

**Федеральное государственное автономное образовательное учреждение  
высшего профессионального образования  
«Сибирский федеральный университет»**

УТВЕРЖДАЮ:  
Проректор по учебной работе  
д-р пед. наук, профессор



**ПРОГРАММА**  
кандидатского экзамена  
по специальности 01.04.17 – Химическая физика, горение и взрыв, физика  
экстремальных состояний веществ

## ПРОГРАММА-МИНИМУМ

### кандидатского экзамена по специальности

### 01.04.17 " Химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества" по химическим, физико-математическим и техническим наукам

#### Введение

В основу настоящей программы положены следующие дисциплины: строение веществ, основы молекулярной фотоники, динамика атомов и молекул, основы химической кинетики, основы синергетики, химическая физика горения и взрыва.

Программа разработана экспертным советом Высшей аттестационной комиссии Министерства образования Российской Федерации 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. Фотоиницированные 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 трех 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.

Индукированные и гомогенно-каталитические реакции. Сопряженные реакции. Фотохимические и радиационно-химические реакции. Механизм гомогенного катализа. Кинетика гомогенно-каталитических реакций. Кислотно-основный 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 первого и второго 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. Физика взрыва : В 2 т. под ред. Л.П.Орленко - 3-е изд., доп. и перераб. - М. : Физматлит, 2002.
2. Маррсл Дж., Кетти С., Теддер Дж. Теория валентности. М.: Мир, 1968.
3. Герцберг Г. Спектры и строение простых свободных радикалов. М.: Л., Физматгиз, 1962.
4. Физика взрыва / Ф.А. Баум, Л.П. Орленко, К.П. Станюкович и др. М.: Наука, 1975.
5. Эмануэль Н.М., Кнорре Д.Г. Курс химической кинетики. М.: Высш. школа, 1974.
6. Франк-Каменецкий Д.А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М.: Наука, 1987.
7. Денисов Е.Т., Саркисов О.М., Лихтенштейн Г.И. Химическая кинетика. М.: Химия, 2000.
8. Бучаченко А.Л., Сагдеев Р.З., Салихов К.М. Магнитные и спиновые эффекты в химических реакциях. Новосибирск: Наука, 1978.
9. Термическое разложение и горение взрывчатых веществ и порохов / Г.Б. Манелис, Г.М. Назин, Ю.И. Рубцов, В.А. Струнин. М.: Наука, 1996.
10. Математическая теория горения и взрыва / Я.Б. Зельдович, Г.И. Баренблатт, В.Б. Либрович, Г.М. Махвиладзе. М.: Наука, 1980.
11. Переход горения конденсированных систем и взрыв / А.Ф. Беляев, В.К. Боболев и др. М.: Наука, 1973.
12. Бахман Н.Н., Беляев А.Ф. Горение гетерогенных конденсированных систем. М.: Наука, 1967.
13. Новожилов Б.Н. Нестационарное горение твердых ракетных топлив. М.: Наука, 1973.
14. Зельдович Я.Б., Райзер Ю.П. Физика ударных волн и высокотемпературных гидродинамических явлений. М.: Наука, 1966.
15. Ударно-волновые явления в конденсированных средах / Г.И. Канель, С.В. Разоренов, А.В. Уткин, В.Е. Фортов. М.: Янус-К, 1996.

### **Дополнительная литература**

1. Мержанов А.Г., Мукасян А.С. Твердопламенное горение. М.: ТОРУС ПРЕСС, 2007.

2. Амосов А.П., Боровинская И.П., Мержанов А.Г. Порошковая технология самораспространяющегося высокотемпературного синтеза материалов. М.: Машиностроение-1, 2007.
3. Даниленко В.В. Взрыв: физика, техника, технология. М.: Энергоатомиздат, 2010.
4. Старостин В.В. Материалы и методы нанотехнологии. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2008.
5. Гусев А.И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2007.
6. Сергеев Г.Б. Нанохимия. М.: КДЦ, 2006.
7. Керрингтон Н., Мак-Лечлан Э. Магнитный резонанс и его применение в химии. М.: Мир, 1970.
8. Химические лазеры / А.С. Башкин, В.И. Игошин, А.Н. Ораевский, В.А. Щеглов. М.: Наука, 1982.
9. Замараев К.И., Молин Ю.Н., Салихов К.М. Спиновой обмен. Теория и физико-химические приложения. Новосибирск, 1977.
10. Вилунов В.Н. Теория зажигания конденсированных веществ. М.: Наука, 1984.
11. Льюис Б., Эльбе Г. Горение, пламя и взрывы в газах. М.: Мир, 1968.
12. Похил П.Ф., Мальцев В.М., Зайцев В.М. Методы исследования процессов горения и детонации. М.: Наука, 1969
13. Кондратьев В.Н., Никитин Е.Е. Кинетика и механизм газофазных реакций. М.: Наука, 1974.
14. Курант Р., Фридрикс Н. Сверхзвуковые течения и ударные волны. М.: Изд-во иностр. лит., 1950.
15. Семенов Н.Н. О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности. М.: Изд-во АН СССР, 1958.
16. Зельдович Я.Б., Компанец А.С. Теория детонации. М.: ГТТИ, 1955.
17. Щелкин К.И., Трошин Я.К. Газодинамика горения. М.: Изд-во АН СССР, 1963.