

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ НАУЧНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ УФИМСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ЦЕНТР РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК**

РЕКОМЕНДОВАНО

УТВЕРЖДАЮ

И.о. директора института УФИЦ РАН

И.о. руководителя УФИЦ РАН


« ____ »



В.Б. Мартыненко
20__ г.


ПРОГРАММА


кандидатского экзамена по научной специальности

1.4.4 Физическая химия

Программа составлена в соответствии с научной специальностью и отраслью науки, предусмотренными номенклатурой научных специальностей, по которым присуждаются учёные степени (утверждена Приказом Минобрнауки России от 24.02.2021 г. № 118).

Разработчики

 д-р хим. наук, доц. Д.Ш. Сабиров


 д-р хим. наук, проф. Г.Л. Шарипов

Согласовано:

Заведующий отделом аспирантуры УФИЦ РАН

 /М.Ю. Тимофеева

Ученый секретарь ИНК УФИЦ РАН

 /З.С. Кинзябаева

**ПРОГРАММА-МИНИМУМ
КАНДИДАТСКОГО ЭКЗАМЕНА ПО СПЕЦИАЛЬНОСТИ
1.4.4-Физическая химия**

Введение

В основу настоящей программы положены следующие дисциплины: учение о строении вещества, химическая термодинамика, теория поверхностных явлений, учение об электрохимических процессах, теория кинетики химических реакций и учение о катализе.

1. СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА

1.1. Основы классической теории химического строения

Основные положения классической теории химического строения. Структурная формула и граф молекулы. Изомерия. Конформации молекул. Связь строения и свойств молекул.

1.2. Физические основы учения о строении молекул

Механическая модель молекулы. Потенциалы парных взаимодействий. Методы молекулярной механики и молекулярной динамики при анализе строения молекул.

Общие принципы квантово-механического описания молекулярных систем. Стационарное уравнение Шредингера для свободной молекулы. Адиабатическое приближение. Электронное волновое уравнение.

Потенциальные кривые и поверхности потенциальной энергии. Их общая структура и различные типы. Равновесные конфигурации молекул. Структурная изомерия. Оптические изомеры.

Колебания молекул. Нормальные колебания, амплитуды и частоты колебаний, частоты основных колебательных переходов. Колебания с большой амплитудой.

Вращение молекул. Различные типы молекулярных волчков. Вращательные уровни энергии.

Электронное строение атомов и молекул. Одноэлектронное приближение. Атомные и молекулярные орбитали. Электронные конфигурации и термы атомов. Правило Хунда. Электронная плотность. Распределение электронной плотности в двухатомных молекулах. Корреляционные орбитальные диаграммы. Теорема Купманса. Пределы применимости одноэлектронного приближения.

Интерпретация строения молекул на основе орбитальных моделей и исследования распределения электронной плотности. Локализованные молекулярные орбитали. Гибридизация.

Электронная корреляция в атомах и молекулах. Ее проявления в свойствах молекул. Метод конфигурационного взаимодействия.

Представления о зарядах на атомах и порядках связей. Различные методы выделения атомов в молекулах. Корреляции дескрипторов электронного строения и свойств молекул. Индексы реакционной способности. Теория граничных орбиталей.

1.3. Симметрия молекулярных систем

Точечные группы симметрии молекул. Понятие о представлениях групп и характерах представлений. Общие свойства симметрии волновых функций и

потенциальных поверхностей молекул. Классификация квантовых состояний атомов и молекул по симметрии. Симметрия атомных и молекулярных орбиталей, s- и p-орбитали. p-Электронное приближение.

Влияние симметрии равновесной конфигурации ядер на свойства молекул и их динамическое поведение. Орбитальные корреляционные диаграммы. Сохранение орбитальной симметрии при химических реакциях.

1.4. Электрические и магнитные свойства

Дипольный момент и поляризуемость молекул. Магнитный момент и магнитная восприимчивость. Эффекты Штарка и Зеемана. Магнитно-резонансные методы исследования строения молекул. Химический сдвиг.

Оптические спектры молекул. Вероятности переходов и правила отбора при переходах между различными квантовыми состояниями молекул. Связь спектров молекул с их строением. Определение структурных характеристик молекул из спектроскопических данных.

1.5. Межмолекулярные взаимодействия

Основные составляющие межмолекулярных взаимодействий. Молекулярные комплексы. Ван-дер-ваальсовы молекулы. Кластеры атомов и молекул. Водородная связь. Супермолекулы и супрамолекулярная химия.

1.6. Основные результаты и закономерности в строении молекул

Строение молекул простых и координационных неорганических соединений. Полиядерные комплексные соединения. Строение основных типов органических и элементоорганических соединений. Соединения включения. Полимеры и биополимеры.

1.7. Строение конденсированных фаз

Структурная классификация конденсированных фаз.

Идеальные кристаллы. Кристаллическая решетка и кристаллическая структура. Реальные кристаллы. Типы дефектов в реальных кристаллах. Кристаллы с неполной упорядоченностью. Доменные структуры.

Симметрия кристаллов. Кристаллографические точечные группы симметрии, типы решеток, сингонии. Понятие о пространственных группах кристаллов. Индексы кристаллографических граней.

Атомные, ионные, молекулярные и другие типы кристаллов. Цепочечные, каркасные и слоистые структуры.

Строение твердых растворов. Упорядоченные твердые растворы.

Аморфные вещества. Особенности строения полимерных фаз.

Металлы и полупроводники. Зонная структура энергетического спектра кристаллов. Поверхность Ферми. Различные типы проводимости. Колебания в кристаллах. Фононы.

Жидкости. Мгновенная и колебательно-усредненная структура жидкости. Ассоциаты и кластеры в жидкостях. Флуктуации и корреляционные функции. Структура простых жидкостей. Растворы неэлектролитов. Структура воды и водных растворов. Структура жидких электролитов.

Мицеллообразование и строение мицелл.

Мезофазы. Пластические кристаллы. Жидкие кристаллы (нематики, смектики, холестерики и др.).

1.8. Поверхность конденсированных фаз

Особенности строения поверхности кристаллов и жидкостей, структура границы раздела конденсированных фаз. Молекулы и кластеры на поверхности. Структура адсорбционных слоев.

2. ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА

2.1. Основные понятия и законы термодинамики

Основные понятия термодинамики: изолированные и открытые системы, равновесные и неравновесные системы, термодинамические переменные, температура, интенсивные и экстенсивные переменные. Уравнения состояния. Теорема о соответственных состояниях. Вириальные уравнения состояния.

Первый закон термодинамики. Теплота, работа, внутренняя энергия, энтальпия, теплоемкость. Закон Гесса. Стандартные состояния и стандартные теплоты химических реакций. Зависимость теплового эффекта реакции от температуры. Формула Кирхгофа. Таблицы стандартных термодинамических величин и их использование в термодинамических расчетах.

Второй закон термодинамики. Энтропия и ее изменения в обратимых и необратимых процессах. Теорема Карно-Клаузиуса. Различные шкалы температур.

Фундаментальные уравнения Гиббса. Характеристические функции. Энергия Гиббса, энергия Гельмгольца. Уравнения Максвелла. Условия равновесия и критерии самопроизвольного протекания процессов.

Уравнение Гиббса-Гельмгольца. Работа и теплота химического процесса. Химические потенциалы.

Химическое равновесие. Закон действующих масс. Различные виды констант равновесия и связь между ними. Изотерма Вант-Гоффа. Уравнения изобары и изохоры химической реакции. Расчеты констант равновесия химических реакций с использованием таблиц стандартных значений термодинамических функций. Приведенная энергия Гиббса и ее использование для расчетов химических равновесий. Равновесие в поле внешних сил. Полные потенциалы.

2.2. Элементы статистической термодинамики

Микро- и макросостояния химических систем. Фазовые Г- и μ -пространства. Эргодическая гипотеза. Термодинамическая вероятность и ее связь с энтропией. Распределение Максвелла-Больцмана.

Статистические средние значения макроскопических величин. Ансамбли Гиббса. Микроканоническое и каноническое распределения. Расчет числа состояний в квазиклассическом приближении.

Каноническая функция распределения Гиббса. Сумма по состояниям как статистическая характеристическая функция. Статистические выражения для основных термодинамических функций. Молекулярная сумма по состояниям и сумма по состояниям макроскопической системы. Поступательная, вращательная, электронная и колебательная

суммы по состояниям. Статистический расчет энтропии. Постулат Планка и абсолютная энтропия.

Приближение «жесткий ротатор - гармонический осциллятор». Составляющие внутренней энергии, теплоемкости и энтропии, обусловленные поступательным, вращательным и колебательным движением.

Расчет констант равновесия химических реакций в идеальных газах методом статистической термодинамики. Статистическая термодинамика реальных систем. Потенциалы межмолекулярного взаимодействия и конфигурационный интеграл для реального газа.

Распределения Бозе-Эйнштейна и Ферми-Дирака. Вырожденный идеальный газ. Электроны в металлах. Уровень Ферми. Статистическая теория Эйнштейна идеального кристалла, теория Дебая. Точечные дефекты кристаллических решеток. Равновесные и неравновесные дефекты. Вычисление сумм по состояниям для кристаллов с различными точечными дефектами. Нестехиометрические соединения и их термодинамическое описание.

2.3. Элементы термодинамики необратимых процессов

Основные положения термодинамики неравновесных процессов. Локальное равновесие. Флуктуации. Функция диссипации. Потoki и силы. Скорость производства энтропии. Зависимость скорости производства энтропии от обобщенных потоков и сил. Соотношения взаимности Онсагера. Стационарное состояние системы и теорема Пригожина.

Термодиффузия и ее описание в неравновесной термодинамике. Уравнение Чепмена-Энскога.

2.4. Растворы. Фазовые равновесия

Различные типы растворов. Способы выражения состава растворов. Идеальные растворы, общее условие идеальности растворов. Давление насыщенного пара жидких растворов, закон Рауля. Неидеальные растворы и их свойства. Метод активностей. Коэффициенты активности и их определение.

Стандартные состояния при определении химических потенциалов компонент растворов. Симметричная и несимметричная системы отсчета.

Коллигативные свойства растворов. Изменение температуры замерзания растворов, криоскопия. Зонная плавка. Осмотические явления. Парциальные мольные величины, их определение для бинарных систем. Уравнение Гиббса-Дюгема.

Функция смешения для идеальных и неидеальных растворов. Предельно разбавленные растворы, атермальные и регулярные растворы, их свойства.

Гетерогенные системы. Понятия компонента, фазы, степени свободы. Правило фаз Гиббса.

Однокомпонентные системы. Диаграммы состояния воды, серы, фосфора и углерода. Фазовые переходы первого рода. Уравнение Клапейрона-Клаузиуса.

Двухкомпонентные системы. Различные диаграммы состояния двухкомпонентных систем. Равновесие жидкость - пар в двухкомпонентных системах. Законы Гиббса - Коновалова. Азеотропные смеси.

Фазовые переходы второго рода. Уравнения Эренфеста.

Трехкомпонентные системы. Треугольник Гиббса. Диаграммы плавкости трехкомпонентных систем.

2.5. Адсорбция и поверхностные явления

Адсорбция. Адсорбент, адсорбат. Виды адсорбции. Структура поверхности и пористость адсорбента. Локализованная и делокализованная адсорбция. Мономолекулярная и полимолекулярная адсорбция. Динамический характер адсорбционного равновесия.

Изотермы и изобары адсорбции. Уравнение Генри. Константа адсорбционного равновесия. Уравнение Лэнгмюра. Адсорбция из растворов. Уравнение Брунауэра - Эмета - Теллера (БЭТ) для полимолекулярной адсорбции. Определение площади поверхности адсорбента.

Хроматография, различные ее типы (газовая, жидкостная, противоточная и др.).

Поверхность раздела фаз. Свободная поверхностная энергия, поверхностное натяжение, избыточные термодинамические функции поверхностного слоя. Изменение поверхностного натяжения на границе жидкость - пар в зависимости от температуры. Связь свободной поверхностной энергии с теплотой сублимации (правило Стефана), модулем упругости и другими свойствами вещества.

Эффект Ребиндера: изменение прочности и пластичности твердых тел вследствие снижения их поверхностной энергии.

Капиллярные явления. Зависимость давления пара от кривизны поверхности жидкости. Капиллярная конденсация. Зависимость растворимости от кривизны поверхности растворяющихся частиц (закон Гиббса - Оствальда - Фрейндлиха).

2.6. Электрохимические процессы

Растворы электролитов. Ион-дипольное взаимодействие как основной процесс, определяющий устойчивость растворов электролитов. Коэффициенты активности в растворах электролитов. Средняя активность и средний коэффициент активности, их связь с активностью отдельных ионов. Основные положения теории Дебая - Хюккеля. Потенциал ионной атмосферы.

Условия электрохимического равновесия на границе раздела фаз и в электрохимической цепи. Термодинамика гальванического элемента. Электродвижущая сила, ее выражение через энергию Гиббса реакции в элементе. Уравнения Нернста и Гиббса-Гельмгольца для равновесной электрохимической цепи. Понятие электродного потенциала. Определение коэффициентов активности на основе измерений ЭДС гальванического элемента.

Электропроводность растворов электролитов; удельная и эквивалентная электропроводность. Числа переноса, подвижность ионов и закон Кольрауша. Электрофоретический и релаксационные эффекты.

3. КИНЕТИКА ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

3.1. Химическая кинетика

Основные понятия химической кинетики. Простые и сложные реакции, молекулярность и скорость простой реакции. Основной постулат химической кинетики.

Способы определения скорости реакции. Кинетические кривые. Кинетические уравнения. Константа скорости и порядок реакции. Реакции переменного порядка.

Феноменологическая кинетика сложных химических реакций. Принцип независимости элементарных стадий. Кинетические уравнения для обратимых, параллельных и последовательных реакций. Квазистационарное приближение. Метод Боденштейна-Темкина. Кинетика гомогенных каталитических и ферментативных реакций. Уравнение Михаэлиса-Ментен.

Цепные реакции. Кинетика неразветвленных и разветвленных цепных реакций. Кинетические особенности разветвленных цепных реакций. Предельные явления в разветвленных цепных реакциях. Полуостров воспламенения, период индукции. Тепловой взрыв.

Реакции в потоке. Реакции идеального вытеснения и идеального смешения. Колебательные реакции.

Макрокинетика. Роль диффузии в кинетике гетерогенных реакций. Кинетика гетерогенных каталитических реакций. Различные режимы протекания реакций (кинетическая и внешняя кинетическая области, области внешней и внутренней диффузии).

Зависимость скорости реакции от температуры. Уравнение Аррениуса. Энергия активации и способы ее определения.

Элементарные акты химических реакций и физический смысл энергии активации. Термический и нетермический пути активации молекул. Обмен энергией (поступательной, вращательной и колебательной) при столкновениях молекул. Время релаксации в молекулярных системах.

Теория активных столкновений. Сечение химических реакций. Формула Траутца-Льюиса. Расчет предэкспоненциального множителя по молекулярным постоянным. Стерический фактор.

Теория переходного состояния (активированного комплекса). Поверхность потенциальной энергии. Путь и координата реакции. Статистический расчет константы скорости. Энергия и энтропия активации. Использование молекулярных постоянных при расчете константы скорости.

Различные типы химических реакций. Мономолекулярные реакции в газах, схема Линдемана - Христиансена. Теория РРКМ. Бимолекулярные и тримолекулярные реакции, зависимость предэкспоненциального множителя от температуры.

Реакции в растворах, влияние растворителя и заряда реагирующих частиц. Клеточный эффект и сольватация.

Фотохимические и радиационно-химические реакции. Элементарные фотохимические процессы. Эксимеры и эксиплексы. Изменение физических и химических свойств молекул при электронном возбуждении. Квантовый выход. Закон Эйнштейна-Штарка.

Электрохимические реакции. Двойной электрический слой. Модельные представления о структуре двойного электрического слоя. Теория Туи - Чапмена - Грэма.

Электрокапиллярные явления, уравнение Липпмана.

Скорость и стадии электродного процесса. Поляризация электродов. Полярография. Ток обмена и перенапряжение. Зависимость скорости стадии разряда от строения двойного слоя.

Химические источники тока, их виды. Электрохимическая коррозия. Методы защиты от коррозии.

3.2. Катализ

Классификация каталитических реакций и катализаторов. Теория промежуточных соединений в катализе, принцип энергетического соответствия.

Гомогенный катализ. Кислотно-основной катализ. Кинетика и механизм реакций специфического кислотного катализа. Функции кислотности Гаммета. Кинетика и механизм реакций общего кислотного катализа. Уравнение Бренстеда. Корреляционные уравнения для энергий активации и теплот реакций. Специфический и общий основной катализ. Нуклеофильный и электрофильный катализ.

Катализ металлокомплексными соединениями. Гомогенные реакции гидрирования, их кинетика и механизмы.

Ферментативный катализ. Адсорбционные и каталитические центры ферментов. Активность и субстратная селективность ферментов. Коферменты. Механизмы ферментативного катализа.

Гетерогенный катализ. Определение скорости гетерогенной каталитической реакции. Удельная и атомная активность. Селективность катализаторов. Роль адсорбции в кинетике гетерогенных каталитических реакций. Неоднородность поверхности катализаторов, нанесенные катализаторы. Энергия активации гетерогенных каталитических реакций.

Современные теории функционирования гетерогенных катализаторов.

Основные промышленные каталитические процессы.

Основная литература

1. Еремин В. В., Каргов С. И., Успенская И. А. Основы физической химии. В 2 ч. М.: Лаборатория знаний, 2021.
2. Гамбург Ю.Д. Химическая термодинамика. М.: Лаборатория знаний, 2016, 237 с.
3. Тоуб М., Берджесс Дж. Механизмы неорганических реакций. М.: Лаборатория знаний, 2016, 680 с.
4. Гельман Г. Квантовая химия. М.: Бином, 2011, 540 с.
5. Цирельсон В.Г. Квантовая химия. Молекулы, молекулярные системы и твердые тела. М.: Бином, 2014, 496 с.
6. Пентин Ю.А., Вилков Л.В. Физические методы исследования в химии. М.: Мир, 2006, 683 с.
7. Минкин В.И., Симкин Б.Я., Миняев Р.М. Теория строения молекул. Ростов-на-Дону: Феникс, 1997, 560 с.
8. Степанов Н.Ф. Квантовая механика и квантовая химия. М.: Мир, Изд-во МГУ, 2001, 519 с.
9. Фларри Р. Квантовая химия. М.: Мир, 1985, 472 с.
10. Полторак О.М. Термодинамика в физической химии. М.: Высш. шк., 1991, 320 с.
11. Пригожин И., Кондепуди Д. Современная термодинамика. От тепловых двигателей до диссипативных структур. М.: Мир, 2002, 460 с.
12. Смирнова Н.А. Методы статистической термодинамики в физической химии. М.: Высш. шк., 1973, 480 с.
13. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А. Введение в электрохимическую кинетику. М.: Высш. шк., 1983, 400 с.
14. Денисов Е.Т., Саркисов О.М., Лихтенштейн Г.И. Химическая кинетика. М.: Химия, 2000, 566 с.

15. Эмануэль Н.М., Кнорре Д.Г. Курс химической кинетики. М.: Высш. шк., 1984, 464 с.
16. Кукушкин Ю.Н. Химия координационных соединений. Л., Химия, 1987, 288 с.
17. Басало Ф., Пирсон Р. Механизмы неорганических реакций. М., Мир, 1975, 267 с.
18. Кукушкин Ю.Н., Быбоходжаев Р.И. Проблемы координационной химии. Закономерность трансвлияния. М., Наука, 1977.
19. Бек М., Надьпал И. Исследование комплексообразования новейшими методами. М. Мир. 1989, 413 с.
20. Паркер С. Фотолуминесценция растворов. М.: Мир, 1972, 510 с.
21. Эмануэль Н.М., Сергеев Г.Б. Экспериментальные методы химической кинетики. М.: Высшая школа, 1980, 376 с.
22. Бых А., Васильев Р.Ф., Рожицкий Н.Н. Электрохемилюминесценция растворов органических соединений. М., ВИНТИ, 1979.
23. Рид С. Возбуждённые электронные состояния в химии и биологии. М.: Изд-во иностр. литературы, 1960, 256 с.
24. Барлтро Дж., Койл Дж. Возбуждённые состояния в органической химии. М.: Мир, 1978, 448 с.

Дополнительная литература

1. Бердетт Дж. Химическая связь. М.: Бином, 2008, 245 с.
2. Савинкина Е. В. Общая и неорганическая химия: в 2 т. М.: Лаборатория знаний, 2022.
3. Ягодовский В. Д. Статистическая термодинамика в физической химии. М.: Бином, 2004, 495 с.
4. Бейдер Р. Атомы в молекулах. М.: Мир, 2001, 536 с.
5. Цирельсон В.Г., Зоркий П.М. Распределение электронной плотности в кристаллах органических соединений. Итоги науки и техники. Кристаллохимия. М.: ВИНТИ, 1986.
6. Минкин В.И., Симкин Б.Я., Миняев Р.М. Квантовая химия органических соединений. Механизмы реакций. М.: Химия, 1986, 248 с.
7. Агеев Е.П. Неравновесная термодинамика в вопросах и ответах. М.: Изд-во МГУ, 1999.
8. Адамсон А. Физическая химия поверхностей. М.: Мир, 1979, 568 с.
9. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А., Цирлина Г.А. Электрохимия. М.: Химия, 2001, 624 с.
10. Даниэльс Ф., Олберти Р. Физическая химия. М.: Мир, 1978, 648 с.
11. Дуров В.А., Агеев Е.П. Термодинамическая теория растворов неэлектролитов. М.: Изд-во МГУ, 1987, 246 с.
12. Хаазе Р. Термодинамика необратимых процессов М.: Мир, 1967, 543 с.

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ПРОГРАММА КАНДИДАТСКОГО ЭКЗАМЕНА

по специальности 1.4.4-Физическая химия

Часть 1

Предмет «Окислительная функционализация фуллеренов», его роль в химии фуллеренов. Основные понятия об аллотропных формах углерода: графите, алмазе, карбинах, фуллеренах и нанотрубках. История открытия фуллеренов. Особенности строения фуллеренов как потенциальных объектов окислительной функционализации и основные виды реакций окисления Эммануэля с образованием C_{60} -OX связей (где X = C, O, алкил, арил и др.) и катион-радикалов $C_n^{+\cdot}$. Краткие сведения о жидкофазной хемилюминесценции.

Эпоксиды фуллеренов. Особенности электронного строения эпоксидов. Способность к образованию связей. Химические и фотохимические реакции образования эпоксидов фуллеренов. Потенциальные возможности эпоксида фуллерена в качестве перспективного синтона для дальнейшей функционализации фуллеренов. Некоторые физикохимические свойства эпоксидов и возможности их практического использования.

1,3-Диоксоланы фуллеренов. Особенности электронного строения. Каталитические и стехиометрические реакции образования. 1,3-диоксоланы фуллеренов, как синтоны для дальнейшей функционализации фуллеренов.

Молозониды, диозониды фуллеренов. Кинетические и спектральные исследования низкотемпературной реакции окисления фуллеренов. Реакция термического и фотолитического распада молозонидов. Вторичные озониды фуллеренов; проблемы обнаружения и изучения структуры. Хемилюминесценция при гидролизе вторичных озонидов фуллерена и кинетика этой реакции.

Поликетоны, полиэферы фуллеренов; фуллереновая кислота. Жидкофазный озонолиз фуллеренов: кинетика реакции, механизм окисления C_{60} и C_{70} озоном и проблемы его изучения. Сравнение реакций окисления озоном фуллеренов и алкенов. Хемилюминесценция при окислении фуллеренов в растворе. Особенности озонирования и хемилюминесценции водных биологически активных дисперсий фуллерена C_{60} . Потенциальные аспекты применения поликетонов фуллерена в медицине.

Пероксиды фуллеренов. История открытия. Особенности электронного строения. Закономерности и механизмы их образования и некоторые физико-химические свойства. Влияние природы фуллерена на строение пероксидов фуллерена.

Катион-радикалы фуллеренов (КРФ). Химические и фотохимические способы генерации КРФ. Спектральные характеристики КРФ и методы их идентификации. КРФ как интермедиаты реакций функционализации фуллеренов. Реакция аннигиляции КРФ и анион-радикалов фуллерена.

Реакции фуллеренов со свободными радикалами R, RO, RO₂, CO₂. Окислительное присоединение к фуллеренам и их производным разных видов органических окси-радикалов. Фуллерены и их производные как ингибиторы (антиоксиданты) реакций окисления, механизмы ингибирования в неполярных и полярных средах

Химическая генерация электронно-возбужденных состояний фуллеренов: Жидкофазная хемилюминесценция фуллеренов в реакциях окисления и других реакциях фуллеренов. Механизмы генерации хемилюминесценции фуллеренов. Спектральные характеристики. Отличие хемилюминесценции фуллеренов от хемилюминесценции

органических соединений. Фуллерены и их производные как генераторы синглетного кислорода.

Рекомендованная литература

Основная

1. Иоффе И.Н., Трушков И.В., Борщевский А.Я., Юровская М.А., Сидоров Л.Н. Фуллерены. Экзамен. Москва, 2005, 687 с.
2. Рыжонков Д.И., Лёвина В.В., Дзидзигури Э.Л. Нанотехнологии. М.: Лаборатория знаний, 2021, 368 с.
3. Кац Е.А. Фуллерены, углеродные нанотрубки инанокластеры. Издательская группа URSS, 2019, 280 с.
4. Пискунов В.Н., Давыдов И.А., Жогова К.Б. Фуллерены и нанотрубки. Основные свойства и методы расчета. Саров: Российский федеральный ядерный центр – ВНИИЭФ, 2005, 94 с.
5. Hirsch A. The Chemistry of the Fullerenes. Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1994.
6. Hirsch A. Fullerenes and Related Structures. Springer Berlin, Heidelberg, 1999, 234 с.
7. Елецкий А.В., Смирнов Б.М. Успехи физ. наук, 1993, 163, 33.
8. Золотухин И.В. Соросовский образовательный журнал, 1996, 2, 51.
9. Караулова Е.Н., Багрий Е.И. Успехи химии, 1999, 68, 979.
10. Соколов В.И. Изв. АН. Сер. хим., 1999, 1211.
11. Юровская М.А., Трушков И.В. Изв. АН. Сер. хим., 2002, 343.
12. Теренин А.Н. Фотоника молекул красителей. Москва, 1968.
13. Балтроп Дж., Койл Дж. Возбужденные состояния в органической химии. Москва, 1978.
14. Шляпинтох В.Я., Карпухин О.Н., Постников Л.М. Хемилюминесцентные методы исследования медленных химических процессов. М.: Наука, 1966, 300 с.
15. Reed C.A., Bolskar R.D. Chem. Rev., 2000, 100, 1075.

Дополнительная

1. Дьячков П. Н. Углеродные нанотрубки. Строение, свойства, применение. М.: Бином, 2006, 296 с.
2. Сидоров Л.Н., Иоффе И.Н. Эндоэдральные фуллерены. Соросовский образовательный журнал, 2001, 8, 31.
3. Kroto H.W., Heath J.R., O'Brien S.C. C₆₀: Buckminsterfullerene. Nature, 1985, 318, 162.
4. Бочвар Д.А., Гальперн Е.Г. Докл. АН СССР, 1973, 209, 3, 610.
5. Белоусов В.П., Будтов В.П., Данилов О.Б., Мак А.А. Оптический Журнал, 1997, 64, 12, 3.
6. Kratschmer W., Lamb L.D., Fostiropoulos K., Huffman D.R. Nature, 1990, 347, 354.
7. Денисов Е.Т., Саркисов О.М., Лихтенштейн Г.И. Химическая кинетика. М.: Химия, 2000, 568 с.
8. Эммануэль Н.М., Кнорре Д.Г. Курс химической кинетики. М.: Высш. шк., 1984, 463 с.
9. Паркер С. Фотолуминесценция растворов. М.: Мир, 1972, 512 с.
10. Эммануэль Н.М., Сергеев Г.Б. Экспериментальные методы химической кинетики. М.: Высшая школа, 1980, 375 с.
11. Рид С. Возбуждённые электронные состояния в химии и биологии. М.: Изд-во иностр. литературы, 1960, 256 с.

Часть 2

Предмет дисциплины «Сонолюминесценция органических и неорганических соединений», ее роль в современной физической химии. Определение явления сонолюминесценции, место сонолюминесценции и сонохимических реакций в развитии химии высоких энергий.

Основные понятия в области сонолюминесценции и возможные направления развития разработок по ее применению. Сонолиз жидкостей, экспериментальные методы сонолиза, сонохимические реакции, разновидности сонолюминесценции: одно- и многопузырьковая сонолюминесценция. Сонохемилюминесценция и сонофотоллюминесценция. Аналитические возможности сонолюминесценции.

Сонолиз жидкостей и кавитационные явления. Основные уравнения динамики кавитационной полости - пузырька в жидкости. Разрыв жидкостей под действием акустических полей, выпрямленная диффузия, схлопывание и расщепление пузырьков. Уравнения Рейля-Плессета и их модификации.

Краткий исторический очерк развития представлений о природе сонолюминесценции. Открытие явления сонолюминесценции, развитие основных представлений о природе сонолюминесценции, открытие однопузырьковой сонолюминесценции, теория суперсжатия и возможность сонохимического термоядерного синтеза.

Тепловая и электрическая теория сонолюминесценции. Тепловая теория сущности сонолиза и сонолюминесценции, ее модификации. Электрическая теория сонолиза, сонолюминесценции и сонохимических процессов, ее модификации.

Сонохемилюминесценция и сонохимические реакции. Основные типы сонохимических реакций: радикальные и ионные процессы, пиролиз углеводородов, окисление алканов, альдегидов и спиртов, карбеновые синтезы, диссоциация карбониллов металлов и замещение лигандов. Каталитические процессы и полимеризация в ультразвуковом поле. Сонохемилюминесценция люминола, другие радикально-инициируемые сонохемилюминесцентные реакции. Сонофотоллюминесценция органических люминофоров.

Многопузырьковая сонолюминесценция воды. Механизм многопузырькового сонолиза, его общность и различие с радиолизом, образование радикальных и электронновозбужденных продуктов. Спектры многопузырьковой сонолюминесценции воды и водных растворов неорганических кислот. Длительность импульсов многопузырьковой сонолюминесценции. Идентификация электронно-возбужденного ОН радикала и других эмиттеров.

Влияние температуры жидкости, частоты и мощности ультразвукового облучения, растворенных газов на интенсивность многопузырьковой сонолюминесценции воды. Основные представления о влиянии температуры и других факторов на сонолюминесценцию воды в свете тепловой и электрической теории сонолюминесценции, сопоставление экспериментальных результатов и теоретических представлений. Роль инертных газов в многопузырьковой сонолюминесценции.

Многопузырьковая сонолюминесценция водных растворов щелочногалоидных солей и органических растворов карбониллов металлов. Механизмы многопузырькового сонолиза растворов щелочногалоидных солей и карбониллов металлов, спектры сонолюминесценции, сравнение с атомарными спектрами металлов. Сонохимические

модели горячей оболочки и инъекции микрокапель, сопоставление экспериментальных результатов и теоретических представлений.

Однопузырьковая сонолюминесценция воды и органических жидкостей. Влияние температуры, газосодержания в жидкости, акустического давления, и частоты ультразвука на однопузырьковую сонолюминесценцию. Экспериментальные методы получения и наблюдения однопузырьковой сонолюминесценции. Спектры однопузырьковой сонолюминесценции. Длительность импульсов однопузырьковой сонолюминесценции. Сопоставление механизмов многопузырьковой и однопузырьковой сонолюминесценции. Описание влияния температуры и других факторов на однопузырьковую сонолюминесценцию с позиций тепловой теории. Однопузырьковая сонолюминесценция воды и вязких жидкостей - концентрированных растворов неорганических кислот.

Многопузырьковая и однопузырьковая сонолюминесценция водных растворов солей лантанидов. Обнаружение сонолюминесценции соединений лантанидов. Спектры многопузырьковой и однопузырьковой сонолюминесценции лантанидов. Явление сонофотолуминесценции и ее роль в сонолюминесценции лантанидов. Сопоставление с сонолюминесценцией соединений других металлов.

Многокластерная сонолюминесценция и однопузырьковая сонолюминесценция в режиме движения в водных и органических растворах. Полицентровая сонолюминесценция. Определения новых разновидностей сонолюминесценции. Открытие явления спектрально-пространственного разделения кавитационных пузырьков. Основные особенности полицентральной сонолюминесценции, перспективы дальнейшего развития исследований сонолюминесценции.

Рекомендованная литература

Основная

1. Маргулис М.А. Звукохимические реакции и сонолюминесценция. М.: Химия, 1986, 288 с.
2. Маргулис М.А. Основы звукохимии (химические реакции в акустических полях). М.: Высшая школа, 1984, 272 с.
3. Журавлев А.И., Акопян В.Б. Ультразвуковое свечение. М.: Наука, 1977, 186 с.
4. Смородов Е.А., Галиахметов Р.Н., Ильгамов М.А. Физика и химия кавитации. М.: Наука, 2008, 245 с.
5. Маргулис М.А. Сонолюминесценция. Успехи физических наук, 2000, 30, 263.
6. Кнэпп Р., Дейли Дж., Хэммит Ф. Кавитация. М.: 1974, 688 с.
7. Голямина И.П. Ультразвук. Маленькая энциклопедия. М.: Советская энциклопедия, 1979, 400 с.
8. Бергман Л. Ультразвук и его применение в науке и технике. М.: 1957, 726 с.
9. Бугаенко Л.Т., Кузьмин М.Г., Полак Л.С. Химия высоких энергий. М.: Химия, 1988, 368 с.
10. Пикаев А.К., Шилов В.П., Спицын В.И. Радиолит водных растворов лантанидов и актинидов. М.: Наука: 1983, 240 с.

Дополнительная

1. Пикаев А.К. Современная радиационная химия. Радиолит газов и жидкостей. М.: Наука, 1986, 440 с.
2. Маргулис М.А., Маргулис И.М. Современное состояние теории локальной электризации кавитационных пузырьков. ЖФХ. 2007, 81, 136.

3. Шарипов Г.Л. Сонолюминесценция растворов соединений металлов. Структура и динамика молекулярных систем. Сб. ст., 2010, 17, 2, 219.
4. Suslick K.S., McNamara III W.B., Didenko Y. Hot Spot Conditions During Multi-Bubble Cavitation. Sonochemistry and Sonoluminescence, 1999, 191.
5. Frenzel H., Schultes H. Z. phys. chem., 1934, B 27, 421.
6. Brenner M.P., Hilgenfeldt S., Lohse D. Single-bubble sonoluminescence. Reviews of modern physics, 2002, 74, 425.
7. Harvey E.N. Sonoluminescence and sonic chemiluminescence. J. Am. Chem. Soc., 1939, 61, 2392.
8. Neppiras E.A., Noltingk B.E. Cavitation produced by ultrasonics: theoretical conditions for the onset of cavitation. Proc. Phys. Soc., 1951, 64B, 1032.
9. Taleyarkhan R.P., West C.D., Cho J.S Jr., Lahey R.T., Nigmatulin R.I., Block R.C. Evidence for nuclear emissions during acoustic cavitation, Science, 2002, 295, 1868.