

редакция 2007 года

01.04.17

Химическая физика, горение и взрыв,
физика экстремальных состояний вещества

(технические, физико-математические и химические науки)

В основу настоящей программы положены следующие дисциплины:

- строение вещества
- основы молекулярной фотоники
- динамика атомов и молекул
- основы химической кинетики
- основы синергетики
- химическая физика горения и взрыва.

Программа разработана экспертным советом Высшей аттестационной комиссии по химии (по неорганической химии) и физике при участии Института химической физики им. Н. Н. Семенова РАН, Института проблем химической физики РАН и Института кинетики и катализа СО РАН.

1. Строение вещества

Основы квантовой теории многоэлектронных систем. Адиабатическое приближение Борна-Оппенгеймера. Свойства симметрии многоэлектронной волновой функции. Основное и возбужденное состояния атома гелия. Многоэлектронные атомы и периодическая система элементов. Операторы момента импульса. Уровни энергии. Основные принципы теории валентности.

Электронное строение молекул. Метод молекулярных орбиталей и его применение к двухатомным молекулам. Молекулярный ион водорода и молекула водорода. Молекулярные орбитали гомоядерных двухатомных молекул. Гетероядерные двухатомные молекулы. Правило пересечения потенциальных кривых. Понятие о методе самосогласованного поля. Гибридизация атомных волновых функций. Метод молекулярных орбиталей в приближении Хюккеля применительно к молекулам с сопряженными связями.

Электронное строение координационных соединений. Межмолекулярное взаимодействие. Теория кристаллического поля. Комплексы со слабой и сильной связью. Спин-орбитальное взаимодействие. Применение метода молекулярных орбиталей к координационным соединениям. Эффект Яна-Теллера. Силы Ван-дер-Ваальса. Донорно-акцепторные комплексы. Водородная связь.

Строение и свойства твердого тела. Природа сил взаимодействия в кристаллах. Колебания и волны в одномерной решетке. Колебания атомов трехмерной кристаллической решетки. Нормальные колебания. Электрон в периодическом поле. Приближение слабо и сильно связанных электронов. Зоны Бриллюэна. Структура энергетических зон. Локализованные состояния электронов в кристалле.

Химическая радиоспектроскопия. Условия возникновения ЯМР и ЭПР. Времена релаксации и форма резонансной линии. Гамильтониан магнитных взаимодействий. Химический сдвиг и спин-спиновое взаимодействие в ЯМР. Сверхтонкая структура спектров ЭПР. Интерпретация тензоров сверхтонкого взаимодействия и g-тензора. Возможности методов магнитного резонанса для исследования скоростей молекулярных и химических процессов.

2. Основы молекулярной фотоники

Электронная структура молекул. Возбужденные состояния. Поглощение и испускание света. Спектры поглощения и люминесценции. Флуоресценция и фосфоресценция. Теория и методы расчета электронно-колебательных спектров многоатомных молекул. Приближения Франка-Кондона и Герцберга-Теллера. Потенциальные поверхности электронно-возбужденных состояний. Переходы между состояниями. Матричные элементы переходов. Релаксация. Взаимодействия в возбужденных состояниях, комплексы с переносом заряда, эксимеры и эксиплексы. Безызлучательные электронные переходы. Неадиабатическое взаимодействие. Перенос заряда. Перенос энергии электронного возбуждения. Индуктивно-резонансный механизм. Теория Ферстера-Декстера. Миграция возбуждения по донорам.

Законы фотохимии. Классификация фотохимических реакций. Фотодиссоциация. Фотоприсоединение. Фотозамещение и фотоперегруппировка. Фотохимические окислительно-восстановительные реакции. Фотохимическая кинетика.

Основные принципы конструирования избирательных супрамолекулярных систем. Фотоуправляемое комплексообразование. Фотоини-

цированные структурные и фазовые превращения. Кинетика тушения флуоресценции в микроэмульсиях. Методы оптической (в том числе нелинейной) спектроскопии: адсорбционные, флуоресцентные, поляризационные, комбинационного рассеяния. Место фотохимии в области развития современных технологий и средств техники.

3. Динамика атомов и молекул

Химическая термодинамика и равновесие. Равновесное распределение молекул идеального газа. Распределение Максвелла и распределение Больцмана. Распределение Бозе и Ферми. Статистика Гиббса. Термодинамические свойства идеальных газов. Флуктуации. Равновесие фаз. Слабые растворы. Химические равновесия. Поверхностные явления.

Элементарные атомно-молекулярные процессы. Упругие столкновения атомов. Полное и дифференциальное сечения рассеяния. Неупругие столкновения. Вероятности переходов, сечения и константы скорости прямых и обратных процессов. Поверхность потенциальной энергии для системы 3-х атомов. Метод переходного состояния. Неадиабатические процессы.

Мономолекулярные реакции. Механизм активации молекул. Сильные столкновения и ступенчатое возбуждение. Статистическая модель мономолекулярных реакций.

Термический распад двухатомных молекул. Бимолекулярные реакции, идущие через образование промежуточного комплекса. Прямые бимолекулярные реакции: рикошетный механизм, механизм срыва, механизм прямого выбивания. Распределение энергии в бимолекулярных реакциях.

Обмен энергии при молекулярных столкновениях. Превращение поступательной, вращательной и колебательной энергий при столкновениях. Релаксация по поступательным, вращательным и колебательным степеням свободы. Кинетические уравнения для заселенностей уровней энергии (в том числе при наличии химических реакций).

Взаимодействие электронов с атомами и молекулами. Возбуждение атомов и молекул электронным ударом. Ионизация атомов и молекул электронным ударом. Фотоионизация. Рекомбинация электронов и атомов.

4. Основы химической кинетики

Механизм и скорость химической реакции. Закон действующих масс. Порядок реакции. Константа скорости. Закон Аррениуса. Кинетика сложных реакций. Обратимые, последовательные параллельные процессы. Прямая и обратная кинетическая задача. Метод квазистационарных концентраций. Лимитирующая стадия сложного химического процесса. Кинетика химических реакций в открытых системах. Стационарные режимы.

Химические реакции в жидкой фазе. Роль среды в элементарном акте химической реакции. Влияние диффузии на скорость реакции. Клеточный эффект. Влияние диэлектрической постоянной и ионной силы на скорости химических реакций в растворах. Солевой эффект. Влияние давления на скорость реакции. Объем активации. Соотношения «структура — реакционная способность». Уравнения Гаммета и Тафта. Влияние магнитного поля на скорость химической реакции.

Индукцированные и гомогенно-каталитические реакции. Сопряженные реакции. Фотохимические и радиационно-химические реакции.

Механизм гомогенного катализа. Кинетика гомогенно-каталитических реакций. Кисотно-основной катализ. Зависимость скорости химической реакции от функции кислотности Гаммета. Ферментативный катализ. Уравнение Михаэлиса-Ментен. Катализ комплексами и ионами металлов переменной валентности. Автокатализ.

Гетерогенный катализ. Равновесие и кинетика адсорбции на однородных и неоднородных поверхностях. Изотерма адсорбции Лэнгмюра. Хемосорбция. Моно- и полимолекулярные слои адсорбатов на поверхности. Ингибирование и конкуренция реакций на поверхности. Механизмы гетерогенного катализа. Уравнения Лэнгмюра-Хиншельвуда и Ридила.

5. Основы синергетики

Проблема порядка и беспорядка в структуре материи. Динамика и информация. Проблема необратимости. Динамический хаос. Диссипативные динамические системы.

Параметр порядка в критических явлениях и фазовых переходах. Теория фазовых переходов 1-го и 2-го рода. Теория Ландау. Флуктуационная теория фазовых переходов. Гипотеза подобия. Скейлинговая теория критических показателей.

Неравновесные фазовые переходы. Вынужденный порядок в открытых физических системах. Принцип Пригожина-Гленсдорфа. Самоорганизация. Пространственные и временные диссипативные структуры. Генерация когерентного излучения в лазере как пример неравновесного фазового перехода.

Пространственно-временные диссипативные структуры в химии. Реакция Белоусова-Жаботинского.

6. Химическая физика горения и взрыва

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.

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.

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

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.

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

Основная литература

1. Дж. Маррсл, С. Кетти, Дж. Теддер. Теория валентности
2. Г. Герцберг. Спектры и строение простых свободных радикалов
3. Ф. А. Баум, Л. П. Орленко, К. П. Станюкович, В. П. Челышев, Б. И. Шехтер. Физика взрыва
4. Н. М. Эмануэль, Д. Г. Кнорре. Курс химической кинетики
5. Д. А. Франк-Каменецкий. Диффузия и теплопередача в химической кинетике
6. Е. Т. Денисов, О. М. Саркисов, Г. И. Лихтенштейн. Химическая кинетика
7. А. Л. Бучаченко, Р. З. Сагдеев, К. М. Салихов. Магнитные и спино-вые эффекты в химических реакциях
8. Г. Б. Манелис, Г. М. Назин, Ю. И. Рубцов, В. А. Струнин. Термическое разложение и горение взрывчатых веществ и порохов
9. Я. Б. Зельдович, Г. И. Баренблатт, В. Б. Либрович, Г. М. Махвиладзе. Математическая теория горения и взрыва
10. А. Ф. Беляев, В. К. Боболев и др. Переход горения конденсированных систем во взрыв
11. Н. Н. Бахман, А. Ф. Беляев. Горение гетерогенных конденсированных систем
12. Б. Н. Новожилов. Нестационарное горение твердых ракетных топлив
13. Я. Б. Зельдович, Ю. П. Райзер. Физика ударных волн и высокотемпературных гидродинамических явлений

14. Г. И. Канель, С. В. Разоренов, А. В. Уткин, В. Е. Фортов. Ударно-волновые явления в конденсированных средах

Дополнительная литература

1. Н. Керрингтон, Э. Мак-Лечлан. Магнитный резонанс и его применение в химии
2. А. С. Башкин, В. И. Игошин, А. Н. Ораевский, В. А. Щеглов. Химические лазеры
3. К. И. Замараев, Ю. Н. Молин, К. М. Салихов. Спиновой обмен. Теория и физико-химические приложения
4. В. Н. Виллюнов. Теория зажигания конденсированных веществ
5. Б. Льюис, Г. Эльбе. Горение, пламя и взрывы в газах
6. П. Ф. Похил. В. М. Мальцев. В. М. Зайцев. Методы исследования процессов горения и детонации
7. В. Н. Кондратьев, Е. Е. Никитин. Кинетика и механизм газофазных реакций
8. Р. Курант, Н. Фридрикс. Сверхзвуковые течения и ударные волны
9. Н. Н. Семенов. О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности
10. Я. Б. Зельдович, А. С. Компанеев. Теория детонации
11. К. И. Щелкин, Я. К. Трошин. Газодинамика горения