления водорода. Первый и второй пределы воспламенения. Полуостров воспламенения. Механизмы разветвления цепей. Энергетическое разветвление цепей.

9. Фотохимические реакции

Основные и возбужденные электронные состояния молекул. Поглощение света молекулами. Закон Бугера-Ламберта-Бера. Квантовый выход. Константа скорости фотовозбуждения. Принцип Франка-Кондона. Квантовомеханический анализ вероятности переходов между электронно-колебательными состояниями молекул под действием излучения. Фактор Франка-Кондона.

Основные фотофизические и фотохимические процессы в сложных молекулах. Диаграмма Яблонского. Влияние кинетических параметров элементарных фотоинициируемых процессов на интегральные характеристики фотохимических реакций.

Неадиабатические переходы. Формула Ландау-Зинера. Предиссоциация.

10. Химическая индукция и катализ

Химическая индукция. Сопряженные реакции. Фактор индукции.

Химический катализ. Снижение энергии активации как основной фактор каталитического ускорения реакций.

Колебательные реакции. Механизм Лотки-Вольтерра.

Ферментативный катализ. Уравнение Михаэлиса-Ментен. Константа Михаэлиса.

Гетерогенный катализ и реакции на поверхности раздела газ-твердое тело. Физическая и химическая адсорбция. Изотерма адсорбции Лэнгмюра. Механизм Лэнгмюра-Хиншельвуда для катализа бимолекулярной реакции поверхностью.

Рекомендуемая литература

1. Красноперов Л.Н., Химическая кинетика. Учебное пособие. Новосибирск, 1988.
2. Бакланов А.В., Химическая кинетика. Учебное пособие. Новосибирск, 2009.
3. Докторов А.Б., Иванов К.Л., Основы теории элементарных реакций. Учебное пособие. Новосибирск, 2017.
4. Кондратьев В.Н., Никитин Е.Е., Кинетика и механизм газофазных реакций. М.: Наука, 1974.
5. Никитин Е.Е., Теория элементарных атомно-молекулярных процессов в газах. М.: Химия, 1970.
6. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М., Квантовая механика. Нерелятивистская теория. М.: Физматлит, 2004.
7. Эйринг Г., Лин С.Г., Лин С.М., Основы химической кинетики. М.: Мир, 1983.
8. Levine R.D., Molecular Reaction Dynamics, Cambridge, University Press, 2005.
9. Робинсон П., Холбрук К., Мономолекулярные реакции. М.: Мир, 1975.

Строение вещества

1. Электронная структура атомов и молекул

Атомные термы. Классификация атомных термов. Термы многоэлектронных атомов в приближениях $[L, S]$ и $[j, j]$ связей, правила Хунда. Правила отбора для электронных переходов. Периодическая система химических элементов и принцип построения.

Атомы во внешних полях. Эффекты Зеемана и Пашена-Бака. Эффект Штарка. Продольное и поперечное наблюдение излучения.

Двухатомные молекулы. Приближение Борна-Оппенгеймера. Потенциальные кривые. Непрерывные точечные группы симметрии $C_{\infty v}$ и $D_{\infty h}$. Классификация термов двухатомных молекул. Метод валентных связей и метод молекулярных орбиталей для двухатомных молекул. Правила Вигнера-Витмера.

Многоатомные молекулы. Электронная структура многоатомных молекул. Симметрия многоатомных молекул: конечные точечные группы симметрии и их представления. Построение таблиц характеров групп.

Метод молекулярных орбиталей для многоатомных молекул. Приближение Хюккеля. Циклические системы, альтернантные системы.

Использование представлений симметрии при рассмотрении реакционной способности, правила Вудворда – Хоффмана для синхронных реакций.

Комплексные соединения. Теория кристаллического поля. Теория поля лигандов.

2. Оптическая спектроскопия

Электронная спектроскопия. Колебательная структура электронных переходов. Принцип Франка-Кондона. Диаграммы Яблонского. Запрещенные переходы. Заимствование интенсивности при учете малых взаимодействий.

Виды люминесценции: природа и условия наблюдения. Поляризация люминесценции и ее тушение. Контактный и дистанционный механизм тушения. Теория диффузионного тушения. Концентрационное тушение и миграция энергии. Теория резонансной миграции Фёрстера.

Колебательная спектроскопия. Групповая систематика колебаний, правила отбора. Теория интенсивности в ИК и КР. Теория формы спектральных линий.

Электрон-колебательные взаимодействия. Эффекты Яна-Теллера и Реннера-Теллера.

Вращательная спектроскопия. Вращательные спектры и структура молекул. Систематика вращательных состояний двухатомных молекул по отношению к инверсии всех частиц. Правила отбора для вращательных, колебательных и электрон-колебательно-вращательных переходов. Диаграммы Фортра. Систематика вращательных состояний многоатомных молекул.

3. Магниторезонансная спектроскопия

Базовые понятия МР спектроскопии. Магнитные моменты электронов и ядер. Уровни энергии спина в магнитном поле. Условия магнитного резонанса. Макроскопическая намагниченность. Кинетические уравнения для населенностей в двухуровневой системе. Время спин-решеточной релаксации. Насыщение резонанса.

Основные методы спектроскопии ЭПР и ЯМР. ЭПР в жидкости. Контактное взаимодействие. Уровни энергии радикала с одним ядром, правила отбора, спектр ЭПР. Спектр ЭПР для нескольких ядер. Точное решение спин-гамильтониана для атома водорода (формулы Брейта-Раби).

ЯМР в жидкости. Химический сдвиг и спин-спиновое взаимодействие. Система A_nX_m . Отсутствие спин-спинового расщепления в спектре для эквивалентных спинов. Основные правила построения и расшифровки спектров ЯМР. Система АВ: уровни энергии, интенсивности и частоты переходов.

ЯМР в твердых телах. Магнитное диполь-дипольное взаимодействие ядер. Уровни энергии и спектр ЯМР системы двух неэквивалентных спинов. Форма спектра в полиориентированной системе. Вращение образца под магическим углом.

Релаксационные процессы в магниторезонансной спектроскопии

Уравнения Блоха. Движение макроскопического магнитного момента, Ларморова прецессия. Классическое описание резонанса, поглощаемая мощность. Лоренцева форма линии. Насыщение.

Форма линии и молекулярное движение. Эффекты обмена в спектрах магнитного резонанса. Модифицированные уравнения Блоха. Медленный и быстрый обмены.

Свободная индукция и спиновое эхо. Угол поворота и условие полного возбуждения спектра. Первичное и стимулированное эхо. Метод Карра-Парселла-Мейбум-Гилла. Измерение T1. Спиновое эхо в ЯМР для системы AX. Импульсная Фурье-спектроскопия.

Рекомендуемая литература

1. Бажин Н. М., Салихов К. М. Атом. Новосибирск, НГУ, 1986.
2. Плюснин В. Ф., Бажин Н. М. Двухатомные молекулы. Новосибирск, НГУ, 1986.
3. Фларри Р. Группы симметрии. Теория и химические приложения. М.: Мир, 1983.
4. Плюснин В. Ф., Бажин Н. М. Электронная спектроскопия координационных соединений. Новосибирск, НГУ, 1986.
5. Ливер Э., Электронная спектроскопия неорганических соединений. М.: Мир, 1967.
6. Struve W.S., Fundamentals of Molecular Spectroscopy. Wiley, New York, 1989.
7. Ландау Л.Д., Лившиц Е.М., Квантовая механика. М.: Наука, 1989.
8. Герцберг Г., Электронные спектры и строение многоатомных молекул. М.: Мир, 1969.
9. Ельяшевич М.А. Атомная и молекулярная спектроскопия. Молекулярная спектроскопия. М: Либроком, 2012.
10. Лакович Д. Основы флуоресцентной спектроскопии. М.: Мир, 1986.
11. Медведев Э.С., Ошеров В.И., Теория безызлучательных переходов в многоатомных молекулах. М.: Наука, 1983.
12. Вудворд Р., Гоффман Р. Сохранение орбитальной симметрии. М.: Мир, 1971.
13. Дзюба С.А. Основы магнитного резонанса. Новосибирск, НГУ, 2010.
14. Керрингтон А., Мак-Лачлан Э. Магнитный резонанс и его применение в химии. М.: Мир, 1970.
15. Бакс Э. Двумерный ядерный магнитный резонанс в жидкости. Новосибирск: Наука, 1989.
16. Эрнст Р., Боденхаузен Д., Вокаун А. ЯМР в одном и двух измерениях. М.: Мир, 1990.

Химия и физика горения

1. Теория процессов горения. Уравнения теплопроводности и диффузии в химически реагирующей среде. Теория и критерий теплового взрыва. Цепной взрыв. Пределы цепного взрыва. Воспламенение и зажигание. Зажигание накаливаемой стенкой. Зажигание искрой. Очаговое воспламенение и минимальная энергия зажигания. Теория и закономерности стационарного горения газовой смеси. Нормальная скорость распространения пламени. Пределы распространения пламени, предельный диаметр и предельная концентрация компонентов смеси. Диффузионно-тепловая неустойчивость пламени. Представление о турбулентном горении. Холодные пламена. Горение неперемешанных газов.

2. Горение твердых и жидких веществ в окислительной атмосфере. Зажигание и горение частиц и капель горючего в окислительной среде. Горение летучих и нелетучих взрывчатых веществ, порохов, смесей горючего с окислителем. Физика нестационарного горения.

3. Горение жидких взрывчатых веществ. Горение пористых зарядов взрывчатых веществ и порохов. Фильтрационное горение. Условия перехода послойного горения на конвективный режим и во взрыв.

4. Ударные волны и детонация. Система уравнений газовой динамики для одномерных движений в координатах Лагранжа и Эйлера. Характеристики,

инварианты Римана. Понятие простой волны. Ударные волны. Уравнения сохранения массы, импульса и энергии на фронте ударной волны. Уравнения состояния газа и конденсированных сред. Ударная адиабата, изоэнтропы, их взаимное расположение. Ударные волны в реагирующих и релаксирующих средах. Взаимодействие волн — распады разрывов, затухание ударных волн.

5. Современная теория детонации. Правило отбора скорости стационарной детонации. Структура детонационной волны. Устойчивость детонационных волн. Пределы детонации. Пределы возбуждения детонации. Принцип Харитона. Особенности механизма энергосвободения в гомогенных и гетерогенных конденсированных веществах. Методы измерения основных параметров детонации. Современные методы решения задач физики горения и взрыва.

Рекомендуемая литература

1. Термическое разложение и горение взрывчатых веществ и порохов / Г.Б. Манелис, Г.М. Назин, Ю.И. Рубцов, В.А. Струнин. М.: Наука, 1996.
2. Математическая теория горения и взрыва / Я.Б. Зельдович, Г.И. Баренблатт, В.Б. Либрович, Г.М. Махвиладзе. М.: Наука, 1980.
3. Переход горения конденсированных систем и взрыв / А.Ф. Беляев, В.К. Боболев и др. М.: Наука, 1973.
4. Бахман Н.Н., Беляев А.Ф. Горение гетерогенных конденсированных систем. М.: Наука, 1967.
5. Новожилов Б.Н. Нестационарное горение твердых ракетных топлив. М.: Наука, 1973.
6. Зельдович Я.Б., Райзер Ю.П. Физика ударных волн и высокотемпературных гидродинамических явлений. М.: Наука, 1966.
7. Ударно-волновые явления в конденсированных средах / Г.И. Канель, С.В. Разоренов, А.В. Уткин, В.Е. Фортов. М.: Янус-К, 1996.