

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова»
Химический факультет

УТВЕРЖДАЮ

Декан химического факультета,
Чл.-корр. РАН, профессор



/ Калмыков С.Н. /

«25» февраля 2022 г.

ПРОГРАММА-МИНИМУМ

кандидатского экзамена по специальности

1.4.4 Физическая химия

Шифр и наименование области науки: 1.4. Химические науки

Наименование отраслей науки, по которым присуждаются ученые степени: физико-математические

Рабочая программа рассмотрена и одобрена
Учебно-методической комиссией факультета
(протокол №9 от 09.02.2022 г.)

Москва 2022

Описание программы:

Настоящая программа охватывает важнейшие разделы физической химии: учение о строении вещества, химическая термодинамика, теория поверхностных явлений, учение об электрохимических процессах, теория кинетики химических реакций и учение о катализе.

I. Основные разделы и вопросы к экзамену¹:

I. Квантовая химия молекул и строение вещества

1. Общие принципы квантово-механического описания молекулярных систем. Стационарное уравнение Шрёдингера для свободной молекулы. Электронное волновое уравнение. Описание электронно-ядерных состояний в адиабатическом приближении.

2. Решение электронного уравнения для молекулярных систем. Приближение независимых частиц. Одноэлектронное приближение и пределы его применимости. Энергия электронной корреляции и методы её учёта

3. Условия применимости адиабатического приближения при решении ядерной задачи. Выход за рамки адиабатического приближения. Классификация излучательных и безызлучательных процессов дезактивации электронно-возбужденных состояний. Флуоресценция, фосфоресценция, замедленная флуоресценция и ее виды.

4. Спиновые состояния многоэлектронных систем. Связь спина и перестановочной симметрии волновых функций. Спин-орбитальное, спин-спиновое и сверхтонкое взаимодействия.

5. Особенности квантовохимического описания возбужденных электронных состояний. Основные представления о методах расчета электронно-возбужденных состояний.

6. Симметрия в молекулярных задачах. Точечная и перестановочная симметрия волновых функций. Классификация состояний атомов и молекул. Кратность вырождения. Симметрия и взаимодействие различных типов движений в молекуле. Симметрия состояний и правила отбора для переходов между ними.

7. Основные процессы, протекающие при взаимодействии молекул с электромагнитным излучением: поглощение, самопроизвольное и вынужденное испускание, комбинационное рассеяние излучения. Оценка вероятности процессов и правила отбора при переходах между различными квантовыми состояниями молекул.

8. Электронные состояния молекул и электронные спектры поглощения. Фото- и рентгеноэлектронная спектроскопия.

9. Колебательно-вращательные состояния молекул и инфракрасная спектроскопия поглощения и комбинационного рассеяния.

10. Спиновые состояния электронной подсистемы и ядер молекулы и магнитно-резонансная спектроскопия; применение методов ЯМР и ЭПР для изучения электронно-ядерного строения молекул и радикалов.

¹ Курсовом выделены вопросы, отражающие специфику отдельных направлений, которые являются обязательными для включения в ФОС для аспирантов, выполняющих диссертационные исследования в данной области физической химии. Остальные вопросы являются общими для всех сдающих экзамен кандидатского минимума.

11. Экспериментальные методы определения электронного строения веществ. Оценки энергии уровней граничных молекулярных орбиталей, ширины зазора НВМО-ВЗМО для свободных молекул и взаимодействующих с окружением молекул.

12. *In situ* ЭПР и УФ-видимая спектроскопия электрохимия как метод исследования локального строения ион-радикальных частиц и верификации возможных механизмов химических превращений.

13. Контроль связности сопряженных π -систем в поликонденсированных карбоциклах и углеродных каркасах как метод настройки электронных характеристик материалов на их основе. Принципы функционирования тонкопленочных оптоэлектронных устройств на органической основе: ключевые физические и химические процессы, проходящие в работающем устройстве, характерные времена жизни участников этих процессов и энергетические диаграммы устройств.

14. Методы определения молекулярного строения соединений с помощью спектроскопии ЯМР. Особенности структурной идентификации. Применение методов ИК спектроскопии и спектроскопии поглощения в УФ и видимом диапазонах.

15. Методы спектроскопии поглощения и флуоресценции. Спектроскопия возбуждения флуоресценции. Многофотонная спектроскопия. Электронная спектроскопия со сверхбыстрым временным разрешением. Двумерная электронная спектроскопия. Спектроскопия КР электроновозбужденных состояний.

16. Полуклассическое описание взаимодействия излучения с веществом. Вклады в интенсивности излучательных переходов, силы переходов. Золотое правило Ферми. Правила отбора. Вибронные переходы. Резонансная и нерезонансная спектроскопия КР. Модель Эйнштейна для невынужденного испускания.

17. Механизмы релаксации электроновозбужденных состояний. Излучательные переходы, безызлучательные процессы, внутренняя и интеркомбинационная конверсия, их характеристические времена. Неадиабатическое и спин-орбитальное взаимодействие. Правило Каши-Вавилова. Правило Эль-Сайеда.

18. Методы квантовой химии для расчета электроновозбужденных состояний. Одно- и многореференсные подходы, области их применимости. Учет нестационарной и динамической электронной корреляции.

19. Нелинейные процессы взаимодействия электромагнитных полей с молекулами. Вероятности переходов и правила отбора при двухфотонных переходах между различными электронными состояниями молекул.

20. Электронно-колебательные взаимодействия в молекулах. Вибронный гамильтониан. Неадиабатические переходы в молекулах. Вероятность и константа скорости. Золотое правило Ферми для безызлучательных переходов.

21. Электронно-колебательные переходы в молекулах под действием внешних полей. Форма спектральной полосы и простые модели вибранных спектров. Моменты спектральной функции.

22. Особенности квантовохимического описания электронно-возбужденных состояний молекулярных систем и методы их расчета.

23. Неадиабатическая динамика молекулярных систем. Теоретические подходы для описания ядерной и электронной динамики при фотовозбуждении. Роль конических пересечений и расчет средних времен жизни электронно-возбужденных состояний и квантового выхода фотохимических реакций.

24. Представление о современных экспериментальных методах исследования динамики молекулярных систем с помощью фемтосекундной спектроскопии. Когерентные состояния и волновые пакеты.

25. Методы теоретического анализа электронной плотности. Квантово-топологическая теория атомов в молекулах. Натуральные связевые орбитали. Дескрипторы электронной плотности.

26. Методы изучения молекулярных систем. Методы эффективного обхода конформационного пространства. Метадинамика. Метод зонтичной выборки. Направленная молекулярная динамика.

27. Методы поиска стационарных точек на энергетической поверхности. Методы обхода конформационного пространства.

28. Методы описания молекулярных систем. Метод молекулярной механики. Силовые поля, их устройство и классификация. Крупнозернистые силовые поля.

29. Расчёты в конденсированной фазе. Гибридные методы молекулярного моделирования. Методы описания растворителя.

30. Источники излучения в химии высоких энергий. Актинометрия света и дозиметрия ионизирующих излучений (физические и химические методы). Важнейшие типы химических дозиметров и актинометров.

31. Экспериментальные методы исследования процессов химии высоких энергий. Импульсный фотолиз и импульсный радиоллиз. Низкотемпературная стабилизация и матричная изоляция. Метод акцептора. Метод спиновых ловушек.

32. Общие принципы радиационной химии молекулярных систем. Экспериментальные и расчетные подходы к прогнозированию селективности радиационно-химических процессов.

33. Радиационная химия углеводородов. Общие принципы и их иллюстрация для различных типов углеводородов (алканы, алкены, ароматические соединения). Роль геометрического строения и конформационных факторов.

34. Радиационная химия функциональных органических соединений (с конкретными примерами). Связь между электронной структурой и механизмом радиационно-химических превращений. Особенности радиационно-химических превращений бифункциональных и полифункциональных соединений.

35. Радиационная химия и фотохимия макромолекул. Миграция энергии, роль дефектов. Сшивание и деструкция макромолекул при облучении, модели и методы определения. Радиационная стойкость и радиационная чувствительность полимеров.

36. *Прикладные аспекты химии высоких энергий. Общие принципы и оценка энергетической эффективности. Радиационное модифицирование материалов. Физико-химические принципы радиационно-химических нанотехнологий (трековые технологии, получение нанокompозитов, нанолитография).*

II. Химическая термодинамика

1. Основные понятия и законы термодинамики, их использование при решении задач химии.
2. Характеристические функции. Естественные переменные. Фундаментальные уравнения Гиббса. Уравнения Гиббса – Гельмгольца. Энергии Гиббса и Гельмгольца в роли термодинамических потенциалов.
3. Общие и частные условия равновесия. Критерии самопроизвольного протекания процессов. Общие представления теории устойчивости термодинамических систем.
4. Использование общих и частных условий фазового равновесия для расчета фазовой диаграммы одно- и двухкомпонентной системы. Фазовые переходы.
5. Химический потенциал компонента для различных типов растворов (идеальных, реальных, газовых и конденсированных). Термодинамическая активность компонентов. Способы экспериментального определения относительного химического потенциала реального конденсированного раствора.
6. Термодинамические модели реальных растворов (общие представления). Основные требования к термодинамическим моделям. Симметричная и асимметричная система сравнения в термодинамике растворов.
7. Особенности термодинамического описания растворов электролитов. Представление о теоретических моделях растворов электролитов. Основные положения и результаты теории Дебая – Хюккеля.
8. Парциальные молярные свойства многокомпонентной системы, их связь с интегральными свойствами. Функции смешения и избыточные величины. Потенциалы межмолекулярного взаимодействия и конфигурационный интеграл для реального газа.
9. Частные условия химических равновесий. Химическая переменная. Константа равновесия, ее зависимость от термодинамических переменных. Расчет для газофазных реакций с использованием термодинамических справочных данных и методами статистической термодинамики. Влияние растворителя на выход целевого продукта.
10. Поверхность раздела фаз. Адсорбция, общие понятия. Структура поверхности и пористость адсорбента. Мономолекулярная и полимолекулярная модели адсорбции. Типы изотерм адсорбции. Изостера адсорбции. Определение емкости монослоя и площади поверхности адсорбента. Адсорбция как избыточная величина в теории Гиббса.
11. Равновесие в поле внешних сил. Полные потенциалы. Условия электрохимического равновесия на границе раздела фаз и в электрохимической цепи. Термодинамика гальванического элемента.

12. *Функции статистического распределения. Ансамбли Гиббса и их типы. Средние значения и флуктуации термодинамических величин. Использование ансамблей для расчета термодинамических свойств статистико-термодинамическим способом.*
13. *Основные положения термодинамики неравновесных процессов.*
14. *Калориметрия растворения. Особенности термохимии реакций, протекающих в жидкой среде. Определение энтальпий растворения, разбавления, смешения и др. Использование данных по энтальпиям реакций растворения и разбавления в термохимических расчетах. Определение энтальпий образования веществ методом калориметрии растворения.*
15. *Методы определения теплот сгорания (бомбовая калориметрия, проточный метод). Определение энергий сгорания органических веществ, содержащих C, H, O, N, S, галогены, бор и др. элементы. Проблема полноты сгорания и методы анализа продуктов реакции. Приведение полученных экспериментальных данных к стандартным условиям. Вычисление стандартных энтальпий образования по энтальпиям сгорания.*
16. *Принцип метода адиабатической калориметрии. Механизмы теплообмена с окружающей средой. Определение истинной теплоемкости. Теплоемкость: изохорная, изобарная, при давлении насыщенного пара. Метод определения вводимого в калориметр тепла и температуры. Определение фазовых переходов и чистоты исследованного образца методом адиабатической калориметрии. Факторы, влияющие на точность определения теплоемкости; возможные источники ошибок.*
17. *Методы гетерогенных равновесий. Использование разных вариантов метода для определения термодинамических свойств фаз и условий их равновесия.*
18. *Эффузионный метод Кнудсена, возможности и ограничения. Основные принципы работы масс-спектрометра. Виды масс-анализаторов и различные методы ионизации, их возможности и ограничения. Тандемные методы. Качественный и количественный анализ методом тандемной хромато-масс-спектрометрии.*
19. *Методы термического анализа (ДСК, ДТА, ТГ) для определения термодинамических свойств стехиометрических фаз и фаз переменного состава.*
20. *Метод CALPHAD. Способы экстраполяции свойств систем малой компонентности на многокомпонентные.*
21. *Прямые и обратные задачи термодинамики. Линейное и выпуклое программирование, сопряжённые двойственные задачи, метод выпуклых оболочек.*
22. *Термодинамические модели бесконечно разбавленных растворов. Использование коэффициентов активности при бесконечном разведении при термодинамических расчетах.*
23. *Энергетическая шкала в химии. Основные понятия химии высоких энергий, физические величины и единицы их измерения. Термодинамические и кинетические аспекты химии высоких энергий.*

III. Кинетика химических реакций

1. Основной закон химической кинетики в случае простых (элементарных), сложных реакций и реакций на границе раздела фаз. Зависимость константы скорости от температуры. Реакции простых порядков: кинетическое уравнение, его анализ и особенности кинетических кривых.

2. Анализ сложных кинетических схем. Приближения и условия их применимости. Выделение кинетически независимых стадий. Использование экспериментальных кинетических данных для установления и подтверждения механизма реакции. Кинетическая эквивалентность механизмов, способы разделения кинетически эквивалентных моделей.

3. Применение методов химической кинетики для описания различных механизмов: цепные, колебательные, сопряженные, фотохимические реакции. Корреляционные соотношения в химической кинетике. Зависимость от природы растворителя, типа заместителя и др.

4. Макрокинетика и экспериментальные подходы в химической кинетике. Химические реакторы и их особенности. Сравнение эффективности проточных реакторов. Использование кинетического уравнения для изменения селективности процесса и выбора реактора.

5. Влияние диффузии на кинетику химических реакций. Внешняя диффузия. Внутренняя диффузия для гетерогенно-каталитических реакций. Зависимость наблюдаемой константы скорости от температуры. Способы перевода реакции в кинетическую область.

6. Термический и нетермические пути активации молекул. Обмен энергией при столкновениях молекул. Время релаксации в молекулярных системах.

7. Динамика молекулярных реакций. Общая теория активных столкновений, сечение и константа скорости химических реакций.

8. Статистические подходы для оценки констант скоростей химических реакций на основе рассмотрения свойств системы методами квантовой химии, теории строения молекул и статистической термодинамики. Поверхность потенциальной энергии и путь реакции. Квантовые эффекты.

9. Подходы для оценки констант скоростей химических реакций в растворах, влияние растворителя и заряда реагирующих частиц. Клеточный эффект и сольватация.

10. Методы исследования скоростей и механизмов химических реакций (динамика молекулярных систем, быстрые реакции, кинетический изотопный эффект).

11. Общие закономерности каталитических реакций. Влияние катализатора на термодинамические и кинетические характеристики реакции. Энергия активации каталитической реакции. Способы описания активности катализатора (УКА, TOF и др.). Типы катализа, их отличительные характеристики и особенности активации молекул.

12. Гомогенный катализ в газовой и жидкой фазе. Кинетические закономерности различных типов кислотно-основного катализа. Суперкислоты, твердые кислотные катализаторы и сравнение их действия с гомогенным механизмом. Примеры практически значимых гомогенно-каталитических реакций.

13. Гетерогенный катализ. Основные компоненты гетерогенного катализатора и их функции. Активность гетерогенного катализатора. Теории гетерогенного катализа, активация мо-

лекул на поверхности металлических и оксидных катализаторов. Явление структурной чувствительности гетерогенно-каталитических реакций, катализ в присутствии наночастиц.

14. Кинетика Ленгмюра-Хиншельвуда для описания скорости гетерогенно-каталитических реакций. Современные подходы к выявлению механизмов гетерогенно-каталитических реакций. Кинетическая модель Ленгмюра-Хиншельвуда-Хоугена-Уотсона.

15. *Определение каталитической активности: учет состава поверхности, количества активного компонента, сложности при сравнении результатов, полученных в различных реакторных системах.*

16. Макрокинетика гомогенных и гетерогенных химических реакций. Учет массообмена при определении кинетических характеристик и масштабировании реакторных установок.

17. Методы определения и описания дисперсности. Ограничения методов и подходы к определению среднего размера и распределения по размерам. Применение хемосорбции для исследования дисперсности.

18. Использование современных физико-химических методов для установления свойств поверхности твердых катализаторов? Особенности применения методов для наноразмерных объектов. Сравнение возможностей методик *ex situ*, *in situ* и *operando*.

19. Ионные жидкости: строение, свойства, применение. Зависимость степени диссоциации и удельной электропроводности в зависимости от разбавления, причины появления минимумов и максимумов.

20. Наноразмерные углеродные материалы (нанотрубки, малослойные графитовые фрагменты). Способы определения термофизических свойств и дефектности структуры.

21. Использование молекул-зондов для определения свойств поверхности твердых катализаторов

22. Особенности применения методов электронной микроскопии для исследования нанесенных катализаторов на основе наночастиц металлов.

23. Характерные времена элементарных процессов в химии высоких энергий. Критерии выделения физической, физико-химической и химической стадии. Роль релаксационных и диффузионных процессов.

24. Основные механизмы взаимодействия высокоэнергетических фотонов и заряженных частиц с веществом. Массовый коэффициент поглощения. Линейная и массовая тормозная способность вещества. Линейная передача энергии (ЛПЭ).

25. Пространственное распределение событий ионизации, формирование и эволюция радиационно-индуцированных наноструктур. Влияние неоднородности начального пространственного распределения на кинетику процессов химии высоких энергий. Рекомбинационно-диффузионная модель.

26. Интермедиаты радиационно-химических и фотохимических процессов. Спектроскопические и кинетические характеристики. Особенности реакций ион-радикальных и радикальных интермедиатов. Зарядовый и спиновый контроль.

27. *Сольватированный электрон как уникальный химический реагент. Спектроскопические характеристики и модели сольватированного электрона, динамика сольватации. Кинетика и механизм реакций гидратированного электрона.*

28. *Радиационная химия воды и разбавленных водных растворов. Кинетика и механизмы реакций. Влияние pH среды и ЛПЭ излучения.*

Критерии оценивания

Билет для сдачи экзамена кандидатского минимума включает четыре вопроса: три общих по основным разделам физической химии и один – узко специализированный (*в разделах I-III выделен курсивом*). Ответ на каждый вопрос оценивается по четырехбалльной шкале (см. таблицу ниже). Экзамен считается сданным, если по каждому вопросу получена оценка не ниже «удовлетворительно». Общая оценка выставляется как среднее арифметическое баллов за каждый вопрос.

Критерии и показатели оценивания ответа на экзамене			
Неудовлетворительно (2)	Удовлетворительно (3)	Хорошо (4)	Отлично (5)
Фрагментарные знания современных тенденций в развитии физической химии, актуальных проблем и подходов к их решению	Неполные знания современных тенденций в развитии физической химии, актуальных проблем и подходов к их решению	Сформированные, но содержащие отдельные пробелы знания современных тенденций в развитии физической химии, актуальных проблем и подходов к их решению	Сформированные и систематические знания современных тенденций в развитии физической химии, актуальных проблем и подходов к их решению

II. Рекомендуемая основная литература:

Раздел 1:

1. Минкин В.И., Симкин Б.Я., Миняев Р.М. Теория строения молекул. (2 изд.) Ростов-на-Дону.: Феникс. 1997.
2. Вилков Л.В., Пентин Ю.А. Физические методы исследования в химии. Структурные методы и оптическая спектроскопия. М.: Высш. шк. 1987.
3. Вилков Л.В., Пентин Ю.А. Физические методы исследования в химии. Резонансные и электрооптические методы. М.: Высш. шк. 1989.
4. Степанов Н.Ф., Пупышев В.И. Квантовая механика молекул и квантовая химия. М.: Изд-во МГУ. 1991.
5. Степанов Н.Ф. Квантовая механика и квантовая химия. М.: Мир, Изд-во МГУ. 2001.
6. Степанов Н.Ф., Ерлыкина М.Е., Филиппов Г.Г., Методы линейной алгебры в физической химии, М., Изд-во МГУ, 1976.

Раздел 2:

1. Еремин В.В., с соавт. Основы физической химии. Т.1 Теория. Издательство: Лаборатория знаний, 2021
2. Эткинс П., де Паула Дж. Физическая химия. Т.1. Равновесная термодинамика М.: Мир,

2007 496 с.

3. Смирнова Н.А. Методы статистической термодинамики в физической химии. М.: Высш. школа, 1982. 455 с
4. Ягодовский В.Д., Статистическая термодинамика в физической химии, М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2005. 495 с.
5. Пригожин И., Кондепуди Д., Современная термодинамика, М., Мир, 2002.

Раздел 3:

1. Романовский Б.В. Основы химической кинетики, М.: Экзамен, 2006.
2. Чоркендорф И., Наймонтсведрайт Х. Современный катализ и химическая кинетика, (пер с англ.), М., Интеллект, 2010.
3. Эмануэль Н.М., Кнорре Д.Г. Курс химической кинетики. 4-е издание, переработанное и дополненное. М.: Высшая школа, 1984, 463 стр.
4. Романовский Б.В. Основы катализа, М.: Бином, 2013.
5. Шмид Р., Сапунов В.М. Неформальная кинетика. В поисках путей химических. М. Мир. 1985. 264 с.

III. Дополнительная литература:

1. Фларри Р. Квантовая химия. М.: Мир. 1985.
2. Демтрёдер В. Современная лазерная спектроскопия. Долгопрудный: Издательский Дом «Интеллект», 2014.
3. Эйринг Г., Лин С.Г., Лин С.М. Основы химической кинетики. М.: Мир. 1983.
4. Ландсберг П. Задачи по термодинамике и статистической физике. М.: Мир, 1974.
5. Воронин Г.Ф.. Химическая термодинамика. 1984
6. Крылов О.В., Гетерогенный катализ, М., Академкнига, 2004.
7. Боресков Г.К. Гетерогенный катализ, М., Наука, 1988.
8. Шмид Р., Сапунов В.М. Неформальная кинетика. В поисках путей химических. М. Мир. 1985. 264 с.
9. Еремин Е.Н., Основы химической кинетики, М., Высшая школа, 1976.
10. Мелвин-Хьюз Е., Равновесия и кинетика реакций в растворах, М., Химия, 1975.
11. Семиохин И.А., Страхов Б.В., Осипов А.И., Кинетика химических реакций, М., Изд-во МГУ, 1995.
12. Панченков Г.М., Лебедев В.П., Химическая кинетика и катализ, М., Химия, 1985.
13. Уманский С.Я.. Теория элементарных химических реакций. Долгопрудный: Издательский Дом «Интеллект», 2009.

IV. Авторы программы:

1. Боченкова А.В., доцент каф. физ. химии.
2. Голубина Е.В., профессор каф. физ. химии
3. Лысенко К.А., профессор каф. физ. химии
4. Пазюк Е.А. профессор каф. физ. химии
5. Успенская И.А., профессор каф. физ. химии
6. Борщевский А.Я., профессор каф. физ. химии
7. Фельдман В.И., профессор каф. электрохимии
8. Новаковская Ю.В., профессор каф. физ. химии
9. Яценко А.В., профессор каф. общей химии