

НОВОСИБИРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

ФИЗИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

**КАФЕДРА ХИМИЧЕСКОЙ И
БИОЛОГИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ:**

ПРОГРАММЫ СПЕЦКУРСОВ

И ЗАДАНИЯ

Новосибирск

2014

Сборник содержит программы специальных дисциплин, изучаемых на кафедре химической и биологической физики физического факультета НГУ, и предназначен для студентов и преподавателей кафедры.

Информацию о программах обучения на физическом факультете, аннотации, программы и задания всех дисциплин можно найти также на сервере физического факультета по адресу: <http://www.phys.nsu.ru>

Составители:

д-р хим. наук, профессор А.В. Бакланов;
д-р физ.-мат. наук, профессор С.А. Дзюба;
д-р физ.-мат. наук, профессор А.Б. Докторов;
д-р хим. наук, доцент А.В. Зибарев;
д-р физ.-мат. наук, доцент Н.Н. Медведев;
д-р физ.-мат. наук А.А. Онищук;
д-р физ.-мат. наук, профессор П.А.Пуртов;
д-р физ.-мат. наук, доцент Н.В. Суровцев;
канд. физ.-мат. наук В.Г. Киселев;
канд. физ.-мат. наук О.А. Крумкачева
канд. физ.-мат. наук А.А. Ломзов;
канд. хим. наук И.П. Поздняков;
канд. физ.-мат. наук А.П. Пыряева;
канд. хим. наук А.Г. Шмаков;
канд. физ.-мат. наук В.В. Яньшол.

Технический редактор

М.Б. Гончикжапов.

© Новосибирский государственный университет, 2014.

СОДЕРЖАНИЕ

Бакалавриат	4
III курс	4
5-ый семестр	4
ВВЕДЕНИЕ В МОЛЕКУЛЯРНУЮ БИОФИЗИКУ	4
ХИМИЯ И ФИЗИКА ГОРЕНИЯ	7
ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА	14
6-ой семестр	16
ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА	16
ФИЗИЧЕСКАЯ ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ	24
IV курс	27
7-ой семестр	27
СПЕКТРОСКОПИЯ МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА	27
8-ой семестр	33
КВАНТОВАЯ МЕХАНИКА МОЛЕКУЛ	33
V курс	44
9-ый семестр	44
СПЕКТРОСКОПИЯ КОНДЕНСИРОВАННЫХ СРЕД	44
СОВРЕМЕННАЯ МОЛЕКУЛЯРНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ	48
МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЯ В ХИМИИ И БИОЛОГИИ	50
10-ый семестр	54
МОЛЕКУЛЯРНАЯ ДИНАМИКА	54
КВАНТОВАЯ ХИМИЯ	59
VI курс	62
11-ый семестр	62
СПИНОВАЯ ХИМИЯ	62
ОСНОВЫ ТЕОРИИ ЭЛЕМЕНТАРНЫХ РЕАКЦИЙ	64

Бакалавриат

III курс

5-ый семестр

ВВЕДЕНИЕ В МОЛЕКУЛЯРНУЮ БИОФИЗИКУ

Лектор – канд. физ.-мат. наук Ломзов Александр Анатольевич

Программа курса

(Лекции - 36 часов, диф. зачет)

1. Цели и задачи биофизики. Молекулярная биофизика. Живые и неживые системы. Уровни организации живых систем. Эукариотическая и прокариотическая клетки. Структура клетки.
2. Строение и функции нуклеиновых кислот (НК). Первичная, вторичная и третичная структура НК. Типы физических взаимодействий и порядки их энергий при формировании вторичной структуры. Использование знаний о физических свойствах НК.
3. Строение и функции белков. Первичная, вторичная, третичная и четвертичная структура белков. Типы физических взаимодействий и порядки их энергий при формировании вторичных структур.
4. Центральная догма молекулярной биологии. Реализация генетической информации. Репликация, транскрипция, трансляция.
5. Генетический код. Свойства генетического кода. Основы биосенсорных технологий.
6. Моделирование пространственной организации биополимеров. Модель свободно-сочлененной цепи. Фазовые переходы в биополимерах. Переход клубок-глобула. Температурная денатурация биополимеров.
7. Конформационная подвижность биополимеров. Модель ограниченной диффузии.
8. Взаимодействия между биополимерами. Основы химической кинетики. Лиганд-рецепторное взаимодействие. Кинетика Михаэлиса-Ментен.
9. Основные задачи биофизики мембран. Термодинамика процессов формирования и устойчивости мембран. Механические свойства мембран. Фазовые переходы в мембранных процессах.
10. Мембранный транспорт. Натрий-калиевый насос. Первый и второй законы Фика. Расчет концентрации ионов с внутренней и внешней стороны мембраны.
11. Трансформация энергии: дыхание и фотосинтез. Цикл углерода. Обмен веществ: метаболизм, катаболизм и анаболизм. Трансформация энергии в мембранах. Модели первичных процессов переноса электрона.
12. Способы расчета вторичной структуры биополимеров. Моделирование структуры белков на основе структуры близкого гомолога. Моделирование структуры НК на основе знаний о комплементарных взаимодействиях.
13. Метод молекулярной механики. Метод молекулярной динамики. Программные средства. Примеры моделирования биополимеров.

14. Квантово-механические расчеты свойств биополимеров. Теория возмущений. Вариационный метод. Полуэмпирические методы. Применение методов *ab initio* для моделирования свойств биополимеров. Программные средства и их реализация. Современные достижения компьютерного моделирования.
15. Оптическая спектроскопия биополимеров. УФ-спектроскопия. ИК-спектроскопия биополимеров. Рамановская спектроскопия. Закон Бугера-Ламберта-Бера. Характерные спектры поглощения белков и нуклеиновых кислот.
16. Люминесценция. Спектрополяриметрия и оптическая активность. Круговой дихроизм биополимеров. Характерные спектры. Техника для спектроскопии биополимеров.
17. Центрифугирование. Основные принципы и типы центрифугирования. Центрифуги. Хроматография. Жидкостная хроматография. Основные понятия. Хроматографы.
18. Электрофорез. Основные принципы. Классификация электрофорезов. Электрофорез в геле. Приборы для электрофореза.

Темы рефератов по курсу

1. Путь белков, жиров, углеводов и нуклеиновых кислот в организме.
2. Каталитические функции РНК.
3. Проект «Геном человека»: задачи, пути решения, достигнутые успехи.
4. Водородная связь.
5. Фоторецепция и зрение.
6. Физика нервного импульса.
7. Механохимические процессы в биологических системах.
8. Химический потенциал и активность вещества.
9. Фракталы. Фрактальная организация элементов живых систем.
10. Моделирование динамических систем. Диссипативные процессы и самоорганизация.
11. Роль хаоса в биологических системах.
12. Использование компьютерного моделирования для анализа экспериментальных данных, полученных методом ЯМР, ЭПР или рентгеноструктурного анализа.
13. Использование нейронных сетей для моделирования биологических процессов.
14. Масс-спектрометрия и масс-спектроскопия.
15. Методы исследования быстро протекающих процессов.
16. Применение атомно-силовой микроскопии для изучения биологических объектов.
17. Белковая инженерия: технологии и достижения.
18. Инженерия нуклеиновых кислот: технологии и достижения.
19. Биосенсоры: молекулярно-биологические и физические основы

- Рефераты сдаются в письменном виде и представляются в виде устного доклада в специально отведенное время.
- За реферат и доклад выставляются оценки на основании полноты и глубины проработки темы и способности студента отвечать на вопросы.
- Для допуска к дифференцированному зачету необходимо сдать реферат и сделать доклад.

Литература

а) основная литература:

1. Овчинников Ю.А. Молекулярная биология. М.: Просвещение, 1987.
2. Рубин А.Б. Биофизика. 1, 2 том. М.: Высшая школа, 1987.
3. Биофизика. М.В. Волькенштейн. М.: Наука, 1988.
4. Кантор П., Шиммел Т. Биофизическая химия. 1, 2, 3 том. М.: Мир, 1984.
5. Соловьев М.Е., Соловьев М.М. Компьютерная химия. М.: СОЛОН-Пресс, 2005.
6. Фрайфелдер Д. Физическая биохимия. М.: Мир, 1980.

б) дополнительная литература:

1. Финкельштейн А.В., Птицын О.Б. Физика белка. М.: Книжный дом «Университет», 2002.
2. Бахшиев Н.Г. Введение в молекулярную спектроскопию. Л.: Изд-во Ленинградского Университета, 1987.
3. Кларк Т. Компьютерная химия. М.: Мир, 1990.
4. Галь Э., Медтеши Г., Верецкеи Л. Электрофорез в разделении биологических макромолекул. М.: Мир, 1982.
5. Сакодынский К.И., Брежников В.В., Волков С.А., Зельвенский В.Ю., Ганкина Э.С., Штац В.Д. Аналитическая хроматография. М.: Химия, 1993.

в) программное обеспечение и Интернет-ресурсы:

1. Roberts K. J. Лекции по микробиологии.
<http://academic.pgcc.edu/~kroberts/Lecture/content.htm>.
2. Шендрик А.Н. Инструментальные методы исследования в биохимии. Учебное пособие. http://www.donnu.edu.ua/chem/student/methodic/phys_methods/

ХИМИЯ И ФИЗИКА ГОРЕНИЯ

Лектор – канд. хим. наук Шмаков Андрей Геннадьевич

Программа курса

(Лекции - 36 часов, экзамен)

1. История изучения процессов горения и современное состояние исследований. Основные понятия теории горения.

Развитие представлений о горении, место процесса горения в развитии цивилизации. Модели горения. Классификация процессов горения. Процедуры разработки теоретической модели. Основные определения и соотношения, используемые в теории горения. Определение долей реагентов. Уравнение состояния для идеального газа. Закон сохранения масс. Понятие горючей смеси и горючей системы. Стехиометрический коэффициент горючей смеси.

2. Термодинамика процессов горения.

Расчет равновесных температур и состава продуктов горения. Расчет адиабатической температуры горения. Термодинамическое равновесие газовых смесей.

3. Химическая кинетика.

Основные определения. Закон скорости, порядок реакции. Элементарные химические реакции. Константы скорости элементарных реакций, определенные в рамках теории столкновений и теории переходного состояния. Мономолекулярные и бимолекулярные реакции. Кинетика сложных реакций: обратимые, параллельные и последовательные реакции. Метод квазистационарных концентраций. Сложные реакции, возникающие в результате нарушения равновесного распределения молекул по энергиям. Схема Линдемманна. Цепные реакции и их особенности.

4. Роль диффузии и теплопередачи в процессах горения.

Сведения из теории диффузии и теплопередачи. Законы Фурье и Фика. Дифференциальные уравнения теплопроводности и диффузии. Процессы передачи тепла и вещества при конвективном движении. Применение теории подобия для описания процессов диффузии и теплопередачи.

5. Основы и методы математической теории горения.

Нестационарное уравнение теплопроводности в среде с непрерывно распределенными источниками тепла. Подобие полей концентраций и поля температур. Метод разложения экспоненты. Самовоспламенение и зажигание. Теория теплового взрыва Семенова и Франк-Каменецкого. Стационарные и нестационарные теории теплового взрыва. Цепной взрыв. Критические явления в разветвленных цепных реакциях. Полуостров воспламенения.

6. Теория распространения пламени в газах.

Тепловые теории Малляра–Ле-Шателье и Зельдовича–Франк-Каменецкого. Теория цепного распространения пламени Зельдовича. Пределы распространения пламени. Поджигание пламени искрой.

7. Численное моделирование процессов горения.

Численные методы моделирования многокомпонентных реагирующих газовых потоков с применением многостадийных механизмов реакций и детальной кинетики для описания

скорости распространения и структуры ламинарных пламен. Пакет программ CHEMKIN. Термодинамические базы данных. Граничные условия расчетных задач. Определение лимитирующих стадий процесса и характерных путей реакций. Анализ механизмов реакций. Анализ чувствительности. Анализ путей реакций. Математическое описание и моделирование диффузионных пламен на противотоках. Программа OPPDIF.

8. Экспериментальные методы изучения горения газовых пламен.

Типы горелок и пламен. Горелка Бунзена, Махе-Хебра, плоская горелка, сферическая горелка, горелка с противоположно направленными струями (горелка Поттера), «чашечная» горелка. Принцип стабилизации ламинарного пламени на горелке Бунзена. Одномерное пламя.

9. Измерение нормальной скорости распространения пламен.

Измерение скорости распространения пламени, метод бунзеновского пламени, теневой метод, метод Теплера (шлирен-метод). Метод измерения треков микронных частиц. Particle image velocimetry (PIV). Метод мыльного пузыря. Метод бомбы постоянного объема. Измерение скорости свободного распространения пламени методом баланса потока тепла на поверхности горелки. Измерение скорости свободного распространения пламени методом двух пламен на встречных потоках. Измерение скорости пламени по разности давлений. Скорость распространения ламинарных перемешанных углеводородных и водородных пламен.

10. Измерение структуры пламен – профили температуры и концентрации веществ в волне горения.

Измерение температуры пламени. Методика термопарных исследований профилей температуры в пламени. Задача теплообмена в газовой фазе для П-образной термопары. Причины погрешностей термопарных измерений. Применение оптических методов для измерения температуры в пламени. Метод обращения спектральных линий. Лазерно-индуцированная флуоресценция. КАРС-спектроскопия. Измерение профиля температуры в пламени с помощью пневматического зонда.

Методы измерения концентраций веществ в пламени. Масс-спектрометрический метод. Учет зондовых возмущений при измерениях химической и тепловой структуры пламени. Применение VUV-фотоионизации синхротронным излучением для изучения пламен. Спектроскопические методы: рамановская спектроскопия, лазерная индуцированная флуоресценция, когерентная антистоксова рамановская спектроскопия. Хроматография, хромато-масс-спектрометрия.

11. Методы управления процессом горения - ингибирование и промотирование горения.

Механизм ингибирования пламен добавками фосфорсодержащих соединений. Механизм деструкции фосфорорганических соединений в пламени. Влияние фосфорсодержащих органических веществ на скорость распространения, структуру и концентрационные пределы распространения углеводородо- и водородо-воздушных пламен. Анализ механизма ингибирования горения. Минимальные огнетушащие концентрации пламегасителей. Промотирование горения водородных пламен.

12. Ламинарные диффузионные пламена.

Пламена с параллельными потоками. Задача Бурке-Шумана. Диффузионные пламена на противотоках горючего и окислителя. Диффузионное горение в перемешанной горючей смеси. Пламенные шары ("flame balls").

13. Образование вредных веществ при горении, методы уменьшения их выбросов.

Образование NO при горении. Тепловой механизм (механизм Зельдовича), быстрый ("prompt") механизм, механизм образования NO из N₂O, механизм образования NO из топливного азота. Механизмы и методы уменьшения концентрации NO в продуктах горения: метод дожигания, механизм удаления NO вводом аммиака. Образование сажи в пламенах. Уничтожение токсичных фосфорорганических отходов сжиганием.

14. Горение конденсированных систем, экспериментальные методы исследования.

Модель Беляева – Зельдовича горения гомогенных конденсированных систем. Горение смесевых конденсированных систем. Модели горения конденсированных систем на молекулярном уровне. Методы измерения скорости горения конденсированных систем. Тензометрический метод. Температурные измерения в пламенах конденсированных систем. Спектроскопические методы исследования структуры пламен конденсированных систем. Зондовые масс-спектрометрические методы изучения структуры пламен конденсированных систем. Особенности метода масс-спектрометрического зондирования пламен конденсированных систем.

15. Исследование кинетики термического разложения конденсированных веществ как первичного этапа процесса их горения.

Методы изучения кинетики разложения конденсированных систем. Термогравиметрия, дифференциальная термогравиметрия, дифференциальная сканирующая калориметрия. Кинетическая масс-спектрометрия.

16. Горение энергетических материалов.

Основные характеристики горения энергетических материалов. Результаты исследования химической структуры пламен энергетических материалов, кинетики и механизма химических реакций в их пламенах.

Задачи для контрольных заданий

Задача №1

В таблице приведены экспериментальные данные по зависимости высоты конусного пламени от давления для стехиометрической пропан-воздушной смеси, полученные на цилиндрической горелке радиуса 1 см. В горелку подавался пропан с расходом $Q_{C_3H_8} = 5 \times 10^{-2}$ л/сек, который перед поступлением в горелку смешивался с воздухом. Определить барический показатель скорости горения от давления и порядок химических реакций в пламени.

P (атм)	0.1	0.2	0.6	1.0
h (см)	4.53	5.39	7.52	8.91

Задача №2

Бесхлорный окислитель N₄H₄O₄ (динитрамид аммония) при высоком давлении горит с образованием продуктов горения H₂O, N₂, N₂O, NO, при этом мольная доля N₂O в два раза больше N₂ (температура 1400 К). Определить дальнейшее повышение температуры, связанное с реакцией N₂O → N₂ + 0.5O₂.

	H ₂ O	N ₂ O	NO	N ₂	O ₂
C _p (1400K), кал моль ⁻¹ K ⁻¹	11.3	13.95	8.5	8.3	8.7
H ^o (1400K), ккал моль ⁻¹	-47.3	33.1	30.4	8.3	8.3

Задача №3

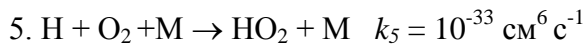
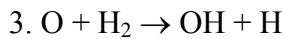
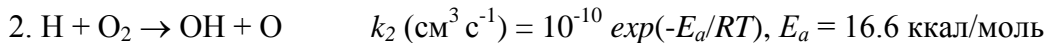
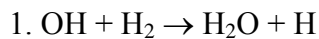
Оценить повышение давления у поверхности стационарно горящего взрывчатого вещества при P=1 атм, если зависимость скорости горения от давления линейна: $u=b \times P$. Принять, что $T_{\text{отход.газов}}=2500$ К, $M_{\text{ср}}=30$, $\rho=1.5$ г/см³, $u_0=1$ см/сек. Оценить предельную стационарную скорость горения u_{max} для этих же условий.

Задача №4

Получите соотношение для определения перепада давления на фронте пламени. Вычислить перепад давления для горения смеси 21% аммиака с воздухом при нормальных условиях, если $U_n = 17$ см/сек, $T_r = 1700$ К.

Задача №5

Кинетика окисления молекулярного водорода внутри области воспламенения определяется следующими элементарными реакциями:



Рассчитать координаты мыса полуострова воспламенения (P и T) стехиометрической смеси H₂ с O₂ для цилиндрического реактора диаметром 4 см, если гетерогенный обрыв цепей (реакция 4) осуществляется в кинетической области с эффективностью 10⁻⁴.

Задача №6

В таблице приведена зависимость температуры воспламенения (теплового взрыва) Cl₂O от давления. Найти энергию активации реакции разложения Cl₂O, если известно, что она имеет второй порядок по реагентам.

T _v , К	500	488	476
P, торр	7.9	12	18

Задача №7

Смесевое твердое топливо (плотность $\rho=1.58$ г/см³) при высоком давлении горит со скоростью 1.6 см/с. Определить радиационную поправку WRe(5%) – WRe(20%) при

термопарном измерении температуры пламени. Диаметр термопары $d=0.1$ мм, излучательная способность материала $\varepsilon=0.3$, $\lambda_{\text{газ}}=0.25$ Вт м⁻¹ К⁻¹, $\eta_{\text{газ}}=0.86 \times 10^{-4}$ Па*с. Температура, определенная без учета радиационной поправки, равна 2670 К. Постоянная Стефана-Больцмана $\sigma=5.7 \times 10^{-8}$ Вт м⁻².

Задача №8

При исследовании взрывного разложения метилнитрата в сферическом сосуде были измерены максимальные предвзрывные разогревы для следующих температур:

T (°К)	510	570
ΔT	21	26

Определить температуру самовоспламенения метилнитрата для $P=0.1$ атм в сферическом сосуде $R=10$ см. Порядок реакции $n=1$, тепловой эффект $Q = 34$ ккал/моль, $\lambda = 0.4 \times 10^{-3}$ кал см⁻¹ с⁻¹ К⁻¹, $K_0 = 2.5 \times 10^{14}$ с⁻¹.

Задача №9

Предварительно перемешанная смесь $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{Ar}$ (мольные доли 0.07/0.14/0.79) подается в горелку с начальной температурой 25°C. Известно, что в температурном интервале 300 – 2500 К зависимость теплоемкости газов от температуры имеет вид C_p (кал моль⁻¹ К⁻¹)= $a+b \times T$. Определить температуру горения смеси. Теплоотводом в горелку пренебречь.

	CH ₄	O ₂	CO ₂	H ₂ O	Ar
Δ°H _f , ккал/моль	-17.9	0	-94.05	-57.8	0
a	5.34	6.26	6.37	8.33	5.0
b×10 ³	11.5	2.75	10.1	0.15	0

Задача №10

Азотетан в газовой фазе разлагается по реакции первого порядка с константой скорости k (с⁻¹) = $1.5 \times 10^{15} \exp(-E_a/RT)$. Энергия активации реакции $E_a = 51.2$ ккал/моль, тепловой эффект $Q = 43$ ккал/моль, коэффициент теплопроводности азотетана $\lambda = 1 \times 10^{-4}$ кал см⁻¹ с⁻¹ К⁻¹. Найти температуру воспламенения азотетана в сферическом сосуде радиуса 3.6 см при давлении 190 Торр.

Литература

а) основная литература:

1. Коробейничев О.П. Физика и химия горения: Учебное пособие /Новосибирский государственный университет, Новосибирск, 2011, 250 с.
2. Варнатц Ю., Маас У., Диббл Р. «Горение. Физические и химические аспекты, моделирование, эксперименты, образование загрязняющих веществ». Москва. Физматлит. 2003
3. Fristrom, R.M. «Flame Structure and Processes». N. Y.: Oxford University Press, 1995.
4. Фристром Р.М., Вестенберг А.А. «Структура пламени». М.: Металлургия, 1969.
5. Щетинков Е.С. «Физика горения газов». М.: Наука, 1965.
6. Kuo K.K. “Principles of Combustion”. John Wiley & Sons, Inc.-Interscience Publication, 2005
7. Law C. K. “Combustion physics”, Cambridge University Press, 2006.
8. Франк-Каменецкий Д. А. «Диффузия и теплопередача в химической кинетике». М.: Наука, 1967, 1987.
9. Вильямс Ф. А. «Теория горения». М., Наука, 1976.
10. Зельдович Я. Б., Барнеблатт Г. И., Либрович В. Б. и Махвиладзе Г. М. «Математическая теория горения и взрыва» М., Наука, 1980.
11. Зельдович Я. Б., Воеводский В. В. «Тепловой взрыв и распространение пламени в газах». М.: ММИ, 1947.
12. Кондратьев В. И., Никитин Е. Е. «Кинетика и механизм газофазных реакций». М., Наука, 1974.
13. Ксондопуло Г.И. «Химия пламени». М.: Химия, 1980.
14. Лабораторные работы по курсу “Избранные главы химической физики” под ред. Б.С. Светлова, Москва, 1983, Мин. Выс. и ср. спец. образ., МХТИ им. Д.И. Менделеева.
15. Льюис Б., Эльбе Г. «Горение, пламя и взрывы в газах». М.: Мир, 1968.
16. Эмануэль Н. М., Кнорре Д. Г. «Курс химической кинетики». М.: Высшая школа, 1974. 400 с.
17. «Химия горения» (Гардинер У. ред.), пер. с англ., М. Мир, 1988.
18. «Теория горения порохов и взрывчатых веществ» (ред. О.И. Лейпунский, Ю.В. Фролов) М.: Наука, 1982
19. Зельдович Я.Б., Лейпунский О.И., Либрович В.Б. «Теория нестационарного горения пороха», М., Наука, 1975.
20. Андреев К.К. «Термическое разложение и горение взрывчатых веществ». М.: Наука, 1966.
21. Бахман Н. Н., Беляев А.Ф. «Горение гетерогенных конденсированных систем». М.: Наука, 1967, с. 114-357.
22. Новожилов Б.В. «Нестационарное горение твердых ракетных топлив». М.: Наука, 1973.

б) дополнительная литература:

23. «Масс-спектрометрия и химическая кинетика», (ред. Тальрозе В.Л.), Наука, Москва 1985.
24. Баратов А.Н. Горение – Пожар – Взрыв – Безопасность. – М.: ФГУ ВНИИПО МЧС России, 2003. – 364 с.
25. Денисов Е. Т. “Кинетика гомогенных химических реакций”. М.: Высшая школа, 1978. 367 с.
26. Пурмаль А.П. “А, Б, В ... химической кинетики”. М. ИКЦ “Академкнига” 2004.
27. Красноперов Л.Н. “Химическая кинетика”. Учебное пособие. Новосибирск, 1988.
28. Maus F., Peters N., Rogg B., Williams F.A., in : N.Peters, B.Rogg (Edds.), Rdduced Kinetic Mechanisms for Applications in Combustion Systems, Springer-Verlag, Hedelberg, 1003, p.29-43.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА

Лектор – д-р физ.-мат. наук Онищук Андрей Александрович

Программа курса

(Лекции – 36 часов, семинары – 18 часов, допуск, экзамен)

1. Основы термодинамики (лекции 1 – 5).

Предмет химической термодинамики. Основные понятия. Первый закон термодинамики. Теплота и работа, внутренняя энергия. Уравнения состояния. Теплоемкость, энтальпия. Термохимия, теплоты химических реакций, закон Гесса. Энергии химических связей. Зависимость теплоты процесса от температуры (уравнение Кирхгофа). Самопроизвольные и несамопроизвольные процессы, второй закон термодинамики. Теоремы Карно, энтропия, методы расчета энтропии. Характеристические функции. Химический потенциал.

2. Термодинамика растворов (лекции 6 – 7).

Термодинамика растворов. Законы Генри и Рауля. Реальные растворы. Положительные и отрицательные отклонения от закона Рауля. Первый закон Коновалова. Фракционная перегонка. Температура кипения и температура замерзания растворов нелетучих веществ. Азеотропные растворы. Ограниченная взаимная растворимость жидкостей. Активности компонентов раствора. Осмотическое давление. Термодинамика осмотического давления.

3. Термодинамика химического и фазового равновесия (лекции 8 – 10).

Термодинамика химического равновесия. Закон действия масс. Константа равновесия. Зависимость химического равновесия от температуры. Термодинамика фазового равновесия. Правило фаз Гиббса. Однокомпонентные системы. Двухкомпонентные системы с одной фазой переменного состава. Термический анализ.

4. Адсорбция (лекции 11 – 12).

Поверхностные явления. Адсорбция. Уравнение изотермы адсорбции Ленгмюра. Энтропия и теплота адсорбции. Уравнение изотермы полимолекулярной адсорбции паров Брунауэра, Эммета и Теллера (уравнение БЭТ).

5. Электрохимия (лекция 13).

Электрохимия. Теория электролитов, активность и коэффициент активности электролитов. Теория Дебая - Хюккеля. Потенциал ионной атмосферы. Работа образования ионной атмосферы. Электростатическая энергия электролита.

6. Статистическая термодинамика (лекция 14).

Статистическая термодинамика. Связь между статистической суммой (суммой по состояниям) и термодинамическими функциями.

7. Поверхностная термодинамика (лекции 15 – 16).

Поверхностная термодинамика. Классическая теория поверхностного натяжения. Межфазная термодинамическая теория Гиббса. Зависимость поверхностного натяжения от кривизны. Уравнение Гиббса-Толмена-Кенига-Баффа.

8. Термодинамика фазовых превращений (лекции 17 – 18).

Поверхностная термодинамика фазовых превращений. Работа образования критического зародыша. Теория гомогенной нуклеации. Фактор Лоте-Паунда-Кусаки в теории гомогенной нуклеации.

Литература

а) основная литература:

1. Герасимов Я.И., Древинг В.П., Еремин Е.Н., Киселев А.В., Лебедев В.П., Панченков Г.М., Шлыгин А.И. "Курс физической химии" т.1, М.-Л.: Химия, 1964 под общей редакцией Герасимова Я.И.
2. Герасимов Я.И., Древинг В.П., Еремин Е.Н., Киселев А.В., Лебедев В.П., Панченков Г.М., Шлыгин А.И. "Курс физической химии" т. 2, М.-Л.: Химия, 1964 под общей редакцией Герасимова Я.И.
3. Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. Статистическая физика, ч. 1.

б) дополнительная литература:

1. Д. В. Гиббс "Термодинамика. Статистическая механика". Наука, М. 1982.

6-ой семестр

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА

Лектор – д-р хим. наук, профессор Бакланов Алексей Васильевич

Программа курса

(Лекции – 32 часа, семинары – 16 часов, допуск, экзамен)

1. Предмет и основные понятия химической кинетики. (Лекция 1)

Определение скорости химической реакции. Константа скорости химической реакции. Порядок реакции. Закон действующих масс и его обоснование в рамках статистической модели. Оценка сверху для константы скорости элементарных реакций первого, второго и третьего порядков в рамках статистической модели. Причины доминирования в природе реакций первого, второго и третьего порядка. Температурная зависимость константы скорости. Закон Аррениуса. Предэкспонент и энергия активации константы скорости. Связь константы скорости бимолекулярной реакции с дифференциальным сечением реакции.

2. Формальная кинетика. (Лекции 2-4)

Формальная кинетика простых реакций. Реакции первого, второго и третьего порядков. Метод линейных анаморфоз. Кинетика установления равновесия в обратимой реакции $A \rightleftharpoons B$. Условия пренебрежения обратной реакцией.

Формальная кинетика сложных реакций. Запись кинетических уравнений для сложной реакции. Решение системы кинетических уравнений методом детерминантов. Приближение квазистационарных концентраций. Условия применения и анализ точности приближения квазистационарных концентраций. Лимитирующая стадия сложного химического процесса.

Открытые системы. Реактор идеального перемешивания. Реактор идеального вытеснения. Использование реакторов идеального перемешивания и идеального вытеснения для экспериментального изучения кинетики химических реакций.

Связь констант скорости прямой и обратной реакций через константу равновесия. Вычисление статсумм и константы равновесия. Принцип детального равновесия и его применение для вычисления констант скорости элементарных процессов.

3. Механизм элементарного химического превращения. (Лекция 5)

Поверхность потенциальной энергии. Активационный барьер и прицельный параметр. Сечение реакции и его зависимость от кинетической энергии относительного движения реагентов. Расчет константы скорости бимолекулярной реакции. Стерический фактор. Оценка в рамках теории столкновений константы скорости тримолекулярной реакции как последовательности бимолекулярных реакций.

4. Мономолекулярные реакции. (Лекция 6)

Типы мономолекулярных реакций. Квантовый и классический варианты теории Касселя. Зависимость константы скорости мономолекулярной реакции от колебательной энергии и

числа колебательных степеней свободы молекулы. Зависимость константы скорости мономолекулярного распада от давления. Схема Линдемана. Переходное давление и его оценка для реакции диссоциации двухатомных молекул. Зависимость положения области перехода от сложности молекулы. Зависимость «константы скорости в пределе высоких давлений» от температуры. Зависимость от давления константы скорости реакции рекомбинации, обратной мономолекулярной реакции распада.

5. Теория переходного состояния (метод активированного комплекса). (Лекции 7,8)

Основные предположения теории и вывод выражения для константы скорости. Расчет констант скорости мономолекулярной и бимолекулярной реакций. Сравнение с экспериментом. Нормальные значения предэкспонента константы скорости. Вариация значения предэкспонента в зависимости от строения переходного состояния. Особенности теории переходного состояния с учетом квантовых эффектов. Кинетический изотопный эффект. Термодинамическая формулировка теории переходного состояния.

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

6. Кинетика реакций в жидкости. (Лекции 9,10)

Диффузионный и кинетический пределы константы скорости. Константа скорости диффузионно-контролируемой реакции нейтральных частиц и реакции между ионами. Частота столкновений и частота встреч реагентов в растворе. Время жизни клеточной пары. Эффект клетки. Метод активированного комплекса для жидкофазных реакций. Учет сольватации ионов в рамках теории Дебая-Хюккеля и влияние сольватации на константу скорости бимолекулярной реакции с участием ионов. Солевой эффект.

7. Цепные реакции. (Лекции 11,12)

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. Работа атомного реактора как пример цепного разветвленного процесса. Полимеразная цепная реакция и ее применение в молекулярной биологии.

8. Фотохимические реакции. (Лекции 13,14)

Основные и возбужденные электронные состояния молекул. Поглощение света молекулами. Закон Ламберта-Бера. Квантовый выход. Константа скорости

фотовозбуждения. Принцип Франка-Кондона и его классическое обоснование. Квантово-механический анализ вероятности переходов между электронно-колебательными состояниями молекул под действием излучения. Фактор Франка-Кондона. Основные фотофизические и фотохимические процессы в сложных молекулах. Влияние кинетических параметров элементарных фотоиницируемых процессов на интегральные характеристики фотохимических реакций. Многофотонные процессы. Инфракрасная лазерная фотохимия. Лазерное разделение изотопов. Прогресс во временном разрешении кинетических измерений: от секундомера к аттосекундным лазерным импульсам. Фемтохимия. Измерение внутримолекулярной динамики молекул с фемтосекундным временным разрешением. Когерентный контроль химической динамики: схемы и примеры контроля химической динамики.

9. Химическая индукция и катализ. (Лекция 15)

Химическая индукция. Фактор индукции. Примеры химической индукции. Катализ. Снижение энергии активации как основной фактор каталитического ускорения реакций. Гомогенный катализ. Химические механизмы гомогенного катализа. Ферментативный катализ. Гетерогенный катализ. Адсорбция и десорбция. Особенности кинетики гетерогенных каталитических реакций.

Использование идеи химического катализа для ускорения реакции слияния ядер.

Задания

Задание № 1

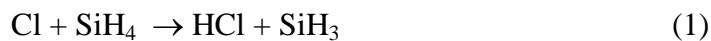
1. Константа скорости реакции атома хлора с молекулой силана измерялась при $T=300^\circ\text{K}$ в условиях псевдопервого порядка (большой избыток силана, $[\text{SiH}_4]_0 \gg [\text{Cl}]_0$). Атомы хлора получались при импульсном фотолизе S_2Cl_2 (степень диссоциации 1 %). Кинетика исчезновения атомов хлора при различных давлениях силана приведена в таблице:

$P_{\text{SiH}_4} = 0$					
t/мкс	0	50	100	150	200
[Cl], произв. ед.	7.7	5.4	3.6	2.8	2.0
$P_{\text{SiH}_4} = 1.1 \text{ мТорр}$					
t/мкс	0	50	100	150	200
[Cl], произв. ед.	7.7	3.8	1.7	0.8	0.4
$P_{\text{SiH}_4} = 2.3 \text{ мТорр}$					
t/мкс	0	25	50	75	100
[Cl], произв. ед.	7.7	4.0	2.1	1.0	0.53
$P_{\text{SiH}_4} = 3.2 \text{ мТорр}$					
t/мкс	0	25	50	75	100
[Cl], произв. ед.	7.7	3.2	1.4	0.6	0.25

$$P_{SiH_4} = 5.4 \text{ мТорр}$$

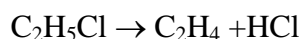
t/мкс	0	25	50	75	100
[Cl], произв. ед.	7.7	2.4	0.7	0.24	

За исчезновение атомов хлора ответственны следующие процессы:



Определить константу скорости k_1 . Использовать метод линейных анаморфоз, прямые проводить методом наименьших квадратов. (6 баллов)

2. Константа скорости мономолекулярного распада хлористого этила



зависит от температуры следующим образом:

t/°C	470	500	520	550	580
k/c ⁻¹	6.8·10 ⁻⁴	0.0026	0.0081	0.026	0.111

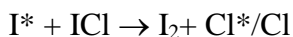
Определить энергию активации и предэкспоненциальный множитель константы скорости этой реакции. (4 балла)

3. При реакции хлора с окисью азота в газовой фазе при 300°K скорость накопления хлористого нитрозила следующим образом зависит от давления реагентов:

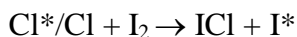
$P_{NO} / \text{Торр}$	80	150	240	240	240
$P_{Cl_2} / \text{Торр}$	150	150	150	50	300
$\frac{d[NOCl]}{dt} \times 10^{-15} \text{ см}^{-3} \text{ с}^{-1}$	2.3	8.1	21	6.9	42

Определить суммарный порядок реакции и порядок по реагентам. Написать стехиометрическое уравнение реакции, предполагая, что реакция протекает в одну стадию. Определить константу скорости реакции. (6 баллов)

4. Известно, что в реакции электронно возбужденного атома иода I^* в состоянии ($^2P_{1/2}$) с молекулой ICl



при $T=300 \text{ K}$ атомы хлора с вероятностью 60 % образуются в возбужденном состоянии $^2P_{1/2}$. Используя принцип детального равновесия, рассчитайте, во сколько раз отличается константа скорости обратной реакции



с участием возбужденного атома $\text{Cl}(^2P_{1/2})$ по сравнению с реакцией невозбужденного атома $\text{Cl}(^2P_{3/2})$. Разность энергий этих состояний атома хлора равна: $\Delta E = E(^2P_{1/2}) - E(^2P_{3/2}) = 882 \text{ см}^{-1}$. (6 баллов)

5. В струевой цилиндрический реактор с площадью сечения $S = 5 \text{ см}^2$ и скоростью откачки $Q = 1 \text{ л/с}$ поступает аргон, содержащий кислород (0,002 %), из объема с аргоном при давлении $P_{\text{Ar}} = 1 \text{ атм}$ и $T = 300 \text{ К}$ со скоростью вытекания $q = 10 \text{ см}^3/\text{с}$. В реактор также вводятся в качестве малой добавки атомы иода в электронно-возбужденном состоянии, генерируемые с помощью ВЧ-разряда в смеси $\text{I}_2 + \text{Ar}$. В реакторе происходит столкновительная передача возбуждения с атомов иода на кислород в процессе



с константой скорости $k_1 = 2,7 \cdot 10^{-11} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$. Возбужденные молекулы кислорода O_2^* теряют энергию в процессе релаксации

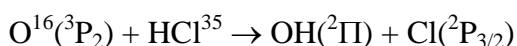


с константой скорости $k_2 = 1 \cdot 10^{-20} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$.

Найдите, на каком расстоянии от места ввода возбужденных атомов иода достигается максимальная концентрация возбужденных молекул кислорода O_2^* . (10 баллов)

Задание № 2

6. Для реакции



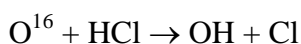
рассчитано сечение поверхности потенциальной энергии вдоль координаты реакции. Определены величина классического активационного барьера $\varepsilon_0 = 7.4 \text{ ккал/моль}$ и следующие характеристики переходного состояния: комплекс $(\text{O}-\text{H}-\text{Cl})^\ddagger$ - линейный с расстояниями $r^\ddagger(\text{O}-\text{H}) = 1.14 \text{ \AA}$ и $r^\ddagger(\text{H}-\text{Cl}) = 1.44 \text{ \AA}$, и частотами колебаний $\bar{\nu}_1^\ddagger = 484 \text{ см}^{-1}$, $\bar{\nu}_2^\ddagger = \bar{\nu}_3^\ddagger = 514 \text{ см}^{-1}$.

Рассчитать константу скорости этой реакции по теории переходного состояния при температуре $T = 300 \text{ К}$. Параметры молекулы HCl : $r(\text{H}-\text{Cl}) = 1.27 \text{ \AA}$, $\bar{\nu} = 2990 \text{ см}^{-1}$.

Кратность вырождения основного электронного состояния для активированного комплекса $g_{\text{эл}}^\ddagger$ принять равной кратности вырождения для основного электронного состояния реагентов, равной $g_{\text{эл}} = 5$.

Определить температурную зависимость предэкспонента константы скорости в пренебрежении вкладом колебательных статсумм. Какую температурную зависимость константы скорости предсказывает теория переходного состояния для треугольного активированного комплекса? (8 баллов)

7. Рассчитать изменение константы скорости реакции



при изотопном замещении Н на D в молекуле хлористого водорода HCl при температуре T=300°K. Для расчета k_H/k_D использовать теорию переходного состояния. Параметры переходного состояния (O-H-Cl)[‡] и молекулы HCl взять из условия задачи №6. Частоты колебаний комплекса (O-D-Cl)[‡] равны $\bar{\nu}_1^{\#}=483 \text{ см}^{-1}$, $\bar{\nu}_2^{\#}=\bar{\nu}_3^{\#}=368 \text{ см}^{-1}$, а частота колебаний молекулы DCl равна $\bar{\nu}=2145 \text{ см}^{-1}$. (7 баллов)

8. Рассчитать константу скорости реакции, лимитируемой диффузией, если взаимодействуют две частицы одинакового радиуса $r_1=r_2=2 \text{ \AA}$:

- частицы нейтральные;
- частицы заряжены $z_1 = z_2 = 1$;
- частицы заряжены $z_1 = -z_2 = 1$.

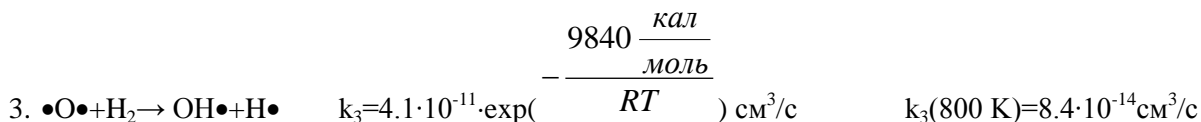
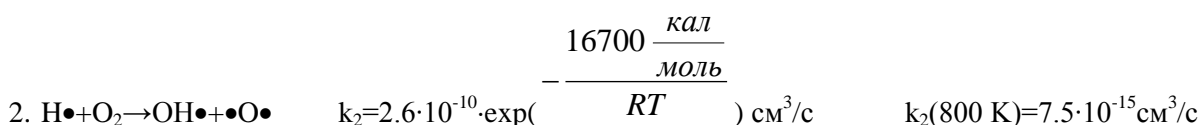
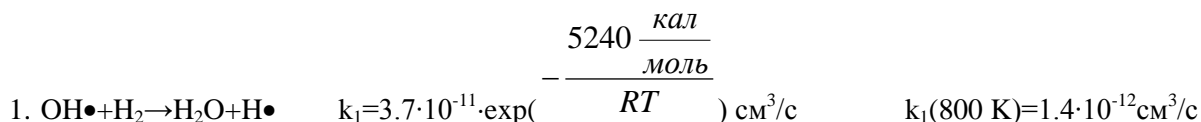
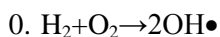
Реакция протекает в водном растворе при 25°С ($\eta=10^{-2}$ Пз, $\epsilon=81$). (5 баллов)

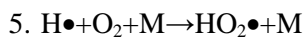
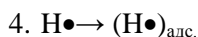
9. В газовой смеси водорода и хлора ($[H_2]_0=[Cl_2]_0=10^{17} \text{ см}^{-3}$) излучением ртутной лампы ($\lambda=330 \text{ нм}$) интенсивностью 0.5 мВт/см^2 инициируется цепная реакция :



Рассчитать квазистационарную концентрацию атомов хлора и длину цепи реакции в начальный момент времени, полагая, что квазистационарный режим протекания реакции устанавливается мгновенно. Известно, что сечение поглощения фотона молекулой хлора на длине волны 330 нм равно $\sigma=10^{-19} \text{ см}^2$, а квантовый выход атомов хлора при этом равен $\phi=2$. Предполагается, что константа скорости k_4 не зависит от типа частицы M. Изменением интенсивности по длине реактора, связанным с поглощением, можно пренебречь. (8 баллов)

10. Цепное воспламенение в смеси водорода с кислородом в основных чертах может быть описано следующим механизмом:





$$k_5 = 10^{-32} \text{ см}^6/\text{с}$$

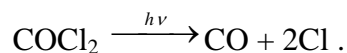
Требуется :

1) найти пределы воспламенения стехиометрической смеси водорода с кислородом при $T=800 \text{ К}$ в цилиндрическом реакторе диаметром $d=5 \text{ см}$, если эффективность гибели атома водорода при столкновении со стенкой сосуда равна $\varepsilon=10^{-4}$ и для обрыва цепи на стенке реализуется кинетический предел;

2) нарисовать качественно полуостров воспламенения и найти положение мыса полуострова воспламенения.

Слабой зависимостью k_4 от температуры можно пренебречь. Значение константы скорости k_5 полагать независимой от сорта третьей частицы ($\text{M}=\text{H}_2$ или O_2). (10 баллов)

11. Найдите концентрацию атомов хлора в кювете с фосгеном COCl_2 ($P_{\text{COCl}_2} = 1 \text{ Торр}$, $T=300^\circ\text{К}$), образовавшихся в зоне “засветки” после действия импульса эксимерного лазера KrF ($\lambda=248 \text{ нм}$, энергия импульса 10 мДж , площадь сечения пучка 1 см^2). Известно, что молекула COCl_2 после поглощения кванта излучения (сечение поглощения $\sigma=9 \times 10^{-20} \text{ см}^2$) распадается, давая 2 атома хлора:



Ослаблением интенсивности излучения по длине кюветы можно пренебречь. (5 баллов)

Итого 75 баллов.

- Задание сдается в форме беседы с преподавателем в специально отведенное время (прием заданий).
- За сданные вовремя задачи из Задания и за контрольные начисляются **баллы**. Задача считается сданной **вовремя**, если она сдана не позже даты, указанной в задании. За несданные вовремя задачи баллы не начисляются!
- Неспособность студента быстро ответить на технические вопросы по представленному решению считается попыткой сдать списанную задачу. В этом случае баллы за задачу не начисляются.
- К полученным за задания баллам добавляются баллы, полученные на трех контрольных (25 баллов).
- Для допуска к устному экзамену необходимо в течение семестра по результатам контрольных и заданий получить не менее 70 баллов. В случае получения меньшего числа баллов для допуска к устной части экзамена студенту необходимо правильно решить за фиксированное время две (если в течение семестра набрано менее 40 баллов) или одну (если в течение семестра набрано более 40, но менее 70 баллов) задачу, эквивалентные по сложности задачам из заданий.

Литература

1. Бакланов А.В., Химическая кинетика. Учебное пособие. Новосибирск, 2009.
2. Красноперов Л.Н., Химическая кинетика. Учебное пособие. Новосибирск, 1988.
3. Кондратьев В.Н., Никитин Е.Е., Кинетика и механизм газофазных реакций. М.: Наука, 1974.
4. Семенов Н.Н., Цепные реакции. 2-е изд.. М.: Наука, 1986.
5. Денисов Е.Т., Саркисов О.М., Лихтенштейн Г.И., Химическая кинетика. М.: Химия, 2000.
6. Эйринг Г., Лин С.Г., Лин С.М., Основы химической кинетики. М.: Мир, 1983.
7. Робинсон П., Холбрук К., Мономолекулярные реакции. М.: Мир, 1975.
8. Levine R.D., Molecular Reaction Dynamics, Cambridge, University Press, 2005.

ФИЗИЧЕСКАЯ ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Лектор – д-р хим. наук, доцент Зибарев Андрей Викторович

Программа курса

(Лекции – 32 часа, экзамен)

Курс состоит из 15 лекций, разделенных на 3 основных блока: 1) молекулярная и электронная структура органических соединений; 2) основы теории реакционной способности органических соединений; и 3) основные реакции органических соединений и их механизмы.

1. Химия как наука. Органическая химия. Специфика состава и строения органических соединений. Исторические, информационные и дидактические причины выделения органической химии в отдельную дисциплину. Физическая химия. Физическая органическая химия – ее предмет и место среди других химических дисциплин. Основные типы органических соединений. Основные структурные классы органических соединений, изомерия. Геометрия свободных молекул алканов, алкенов, алкинов и аренов. Отсутствие концептуальных границ между органической химией и другими химическими дисциплинами: химия – единый предмет.

2. Концепция гибридизации атомных орбиталей (АО) и основанная на ней структурная интерпретация основных типов химических связей в молекулах органических соединений. Область применимости концепции гибридизации АО. Неадекватность концепции гибридизации при описании электронной структуры органических соединений. Функциональные и субстанциальные модели в науке. Большая концептуальная близость химии к нечеткой логике (fuzzy logic), чем к формальной.

3. Молекулярные орбитали (МО). Физические свойства органических молекул: энергия ионизации и теорема Коопманса для занятых МО. Типичные значения энергий ионизации основных классов органических соединений. Сродство к электрону и теорема Купманса для виртуальных МО. Типичные значения сродства к электрону основных классов органических соединений. Граничные орбитали, электроотрицательность по Малликену и абсолютная жесткость по Пирсону. Типичные значения жесткости по Пирсону основных классов органических соединений. Электроотрицательность по Аллену – третье измерение периодической таблицы элементов.

4. Электроотрицательность по Полингу и ее использование для оценки полярности ковалентной связи. Эффективный заряд и ковалентный радиус атома в молекуле. Дипольный момент молекулы и его связь с ее симметрией. Поляризуемость химических соединений.

5. Функциональные группы и основанная на них классификация органических соединений. Реакционная способность: основные понятия, общая классификация химических реакций. Основные типы реакций и реагентов в органической химии: реакции замещения, присоединения, элиминирования и изомеризации (перегруппировки); нуклеофилы, электрофилы и радикалы. Типичные примеры реакций замещения и присоединения.

6. Типичные примеры реакций элиминирования и изомеризации. Топологическая классификация органических реакций. Классические представления о влиянии структуры

молекул на механизмы реакций: стереоэлектронные эффекты заместителей: индуктивный эффект, мезомерный эффект, гиперконъюгация; ван-дер-ваальсовы радиусы атомов и функциональных групп.

7. Термодинамика и кинетика химических реакций. Термодинамические функции: энтальпия, энтропия и свободная энергия Гиббса. Условие протекания химической реакции. Изменение энтальпии в ходе химической реакции и ее связь с тепловым эффектом реакции. Изменение энтропии в ходе химической реакции. Теория переходного состояния. Постулат Хэммонда. Возможность надежного квантово-химического расчета переходного состояния. Энергия активации и скорость химической реакции. Лимитирующая стадия. Термодинамический и кинетический контроль химической реакции.

8. Теория граничных орбиталей. Сравнительная эффективность орбитальных взаимодействий при формировании переходного состояния. Количественная оценка эффективности орбитальных взаимодействий: уравнение Клопмана-Салема и его анализ. Область применимости уравнения Клопмана-Салема.

9. Теория Пирсона абсолютной жесткости. Жесткие и мягкие кислоты (электрофилы) и основания (нуклеофилы). Связь с уравнением Клопмана-Салема. Упрощенное уравнение Клопмана-Салема и его применение при анализе реакционной способности органических соединений.

10. Механизмы реакций замещения. Нуклеофильное замещение у насыщенного атома углерода: механизмы SN_1 , SN_2 и SN_i . Стереохимические аспекты: хиральность, энантиомерия, рацемизация. Анхимерное содействие замещению. Влияние вступающих и уходящих групп.

11. Замещение в ароматических соединениях. Особенности электронной структуры аренов. Правило Хюккеля и его молекулярно-орбитальная интерпретация. Дьюаровская энергия резонанса. Ароматичность и антиароматичность. Нуклеофильное замещение: механизмы SN_{2ar} и ариновый; викариозное замещение.

12. Электрофильное замещение в ароматических соединениях: нитрование, галогенирование, реакция Фриделя-Крафтса, сульфирование. Ориентация замещения: орто/пара- и мета-замещение; ипсо-замещение. Радикальное замещение. Методы генерации радикалов и их реакционная способность. Электрофильные и нуклеофильные радикалы. Радикальное галогенирование и окисление алканов; цепные и не цепные реакции. Радикальное замещение в аренах: фенилирование и гидроксילирование.

13. Механизмы реакций присоединения. Электрофильное присоединение к алкенам: бромирование. Региоселективное присоединение галогеноводородов: правило Марковникова и его интерпретация. Гидратация, гидроксילирование. Особенности электрофильного присоединения к сопряженным диенам. Радикальное присоединение к алкенам, сопряженным диенам и аренам. Нуклеофильное присоединение к непредельным соединениям.

14. Механизмы перicyклических реакций. Циклоприсоединение: реакции Дильса-Альдера, 1,3-диполярного циклоприсоединения и хелетропные. Сигматропные перегруппировки: 1,5-сигматропный сдвиг и перегруппировка Коупа. Электроциклические реакции. Стереохимия перicyклических реакций. Правила Вудворда-Хоффмана. Принцип Эванса.

15. Механизмы реакций элиминирования. Нуклеофильное элиминирование с образованием двойной связи: механизмы $E1$, $E2$ и $E1cB$ и их стереохимия. 1,1-

Элиминирование. Электрофильное элиминирование. Радикальное элиминирование. Механизмы перегруппировок: перегруппировки Вагнера-Меервейна и аллильная.

Литература

а) основная литература:

1. E.A. Anslyn, D.A. Daugherty, *Modern Physical Organic Chemistry*, University Science Books: Sausalito, CA, 2005.
2. П. Сайкс, *Механизмы реакций в органической химии – вводный курс*, М.: Химия, 2000.
3. П. Сайкс, *Механизмы реакций в органической химии*, М.: Химия, 1977.
4. I. Fleming, *Frontier Orbitals and Organic Chemical Reactions*, London: Wiley, 1978.
5. R.G. Pearson, *Chemical Hardness*, Weinheim: Wiley-VCH, 1997.
6. P.W. Atkins, *Physical Chemistry*, Oxford: Oxford University Press, 1986.

б) численные данные:

1. R.D. Lide (Ed.), *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, Boca Raton: CRC Press, 1996.

в) дополнительная литература:

1. В.Г. Цирельсон, *Квантовая химия. Молекулы, молекулярные системы и твердые тела*, М.: БИНОМ, 2010.
2. Р. Бейдер, *Атомы в молекулах (квантовая теория)*, Москва: Мир, 2001.
3. N.N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemistry of the Elements*, Oxford: Butterworth-Heinemann, 1997.
4. E.A.V. Ebsworth, D.W.H. Rankin, S. Craddock, *Structural Methods in Inorganic Chemistry*, Oxford: Blackwell Scientific Publications, 1991.

IV курс

7-ой семестр

СПЕКТРОСКОПИЯ МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА

Лектор – д-р физ.-мат. наук, профессор Дзюба Сергей Андреевич

Программа курса

(Лекции – 36 часов, семинары – 36 часов, зачет, экзамен)

1. Понятие магнитного резонанса. Магнитные моменты электрона 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.
2. 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).
3. 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.
4. Контактное СТВ в органических радикалах. С-Н фрагмент. Соотношение Мак-Коннела. Расчет спиновых плотностей на атомных орбиталях с помощью метода Хюккеля. Пример: бензильный радикал. СТВ с бета-протонами, сверхсопряжение. Пример: циклогексадиенильный радикал.
5. Спин-орбитальное взаимодействие и g-фактор в ЭПР. Поправки к гамильтониану в магнитном поле. Анизотропный g-фактор.
6. ЭПР радикалов в твердых телах. Влияние анизотропии g-фактора. Форма линии ЭПР в полиориентированной системе. Магнитное электрон-ядерное диполь-дипольное взаимодействие, анизотропное СТВ. Влияние анизотропии СТВ.
7. ЭПР ионов переходных металлов. d-орбитали. Ион Cu^{2+} в октаэдрическом комплексе с тетрагональным искажением. Потенциал кристаллического поля. Высокоспиновые и низкоспиновые комплексы.
8. Природа химического сдвига. Диамагнитный и парамагнитный вклады. Формулы Лэмба и Рамсея. Тензорный характер химсдвига. Кольцевые электронные токи в циклических системах. Измерение химсдвига.
9. Природа ядерных спин-спиновых взаимодействий. Взаимодействие ядерных спинов в молекуле. Спин-спиновые взаимодействия в органических соединениях.
10. ЯМР в твердых телах. Анизотропия химического сдвига. Магнитное диполь-дипольное взаимодействие ядер. Уровни энергии и спектр ЯМР системы из двух неэквивалентных спинов. Форма спектра в полиориентированной системе. Вращение образца под магическим углом.
11. Уравнения Блоха. Движение макроскопического магнитного момента. Ларморова прецессия. Уравнения Блоха. Вращающаяся система координат. Эффективное поле.

Классическое описание резонанса. Стационарное решение уравнений Блоха. Поглощаемая мощность. Сигналы поглощения и дисперсии. Лоренцева форма линии. Насыщение.

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

13. Спиновая релаксация. Спин-решеточная релаксация в двухуровневой системе. Функция корреляции случайного процесса. Поперечная релаксация: векторная модель. Адиабатический и неадиабатический вклады. Однородная и неоднородная ширины линий.

14. Двойной резонанс. Электрон-ядерный эффект Оверхаузера. Двойной электрон-ядерный резонанс. Кросс-поляризация в ЯМР.

15. Свободная индукция и спиновое эхо. Угол поворота и условие полного возбуждения спектра. Спад свободной индукции. Спиновое эхо. Первичное и стимулированное эхо. Метод Карра-Парселла-Мейбум-Гилла. Измерение T1. Спиновое эхо в ЯМР системы AX.

16. Импульсная Фурье-спектроскопия. Линейный отклик. Соответствие стационарных и Фурье-спектров. Выигрыш в чувствительности.

17. Двумерная Фурье-спектроскопия. Двумерное разделение химических сдвигов и скалярных взаимодействий. Двумерная корреляционная спектроскопия (COSY).

18. Магнитно-резонансная томография. Изображение в ЯМР с помощью градиентов магнитного поля. Изображение на основе спада свободной индукции. Изображение с помощью спинового эха. Зависимость сигнала от РЧ-импульсов и частоты повторения. Изображение с помощью рефокусированного градиентом спинового эха. Изображение с помощью инверсии-восстановления.

План семинарских занятий

Семинарист – к.ф.-м.н. Крумкачева Олеся Анатольевна

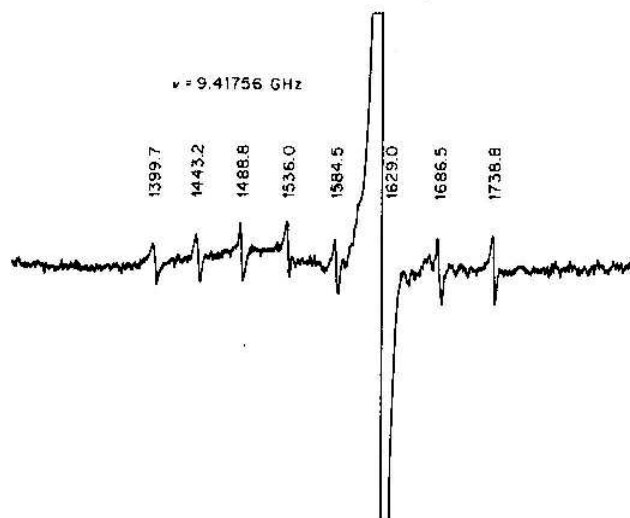
1. Уровни энергии спинов в магнитном поле. Макроскопическая намагниченность для систем с произвольным спином.
2. Изотропные спектры ЭПР в жидкости. Мультиплетная структура спектров ЭПР, правила построения и анализа спектров ЭПР.
3. Поправки второго порядка теории возмущений в спектрах ЭПР.
4. ЯМР в жидкости. Влияние электроотрицательности заместителей на химические сдвиги. Типичные спин-спиновые взаимодействия в органических молекулах. Точное решение для двухспиновой системы и его дальнейший анализ в различных условиях, приводящий к пониманию магнитной эквивалентности ядер и номенклатуре ЯМР систем АВ и АХ. Условия наблюдаемости спин-спиновых взаимодействий.
5. Контактное СТВ в органических радикалах. СН-фрагмент и сверхсопряжение. Расчет спиновых плотностей π -системы ряда сопряженных органических радикалов методом Хюккеля. Примеры анализа структур радикалов для применения метода Хюккеля и соотношения Мак-Коннела для расчета спектров ЭПР.
6. Расчет влияния кольцевых токов на спектры ЯМР полиароматических молекул (на примере нафталина).

7. Построение спектров ЯМР с использованием таблиц химических сдвигов и спин-спиновых взаимодействий в органических соединениях. Анализ реальных спектров ЯМР органических соединений в растворах.
8. Понятие о природе анизотропии тензоров g -фактора и СТВ. Вычисление анизотропного g -фактора p -электрона в кристаллическом поле.
9. Спиновая релаксация. Оценка скорости электронной релаксации радикала в жидкости при известных значениях тензоров g -фактора и СТВ радикала в твердом состоянии.
10. Эффекты обмена в спектрах магнитного резонанса. Вычисление условий обмена для моно- и бимолекулярных процессов. Вычисление трансформаций в спектрах ЭПР и ЯМР в условиях медленного и быстрого обмена.
11. Двухчастотные методы в магнитном резонансе: ENDOR, INDOR, эффект Оверхаузера.
12. Свободная индукция, спиновое эхо и Фурье-спектроскопия. Влияние химических процессов на вид спектров в условиях импульсной регистрации (на примере мономолекулярной реакции с обратной константой скорости, сравнимой по величине со временем релаксации спинов).

Задания

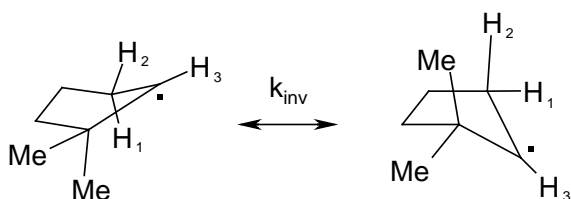
Задание №1 (сдать до 30 октября)

1. Схематически изобразите ожидаемый спектр ЯМР первого порядка для каждой из следующих систем: а) A_X3 ; б) A_2X_2 ; в) A_3X_3 ; г) A_2X_4 .
2. В двухъядерной системе (оба спина ядер равны $1/2$) резонансные частоты равны ω_1 и ω_2 , соответственно, а энергия взаимодействия спинов - J . Найдите энергии системы для следующих отношений δ/J : 0.1; 0.5; 1.0; 2.0 и 10.0, где $\delta = \omega_1 - \omega_2$. Схематически изобразите спектры ЯМР для каждого случая, указав вычисленные интенсивности переходов.
3. Изобразите схематически друг над другом протонные спектры ЯМР соединений C_2H_5F , C_2H_5Cl , C_2H_5Br , C_2H_5OH , $C_2H_5NH_2$. Объясните изменение в положении резонанса CH_2 (метиленовых) и CH_3 (метильных) протонов.
4. Экспериментальные значения констант СТВ в изопропильном радикале ($CH_3\dot{C}HCH_3$): H: 2.194 мТ и ^{13}C : 11.36 мТ для CH -фрагмента; H: 2.469 мТ и ^{13}C : 4.67 мТ для CH_3 -групп. Оцените спиновые плотности на всех атомах в радикале. Какая спиновая плотность должна быть для радикала в целом?
5. На рисунке представлен спектр ЭПР ионов Fe^+ и Co^{2+} в MgO при температуре 4.2 К. В рамках теории возмущений второго порядка рассчитать изотропный спектр ЭПР иона Co^{2+} (электронная конфигурация $3d^7$, $g_{iso} = 4.280$, $a_{iso} = 290.55$ МГц, $S = 1/2$, $I_{Co} = 7/2$. $\gamma_{Co} = 0.63 \cdot 10^4 \text{ rad} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{G}^{-1}$). Оценить, насколько хорошо рассчитанный спектр соответствует экспериментальному. Найти g -фактор Fe^+ , используя экспериментальные значения частоты и магнитного поля переходов, представленные на рисунке. Частоты переходов соответствуют нулевому значению первой производной.



6. В рамках метода Хюккеля рассчитать спектры ЭПР пентадиенильного радикала ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2\bullet$) и анион-радикала акролеина ($\text{O}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2^{\bullet-}$). В последнем случае кулоновские (α) и резонансные (β) интегралы для кислорода принять равными $\alpha_{\text{O}} = \alpha_{\text{C}}$ и $\beta_{\text{CO}} = 1.2 \cdot \beta_{\text{CC}}$.

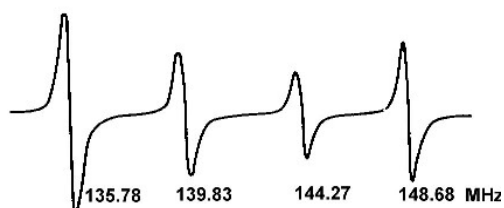
7. 2,2-диметилциклопентильный радикал имеет две инверсные конформации. Константы СТВ протона в 3-ем положении равны 1.5 мТ, а протонов CH_2 -группы - 2.0 и 1.0 мТ в экваториальном и аксиальном положениях, соответственно.



Построить спектр ЭПР данного радикала а) в отсутствии инверсии; б) при медленной инверсии ($K_{\text{inv}} \ll \text{СТВ}$); в) при быстрой инверсии ($K_{\text{inv}} \gg \text{СТВ}$). Для последнего случая оценить энергию активации инверсии кольца 2,2-диметилциклопентильного радикала, если ширина обменно-суженных компонент спектра при $T = 250\text{K}$ равна 0.25 мТ; при 300K – 0.15 мТ, а крайних компонент спектра – 0.02 мТ при обеих температурах.

8. На рисунке приведен спектр ENDOR иона Co^{2+} в MgO при 4.2 К. Частоты переходов соответствуют нулевому значению первой производной. Регистрация проводится по ЭПР-переходу $\Delta M_s = \pm 1$, $M_I = +1/2$ в поле 1561 Гаусс и частоте 9.563 ГГц, $g = 4.280$.

а) Объясните, почему в спектре ENDOR наблюдается 4 линии;



б) используя результаты расчетов уровней энергии во втором порядке теории возмущения из задачи 5, определите экспериментальную изотропную константу СТВ.

Задание №2 (сдать до 30 декабря)

9. За счет расщепления в электростатическом поле окружения энергетические уровни p -электрона расположились следующим образом $E_z = E$, $E_x = E + \Delta_1$ и $E_y = E + 2\Delta_1$. Определить g -тензор основного состояния электрона. Константа спин-орбитального взаимодействия λ .

10. Найти сдвиг линии ЭПР за счет усредненного СТВ с быстрорелаксирующим ядерным спином. Что произойдет, если: а) ядерный резонанс насыщен; б) электронный резонанс насыщен и существует эффект Оверхаузера.

11. Молекулы CF_3H поместили в магнитное поле и подействовали 90° -ым радиочастотным импульсом с несущей частотой ω . Получите выражение для сигнала свободной индукции (ССИ). Константа спин-спинового взаимодействия $J_{\text{HF}} = J$. Релаксацией пренебречь.

12. Изобразить графически результат предыдущей задачи для случая резонанса на ядрах ^{19}F при условии: а) $\gamma_{\text{F}}H_0 = \omega$; а также для случая резонанса на протонах, если: б) $\gamma_{\text{H}}H_0 = \omega$, в) $\gamma_{\text{H}}H_0 + 4J = \omega$.

13. Для задачи 12 предложите способ получения полного частотного спектра из ССИ, аналогичного спектру медленного прохождения (использовать возможность независимой регистрации ССИ в двух взаимно перпендикулярных направлениях x и y).

14. Нарисовать схематически спектр ЯМР ^{13}C молекулы ацетона. Константа спин-спинового взаимодействия для углеродов, непосредственно связанных с протонами, $J_{13\text{C-H}} = J$. Другими константами пренебречь. Что произойдет со спектром а) при постоянном насыщении протонного резонанса и б) при снятии насыщения протонного резонанса во время регистрации ССИ.

15. Как должен выглядеть спектр ЯМР PF_5 (тригональная бипирамида, ядра фтора образуют систему A_2X_3) а) в отсутствие обменных процессов; б) при быстром внутримолекулярном обмене атомов фтора; в) при быстром межмолекулярном обмене аксиальными атомами фтора. Отдельно рассмотреть случаи резонанса на ядрах фтора (^{19}F , $I=1/2$) и фосфора (^{31}P , $I=1/2$). Константы спин-спинового взаимодействия расположены в ряду $J_{\text{PA}} > J_{\text{PX}} > J_{\text{AX}}$.

16. Для стабильного радикала ди-трет-бутилнитроксида экспериментальные значения g -тензора (g_{xx} , g_{yy} , g_{zz}) = (2.0078, 2.0062, 2.0027) и тензора СТВ атома азота ^{14}N ($I=1$) (A_{xx} , A_{yy} , A_{zz}) = (0.76, 0.60, 0.318), мТ. Исходя из этих значений, оценить скорость электронной и ядерной релаксации стабильного радикала в растворе во внешнем магнитном поле 0.3 Тл. Вязкость растворителя 1 спз, $T=300$ К, гидродинамический радиус радикала 0.3 нм.

- Сдача задания происходит в форме беседы с преподавателем в специально отведенное время (прием заданий).
- Неспособность студента ответить на технические вопросы по представленному решению считаются попыткой сдать списанную задачу. В этом случае прием задачи откладывается до следующего приема заданий.
- Для получения зачета (и допуска к экзамену) необходимо сдать все задачи из Задания.
- Приём заданий прекращается 30 декабря!

Литература

а) основная литература:

1. Дзюба С.А. Основы магнитного резонанса. Новосибирск: Изд-во НГУ, 2010.
2. Керрингтон А., Мак-Лачлан Э. Магнитный резонанс и его применение в химии. М.: Мир, 1970.
3. Бакс Э. Двумерный ядерный магнитный резонанс в жидкости. Новосибирск: Наука, 1989.
4. Эрнст Р., Боденхаузен Д., Вокаун А. ЯМР в одном и двух измерениях. М.: Мир, 1990.

б) дополнительная литература:

1. Салихов К. М., Семенов А. Г., Цветков Ю. Д. Электронное спиновое эхо и его применение. Новосибирск: Наука, 1976.
2. Slichter C. P. Principles of magnetic resonance (3rd edition). Berlin: Springer-Verlag, 1990.
3. Фримэн Р. Магнитный резонанс в химии и медицине. М.: КРАСАНД, 2009.
4. Hore P. J. Nuclear magnetic resonance. Oxford: Oxford University Press, 1995.

8-ой семестр

КВАНТОВАЯ МЕХАНИКА МОЛЕКУЛ

Лектор – канд. хим. наук Поздняков Иван Павлович

Программа курса

(Лекции – 32 часа, семинары – 16 часов, зачет, экзамен)

1. Атомы водорода и гелия – модельные системы для описания одно- и многоэлектронных атомов (Лекция 1).

Уравнение Шредингера для атома водорода и его решение. Волновые радиальные и угловые функции. Квантовые числа. Водородоподобные одноэлектронные атомы. Принцип Паули и определитель Слейтера. Атом гелия – модельная система для многоэлектронных атомов. Учет межэлектронного взаимодействия по теории возмущений и с помощью вариационного принципа

2. Подходы к описанию многоэлектронных систем. Химические свойства атомов (Лекции 2-3).

Слейтеровские радиальные функции, оценка размеров многоэлектронных атомов. Одноэлектронное приближение, самосогласованное поле, методы Хартри и Хартри – Фока. Заполнение электронных орбиталей, электронные конфигурации и периодическая таблица Менделеева. Химические свойства атомов. Потенциал ионизации и средство к электрону.

3. Спин-орбитальное взаимодействие (Лекции 3-4).

Иерархия взаимодействий в атоме, спин-орбитальное взаимодействие. Термы атомов, схемы Рассел – Саундерса и $j-j$ – связи. Правила Гунда, образование прямых и обращенных мультиплетов. Волновые функции и энергии атомных термов. Правила отбора для дипольных переходов в атомной спектроскопии.

4. Двухатомные молекулы (Лекция 5).

Систематика термов двухатомных молекул. Молекулярные термы, возникающие при сближении двух атомов. Правила Вигнера-Витмера для гомоядерных молекул. Учет спин-орбитального взаимодействия по Гунду. Правила отбора для дипольных переходов в спектроскопии двухатомных молекул. Приближение Борна – Оппенгеймера. Метод Гайтлера – Лондона (метод валентных схем), причина возникновения химической связи.

5. Метод молекулярных орбиталей (МО) (Лекция 6).

Основные приближения метода МО. Построение волновой функции многоатомной молекулы как линейной комбинации атомных орбиталей (МО ЛКАО). Кулоновский и резонансный интегралы в методе МО. Нахождение основного терма двухатомных молекул на примере молекулы кислорода. Корреляционные диаграммы Уолша. Метод МО в приближении Хюккеля (МОХ).

6. Элементы теории групп. Теория представлений. (Лекция 7)

Определение и свойства группы. Операции симметрии, характерные для точечных групп. Основные положения теории представлений – понятия базиса, матрицы и характера представлений. Свойства характеров неприводимых представлений (НП). Разложение приводимых представлений (ПП) по базису НП, прямое произведение представлений.

7. Применение теории представлений для описания молекулярных систем (Лекция 8)

Систематика термов молекул в рамках теории представлений. Применение теории групп для нахождения МО, электронных конфигураций и термов молекул (вода, аммиак, бензол, бутadiен). Правила отбора для оптических дипольных переходов в сложных молекулах.

8. Применение метода МОХ к определению строения и свойств молекулярных π -систем (Лекции 9-10).

Общие свойства детерминантов Хюккеля в методе МОХ. Индексы реакционной способности – π -заряд, спиновая плотность, порядок связи, индекс свободной валентности. Альтернантные углеводороды, расположение уровней энергии, симметрия молекулярных орбиталей, распределение спиновой плотности в нечетных альтернантных углеводородах. Циклические π -системы, энергии и вид МО. Определение энергии и вида МО линейных π -систем посредством достроения линейной системы до соответствующей циклической. Учет гетероатомов в методе МОХ.

9. Теория заместителей (Лекция 11).

Понятие об индуктивных и мезомерных заместителях. Учет влияния индуктивных заместителей в рамках теории возмущений. Поляризуемость атом – атом. Альтернирование заряда в ароматических молекулах с заместителями. Влияние индуктивных заместителей на вырожденные уровни энергии в π -системах. Учет мезомерных заместителей во втором порядке теории возмущений.

10. Применение теории возмущений для π -систем. (Лекция 12)

Определение устойчивости молекулярных и радикальных π -систем, реакционной способности радикалов и изменения π -электронной энергии при объединении π -систем.

11. Влияние заместителей на реакционную способность π -систем. (Лекция 13).

Ориентация в реакциях нуклеофильного, радикального и электрофильного замещения в π -системах с различными типами заместителей. Индексы локализации.

12. Правила симметрии в синхронных реакциях (Лекции 14-15).

Использование представлений симметрии при рассмотрении реакционной способности. Правила Вудворда – Гоффмана для синхронных реакций. Электроциклические реакции, реакции замыкания и размыкания цикла, сигматропные реакции. Конротаторное и дисротаторное, супраповерхностное и антароповерхностное сближение. Термически и фотохимически разрешенные синхронные реакции.

Программа семинаров

Семинар 1

1. Проверить ортогональность $1s$ и $2s$ состояний атома водорода.
2. Найти $\langle r^n \rangle$ и среднюю потенциальную энергию $1s$ состояния атома водорода.
3. Нейтрон попадает в ядро атома водорода с образованием атома дейтерия. Оценить вероятность, с которой атом дейтерия окажется в возбужденном состоянии.
4. Найти потенциал ионизации позитрония.
5. Сложить моменты: $1/2 + 1/2 + 1/2$, $2 + 2$, $3 + 1$, $l_1 + l_2$.
6. Разложить произведение $Y_{l_1 m_1} Y_{l_2 m_2}$ на сферические гармоники, если $m_1 = 1$ и $m_2 = 1$; $m_1 = 1$ и $m_2 = 0$; $m_1 = 1$ и $m_2 = -1$.

7. Найти собственную функцию оператора L_x , если собственное значение равно нулю, а $l = 1$.
8. Спиновая система из двух электронов описывается волновой функцией $\psi = \alpha\beta$. Чему равны вероятности определенных значений полного спинового момента?
9. Найти спиновые функции для системы из двух частиц со спинами $s_1 = 1/2, s_2 = 1$

Самостоятельная работа

1. Чему равно среднее значение операторов L_x, L_z, L^2 в состояниях p_x, p_y, p_z ?
2. Для спиновой функции $\Psi = |1\rangle|1\rangle|1\rangle\dots|1\rangle|0\rangle$ системы из N одинаковых частиц со спином 1 определить вероятность реализации максимально возможного полного спина
3. Проверить, является ли функция $\alpha\alpha$ собственной функцией оператора S^2 ?
4. Имеется 5 одинаковых орбитальных моментов $l = 1$, сколько раз встретится значение полного момента $L = 1$ для такой системы?

Семинар 2

1. С помощью вариационного принципа найти энергию основного состояния и потенциал ионизации иона лития (заряд ядра 3, состояние $(1s)^2$).
2. Определить нормировочный коэффициент для слейтеровской функции и найти значение радиуса r_{\max} , при котором плотность вероятности для слейтеровской функции максимальна.
3. Найти слейтеровские орбитали и оценить размер иона Ar^{2+} ($1s^2 2s^2 2p^2 3s^2 3p^4$)
4. Найти термы конфигураций $p^3, s p^1, s p^1 d^1$, определить их четность, вырождение и основной терм каждой из конфигураций.
5. Используя правила Гунда, найти основной терм конфигураций d^3 и f^4 .
6. Для электронной конфигурации l^n найти терм с максимально возможным значением полного орбитального момента L .

Самостоятельная работа:

1. Проверить ортогональность двух слейтеровских функций с $n_1^* = 2$ и $n_2^* = 3$.
2. Для электронной конфигурации l^n определить n , при котором основной терм имеет максимальное вырождение. Считать, что конфигурация заполнена менее чем на половину
3. Определить результат действия оператора $V = \zeta(l \cdot s)$ на функции $Y_{lm} \alpha, Y_{lm} \beta$; оператора L_x на функции d_{xy} и d_z^2 .

Семинар 3

1. Как действуют операторы L^2, S^2 и J^2 на функции термов ${}^2P_{1/2}$ и ${}^2P_{3/2}$ (конфигурация p^1)?
2. Какому терму, мультиплету и конфигурации принадлежит функция $[Y_{22}Y_{21} - Y_{21}Y_{22}]dd$?
3. Определить все значения полного орбитального момента для системы из двух d -электронов. Какие значения реализуются в действительности при учете принципа Паули? Найти термы конфигурации d^2 в случае LS и $j-j$ связи, построить корреляционную диаграмму.
4. За счет LS взаимодействия терм дает 7 мультиплетов с разницей между верхним и нижним в 33λ . Определить терм.

Самостоятельная работа:

1. Найти основной терм и его энергию для электронной конфигурации l^n в случае j-j связи.
2. Найти термы конфигурации d^3 в случае LS-связи.

Семинар 4

1. Выписать функции основного терма p^3 электронной конфигурации в случае LS-связи.
2. Найти волновые функции основного терма конфигурации $2s^1 2p^1$ в случае LS и j-j связи.
3. Определить количество линий поглощения для переходов $p^3 \rightarrow p^2 s^1$ при учете спин-орбитального взаимодействия.
4. С учетом спин-орбитального взаимодействия ($\lambda \gg kT$) найти расщепление самой длинноволновой линии перехода $4p^5 \rightarrow 4p^4 5s^1$ атома брома.

Самостоятельная работа:

1. Найти термы конфигурации p^3 в случае LS и j-j связи, построить корреляцию термов.
2. Определить количество термов с максимальным спином для электронной конфигурации l^3 . Насколько мультиплетов расщепится основной терм этой конфигурации?

Семинар 5

1. Найти вырождение термов $^1\Sigma_g^+$, $^3\Sigma_u^-$, $^3\Pi$, $^4\Phi$.
2. Найти термы, возникающие при сближении двух атомов азота в основном и возбужденных состояниях конфигурации p^3 .
3. Какие молекулярные термы могут возникнуть при разделении атома кремния на два атома азота и образовании N_2 , атома фосфора на молекулу NO?
4. Определить разрешенные переходы из состояний $^1\Sigma_g^+$, $^2\Sigma^-$, $^2\Pi$, $^3\Delta$, $^3\Pi_u$.
5. Оценить изменение энергии связи при переходе от H_2 к D_2 .

Самостоятельная работа

1. Определить количество молекулярных термов, которые могут возникнуть при сближении двух ионов Fe^{3+} в основных состояниях и при образовании молекулярного иона $Fe^{3+}-Fe^{3+}$.
2. Какие молекулярные термы могут возникнуть при разделении атома Sc на N_3 ?
3. Определить частоту колебаний и упругую постоянную k для двухатомной молекулы, если потенциальная энергия системы описывается функцией: $U(r-r_e) = D_e [1 - \exp(-\beta(r-r_e)^2)]$ (функция Морзе).

Семинар 6

1. Имеется орбиталь $\psi = c_1 \phi_1 + c_2 \phi_2 + c_3 \phi_3$. Чему равна ее энергия?
2. Какая структура – линейная или треугольная более устойчива для частиц H_3 , H_3^+ и H_3^- ?
3. Определить энергии и поляризации переходов в линейной молекуле Li-O-Li, если кулоновские интегралы для 2p, 2s уровней лития и кислорода одинаковы и равны α , а резонансный интеграл между орбиталями $2s_{Li}$ и $2s_O$ в два раза выше интеграла $2s_{Li}$ и $2p_{zO}$ и равен 2β .
4. Определить структуру уровней и разрешенные оптические переходы для иона $Mo^{3+}-C$.

Самостоятельная работа:

1. Найти термы, возникающие при сближении $\text{H}\dots\text{O}$, $\text{N}\dots\text{N}$, H_3 ($\text{H} \rightarrow \text{H} \leftarrow \text{H}$), $\text{OH}\dots\text{OD}$. Нарисовать структуру уровней данных молекул и определить основной терм.
2. Определить разрешенные электронные переходы для иона Br_2^- , линейных радикалов H_3 и N_3 (для брома и азота рассматривать только p-орбитали).

Семинар 7

1. Определить точечную группу симметрии для NH_3 , H_2O_2 , C_2H_4 , C_2H_6 , CH_4 , CH_3 , SF_6 .
2. Построить матрицы операций симметрии в группе C_{3v} для базиса s-орбиталей атомов водорода в молекуле аммиака.
3. Все элементы группы симметрии, содержащей 16 элементов, разбиты на 10 классов. Определить число и размерность НП.
4. Определить n в группе C_{nv} , в которой число двумерных НП в два раза выше, чем одномерных НП.
5. Найти по каким НП преобразуются произведения $\Sigma \times \Pi$; $\Pi \times \Pi$; $\Sigma_g^+ \times \Sigma_u^-$; $\Sigma_u^- \times \Pi_g$.

Самостоятельная работа:

1. Определить группу D_{nd} , в которой число двумерных неприводимых представлений в 10 раз больше одномерных НП.
2. Построить матрицы операций симметрии в группе C_{3v} для базиса p-орбиталей атома азота в молекуле аммиака.
3. Построить таблицу характеров для группы C_{4v} .

Семинар 8

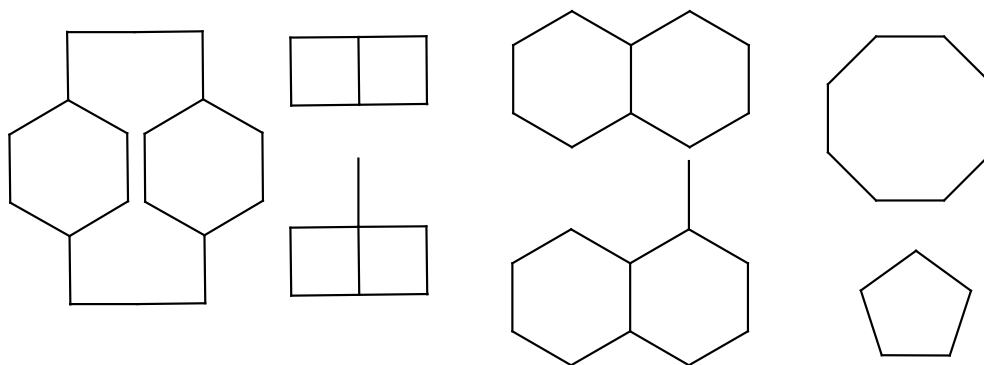
1. Найти характеры симметричной и антисимметричной части прямого произведения $\text{E} \times \text{E}$ в группе C_{3v} . По каким неприводимым представлениям они преобразуются?
2. Определить на какие неприводимые представления распадется T_2 представление группы T_d при понижении симметрии от T_d до C_{3v} .
3. Рассмотреть электронное строение молекулы аммиака в рамках теории представлений.
4. Найти основной терм, разрешенные переходы (с энергией и поляризацией) для молекулы H_5 (D_{2d}). Как изменятся энергии переходов, если заменить два атома H на D с понижением симметрии молекулы до C_{2v} ?

Самостоятельная работа:

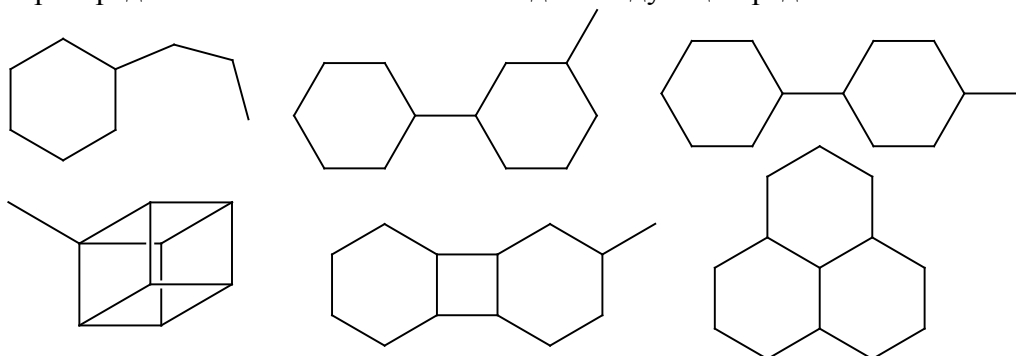
1. Найти основной терм и разрешенные переходы (с поляризацией) для иона CuH_4^{2+} (T_d).
2. Определить основной терм и разрешенные переходы (с энергией и поляризацией) для иона DH_3^+ (C_{3v}). Считать, изменение α при замене атома H на D в рамках теории возм.

Семинар 9

1. Определить π -заряды, спиновую плотность, порядки связи и индексы свободной валентности для аллильного радикала.
2. Проверить альтернантность и четность следующих углеводов



3. Найти распределение спиновой плотности для следующих радикалов.

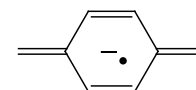


4. Найти МО циклобутадиена, используя правила для циклических π -систем.

5. По теории возмущений найти нижнюю орбиталь нафталина. Сравнить с точным решением.

Самостоятельная работа:

По теории возмущений найти нижнюю орбиталь молекулы антрацена. Сравнить с точным решением.



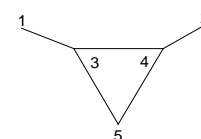
Определить распределение спиновой плотности в анион-радикале.

Семинар 10

1. Определить разрешен ли по четности переход между HOMO и LUMO циклической молекулы H_n ($n = 4k + 2$).
2. Две одинаковые циклические π -системы с N центрами объединяются в одну общую циклическую π -систему с числом атомов $2N$ ($N = 4k + 2$). Определить изменение полной π -электронной энергии при таком объединении.
3. Определить вид орбиталей и энергию молекулы бутадиена, используя данные для МО циклической системы циклодека-1,3,5,7,9-пентаена.
4. Рассчитать электронное строение молекулы пиридина.

Самостоятельная работа:

1. Определить электронное строение и распределение спиновой плотности радикала $NH_2-CH_2\cdot$. Считать, что атом азота подает в π -систему одну неподеленную пару электронов.
2. Определите распределение спиновой плотности в π -системе из 5 π -центров.



Семинар 11

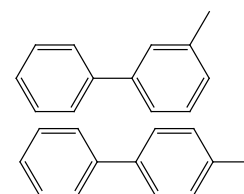
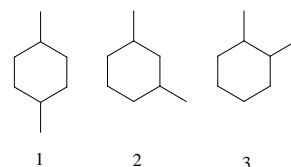
1. Рассчитать поляризуемости атом-атом (π_{11} , π_{12} и π_{13}) для аллильного радикала. Определить изменение спиновой плотности и энергии молекулярных орбиталей при введении CF_3 фрагмента в 1 положение радикала.
2. Определить изменение энергий разрешенных переходов при введении CH_3 группы в радикале циклопропена. Снимается ли вырождение верхних уровней радикала?
3. Определить изменение спиновой плотности и π -электронной энергии при замене концевого атома аллильного радикала на OH группу. Считать параметры k и h для OH группы равными единице. Сравнить результат по теории возмущения с точным решением.

Самостоятельная работа:

1. Рассчитать поляризуемость атом-атом (π_{22} , и π_{23}) для аллильного радикала. Определить изменение спиновой плотности и энергии молекулярных орбиталей при введении CH_3 заместителя во 2 положение радикала.
2. Определить изменение энергии разрешенных электронных переходов в молекуле бензола при введении CH_3 заместителя.

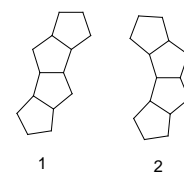
Семинар 12

1. Определить относительную устойчивость π -систем (1-3) по Т.В. Сравнить с точным решением.
2. Определить, какой из продуктов рекомбинации двух бензильных радикалов будет образовываться с большей вероятностью.
3. Определить относительную устойчивость двух радикалов.
4. Рассмотреть объединение π -систем в 1м и 2м порядке Т.В. на примере двух ЧАУ – бутадиена и этилена с образованием бензола. Сравнить с точным решением.



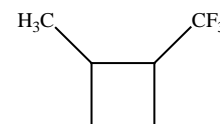
Самостоятельная работа:

1. Рассмотреть объединение двух аллильных радикалов с образованием бензола в рамках Т.В. Сравнить с точным решением.
2. Определить относительную стабильность π -систем изомеров 1 и 2, которые представлены на рисунке.



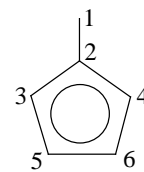
Семинар 13

1. Определить, по каким положениям пентадиенильного радикала будет происходить преимущественное присоединение атома водорода.
2. Определить места преимущественной атаки молекулы 1-метил,2-трифлуорометилциклобутана электрофилом, радикалом и нуклеофилом
3. Определить места преимущественной атаки электрофилом, радикалом и нуклеофилом для молекулы 1-гидроксициклобутана. Считать параметры k и h для OH группы равными единице. Сравнить результаты Т.В. с точным решением по МОХ.



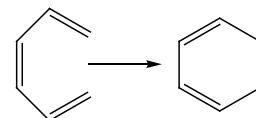
Самостоятельная работа:

1. По теории заместителей найти места наиболее вероятной атаки нейтральным радикалом для следующей молекулы. В этой молекуле 1 не заместитель, а группа CH_2 с π -центром. Сравнить с точным решением.
2. Определить места преимущественной атаки электрофилом, радикалом и нуклеофилом для молекулы циклобутана с введенным в 1 положение $-\text{M}$ заместителем. Считать параметры k и h для заместителя равными единице, и число электронов на орбитали заместителя равной нулю.



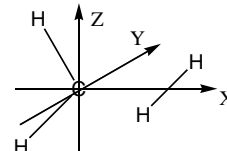
Семинар 14

1. С точки зрения правил Вудворда–Гоффмана рассмотреть возможность протекания реакции $\text{H}_2 + \text{N}_2 = \text{N}_2\text{H}_2$ и $\text{H}_2 + \text{J}_2 = 2\text{HJ}$.
2. Рассмотреть с точки зрения правил Вудворда–Гоффмана реакцию образования аммиака при взаимодействии радикала NH с молекулой водорода с образованием молекулы аммиака. Для атома азота учитывать только p -орбитали. Построить корреляционную диаграмму с указанием типа молекулярных орбиталей.
3. Рассмотреть реакцию циклозащелкивания пентильного радикала (катиона или аниона этого радикала) с точки зрения правил Вудворда–Гоффмана.
4. Оценить изменение энергии при превращении гексатриена в циклогекса-1,3-диен. Разрешена ли эта реакция правилами Вудворда-Гоффмана? Считать $\beta_\sigma = 1.76\beta_\pi$.



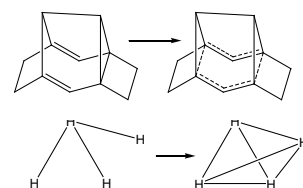
Самостоятельная работа:

1. Определить разрешенность по симметрии реакции диссоциации $\text{BH}_3 \rightarrow \text{BH} + \text{H}_2$. Построить корреляционную диаграмму и оценить изменение энергии в этой реакции. BH_3 – плоская молекула. Считать кулоновские интегралы орбиталей атомов B ($2s$, $2p$) и H ($1s$) одинаковыми. Энергии связи $\text{B}-\text{H}$ и $\text{H}-\text{H}$ тоже одинаковы.
2. Определить разрешенность (κT , $h\nu$) реакции метилена и молекулы водорода образованием метана. Геометрия сближения показана на рисунке. Построить корреляционную диаграмму.



Семинар 15

1. Определить разрешенность (κT , $h\nu$) и механизм (конротаторный/дисротаторный) циклозащелкивания линейной системы из N - π -центров, где $N = 4k$ и $N = 4k + 2$.
2. Определить разрешена ли реакция димеризации этилена при катализе ионами Pt(II) .
3. Определить направление протекания реакции (κT , $h\nu$).
4. Определить разрешенность по симметрии реакции перехода H_4 (C_{3v}) в H_4 (T_d). Построить корреляционную диаграмму и оценить изменение энергии в этой реакции.



Самостоятельная работа:

1. Определить разрешенность (κT , $h\nu$) и механизм (конротаторный/дисротаторный) циклозащелкивания линейной системы из N - π -центров, где $N = 4k + 1$ и $N = 4k + 3$.
2. С точки зрения правил Вудворда–Гоффмана рассмотреть реакцию $\text{H} + \text{H}_2$ с образованием линейного или циклического радикала H_3 . Считать, что налетающий атом водорода внедряется по середине связи $\text{H}-\text{H}$ молекулы.
3. Определить тип протекания реакции (κT или $h\nu$) для изомеризации бензола.

В ходе семестра проводятся две контрольные на 25 баллов, по 5 задач в каждой контрольной. Набравшие в сумме за две контрольные больше 35 баллов получают "5" автоматом, больше 27 баллов – "4", больше 19 – "3" балла. Желающие поднять свой балл идут на письменный экзамен, который состоит из двух частей – теория (10 баллов, 2 вопроса) и задачи (20 баллов, 4 задачи). Набравшие в сумме за контрольные и экзамен больше 50 баллов получают "отлично", больше 40 – "хорошо", больше 30 – "удовлетворительно". Пересдача проводится устно, с обнулением результатов контрольных и экзамена.

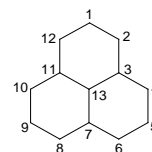
В семестре также предусмотрена сдача двух заданий, которые сдаются в форме беседы с преподавателем в специально отведенное время (прием заданий). Сдача заданий обязательна для допуска к экзамену.

Задание 1

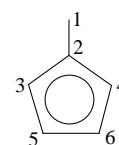
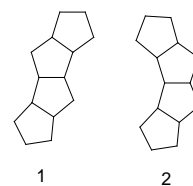
1. Для спиновой функции $\Psi = |1\rangle|1\rangle|1\rangle\dots|1\rangle|0\rangle$ системы из N одинаковых частиц со спином 1 определить вероятность реализации максимально возможного полного спина.
2. Имеется 5 одинаковых орбитальных моментов $l = 1$, сколько раз встретится значение полного момента $L = 1$ для такой системы?
3. Для электронной конфигурации l^n определить n, при котором основной терм имеет максимальное вырождение. Считать, что конфигурация заполнена менее чем на половину.
4. Найти основной терм и его энергию для электронной конфигурации l^n в случае j-j связи.
5. Найти термы конфигурации d^3 в случае LS-связи.
6. Найти термы конфигурации p^3 в случае LS и j-j связи, построить корреляцию термов.
7. Какие молекулярные термы могут возникнуть при разделении атома Sc на N_3 ?
8. Найти термы, возникающие при сближении $H\dots O$, $N\dots N$, H_3 ($H \rightarrow H \leftarrow H$), $OH\dots OD$. Нарисовать структуру уровней данных молекул и определить основной терм.
9. Определить разрешенные электронные переходы для иона Bg_2^- и линейного радикала N_3 (для брома и азота рассматривать только p-орбитали).
10. Построить таблицу характеров для группы C_{4v} .
11. Какие термы порождаются электронной конфигурацией t^2 (группа T_d)? Основной терм?
12. Найти основной терм и разрешенные переходы (с поляризацией) для иона CuH_4^{2+} (T_d).
13. Определить основной терм и разрешенные переходы (с энергией и поляризацией) для иона DH_3^+ (C_{3v}).

Задание 2

1. Определить изменение энергии разрешенных электронных переходов в молекуле бензола при введении CH_3 заместителя. Как изменятся эти параметры в случае 1,2,3,4,5-пентаметилбензола?
2. По теории возмущений определить энергию и вид молекулярной орбитали неспаренного электрона π -радикала, показанного на рисунке (разрезать на циклическую систему и изолированный 13 центр). Сравнить с точным решением.



3. Определить электронное строение и распределение спиновой плотности радикала $\text{NH}_2\text{-CH}_2^\bullet$. Считать, что атом азота подает в π -систему одну неподеленную пару электронов.
4. Посчитать поляризуемость атом-атом (π_{22} и π_{23}) для аллильного радикала. Определить изменение спиновой плотности и энергии молекулярных орбиталей при введении CH_3 заместителя во 2 положение радикала.
5. Определить относительную стабильность π -систем изомеров 1 и 2, которые представлены на рисунке.
6. По теории заместителей найти места наиболее вероятной атаки нейтральным радикалом для следующей молекулы. В этой молекуле 1 не заместитель, а группа CH_2 с π -центром. Сравнить с точным решением.
7. Определить направление преимущественного электрофильного замещения в молекуле 1-метилциклобутадиена.
8. Определить места преимущественной атаки электрофилом, радикалом и нуклеофилом для молекулы циклобутана с введенным в 1 положение $-\text{M}$ заместителем. Считать параметры k и h для заместителя равными единице, и число электронов на орбитали заместителя равной нулю.
9. Определить разрешенность по симметрии реакции диссоциации $\text{BH}_3 (\text{D}_{3h}) \rightarrow \text{BH} + \text{H}_2$. Построить корреляционную диаграмму и оценить изменение энергии в этой реакции. Считать $\alpha_{\text{B}} (2s, 2p)$ и $\alpha_{\text{H}} (1s)$ одинаковыми. Энергии связи B-H и H-H тоже одинаковы.
10. Определить разрешенность (κT , $h\nu$) и механизм (конротаторный/дисротаторный) циклозамыкания линейной системы из N - π -центров, где $N = 4k + 1$ и $N = 4k + 3$.
11. С точки зрения правил Вудворда-Гоффмана рассмотреть реакцию $\text{H} + \text{H}_2$ с образованием линейного или циклического радикала H_3 . Считать, что налетающий атом водорода внедряется по середине связи H-H молекулы водорода.



Литература

а) основная литература

1. Ландау Л. Д., Лившиц Е. М. Квантовая механика. М.: Наука, 1974.
2. Минкин В. И., Симкин Б. Я., Миняев Р. М. Теория строения молекул. Ростов-на-Дону: Феникс, 1997.
3. Д.В. Стась, В.Ф. Плюснин, Квантовая механика молекул. Часть 1. Атом / Новосиб. гос. ун-т. Новосибирск, 2008.
4. Д.В. Стась, В.Ф. Плюснин, Квантовая механика молекул. Часть 2. Простые молекулярные системы / Новосиб. гос. ун-т. Новосибирск, 2008.
5. В.Ф. Плюснин, Н.М. Бажин, Н.И. Сорокин, Краткий курс строения вещества / Новосиб. гос. ун-т. Новосибирск, 2007.
6. Плюснин В. Ф., Бажин Н. М. Двухатомные молекулы / Новосиб. гос. ун-т. Новосибирск, 1991.
7. Вудворд Р., Гоффман Р. Сохранение орбитальной симметрии. М.: Мир, 1971.

б) дополнительная литература

1. Маррелл Дж., Кеттл С., Теддер Дж. Теория валентности. М.: Мир, 1968.
2. Маррелл Дж., Кеттл С., Теддер Дж. Химическая связь. М.: Мир, 1980.
3. Бажин Н. М., Салихов К. М. Атом / Новосиб. гос. ун-т. Новосибирск, 1986.
4. Дьюар М., Догерти Р. Теория возмущенных молекулярных орбиталей в органической химии. М.: Мир, 1977.
5. Фудзинага С. Метод молекулярных орбиталей. М.: Мир, 1983.
6. Хигаси К., Баба Х., Рембаум А. Квантовая органическая химия. М.: Мир, 1967.
7. Лер Р., Марчланд А. Орбитальная симметрия в вопросах и ответах. М.: Мир, 1976.
8. Робертс Дж. Расчеты по методу молекулярных орбит. М.: Мир, 1963.
9. Яцимирский К. Б., Яцимирский В. К. Химическая связь. М.: Наука, 1975.

Магистратура

V курс

9-ый семестр

СПЕКТРОСКОПИЯ КОНДЕНСИРОВАННЫХ СРЕД

Лектор – д-р физ.-мат. наук, доцент Суровцев Николай Владимирович

Программа курса

(Лекции – 36 часов, экзамен)

1. Понятие конденсированной среды.

Особенность конденсированной среды. Виды конденсированных сред. Трансляционный порядок. Дальний порядок по центру масс и по ориентации молекул. Кристаллы. Жидкости. Стекла. Жидкие кристаллы. Пластические кристаллы. Кристаллы с элементами беспорядка. Ледовый беспорядок. Беспорядок замещения. Спиновый беспорядок. Суперионные проводники. Надмолекулярные структуры. Полимеры. Белки. Нанотрубки.

2. Описание микроскопической структуры конденсированных сред.

Ближний порядок. Точечные группы симметрии. Дальний порядок. Сингонии. Класс симметрии. Решетки Браве. Обратная решетка. Зона Бриллюэна. Неприводимая часть зоны Бриллюэна. Средний порядок. Пространственная корреляционная функция.

3. Колебательные возбуждения в конденсированных средах.

Континуальное приближение. Продольный и поперечный звук. Дебаевская плотность колебательных состояний. Молекулярные колебания. Неприводимые представления для колебательных возбуждений. Дискретное приближение для колебательных возбуждений. Оптические фононы. Классификация нормальных колебаний кристаллической решетки по их свойствам симметрии. Некристаллические материалы.

4. Динамический отклик материала.

Релаксация. Корреляционная функция. Обобщенная восприимчивость. Диссипация. Флуктуационно-диссипационная теорема. Восприимчивость для экспоненциальной релаксации, затухающего осциллятора, звуковой волны, диффузии.

5. Метод рассеяния при изучении атомной структуры.

Рассеяние в объемном материале. Условие Брэгга. Векторный вид условия Брэгга. Матричный элемент рассеяния. Фактор Дебая-Уоллера. Рассеяние в кристалле. Определение класса симметрии кристаллической решетки. Определения базиса кристаллической решетки. Метод Лауэ. Метод качания/вращения. Гониометрический метод. Метод порошка. Рассеяние в некристаллических материалах.

6. Экспериментальные методы рассеяния рентгеновских лучей, нейтронов и электронов.

Сравнение различных типов излучения между собой. Экспериментальная реализация метода рассеяния рентгеновских лучей: схема, источники, детекторы. Рассеяние нейтронов. Когерентное и некогерентное рассеяние, роль изотопов. Источники нейтронов. Трехосный и времяпролетный спектрометры. Нейтронный фурье-дифрактометр. Детекторы нейтронов.

7. Экспериментальные методы исследования структуры на нанометровом масштабе.

Малоугловое рассеяние. Спектроскопия ферстеровского резонанса. Позитрон-аннигиляционная спектроскопия.

8. Экспериментальные методы исследования локальной атомной структуры.

Роль методов определения локальной атомной структуры. Метод тонкой структуры края поглощения синхротронного излучения: предпики, NEXAFS, EXAFS. Основная формула EXAFS, способ реализации метода, анализ данных. Мессбауровская спектроскопия. Эффект Мессбауэра, мессбауровские изотопы. Роль изомерного сдвига, зарядового состояния, квадрупольного и магнитного расщепления. Экспериментальная реализация мессбауровской спектроскопии..

9. Неупругое рассеяние нейтронов. Колебательный спектр.

Общие формулы для неупругого рассеяния нейтронов. Когерентное неупругое рассеяние в кристаллах. Экспериментальная реализация. Когерентное неупругое рассеяние в некристаллических материалах: бриллюэновское рассеяние, кинематическое ограничение, сильно локализованное колебание. Некогерентное неупругое рассеяние нейтронов.

10. Неупругое рассеяние рентгеновских лучей при изучении колебательного спектра.

Отличия от случая рассеяния нейтронов. Экспериментальная реализация. Резонансное ядерное неупругое рассеяние рентгеновских фотонов.

11. Комбинационное рассеяние света. Колебательный спектр.

Принцип метода и основные формулы. Вид спектра КРС в различных материалах. Правила отбора. Обозначения Порто. Схема эксперимента. Однородное и неоднородное уширение линии КРС.

12. Комбинационное рассеяние света. Нарушение правил отбора по волновому вектору и особые случаи КРС.

Нарушение правила отбора по волновому вектору в спектроскопии КРС. «Электрический» и «механический» беспорядок. Рассеяние второго порядка. Поляритоны. Резонансное КРС. Гиперкомбинационное рассеяние света. Активная КР-спектроскопия. Гигантское комбинационное рассеяние света.

13. Метод поглощения инфракрасного излучения.

Принцип метода и основные формулы. Экспериментальная реализация. Фурье-спектрометры. Отклонения от правил отбора. Поляритонные эффекты

14. Методы исследования акустических колебательных возбуждений.

Звуковые волны и их затухание. Особенность Ван-Хова и бозонный пик. Ультразвуковые методы. Спектроскопия рассеяния Мандельштама-Бриллюэна. Низкотемпературная теплоемкость и теплопроводность.

15. Релаксационный отклик: диэлектрическая и нейтронная спектроскопия.

Идея и способы реализации диэлектрической спектроскопии. Угол поворота и условие полного возбуждения спектра. Формула для неупругого рассеяния нейтронов на релаксационном отклике. Нейтронные спектрометры обратного рассеяния. Нейтронные спин-эхо спектрометры.

16. Оптические методы исследования релаксационного отклика.

Общая формула для интенсивности рассеяния света. Спектральные методы. Методы для определения временной корреляционной функции: фотон-корреляционная спектроскопия, оптический эффект Керра, четырехволновое смешение, фотолюминесцентные методы.

Вопросы для коллоквиума и экзамена

1. Какие из перечисленных веществ не являются конденсированной средой: жидкость, газ, жидкий кристалл, биологическая клетка?
2. Укажите вещества, у которых есть дальний порядок по центру масс: кристалл, жидкость, стек-ло, жидкий кристалл, пластический кристалл.
3. Может ли взаимное расположение атомов в молекуле быть охарактеризовано группой точечных операций симметрии?
4. Какому пространству соответствует обратная решетка кристалла: геометрическому пространству, в котором расположены атомы, пространству волновых векторов, пространству энергии элементарных возбуждений, пространству энергии звуковых волн?
5. Как скорость звука для определенного типа звуковой волны зависит от частоты и волнового вектора в континуальном приближении?
6. Что называют оптическими фононами в кристаллах?
7. Запишите выражение для флуктуационно-диссипационной теоремы.
8. Запишите выражение для мнимой части восприимчивости, соответствующей экспоненциальной релаксации со временем.
9. Можно ли определить структуру кристалла CH_4 по распределению рассеяния нейтронов?
10. Можно ли определить структуру вещества по рассеянию рентгеновского излучения в порошке?

11. Как устроен времяпролетный спектрометр для измерения упругого и неупругого рассеяния нейтронов?
12. Что измеряют в методе EXAFS?
13. Можно ли методом мессбауэровской спектроскопии определить заряд ионов железа и меди в стеклянной матрице?
14. В чем состоит принцип метода позитрон-аннигиляционной спектроскопии?
15. Что такое фактор Дебая-Уоллера и в каких экспериментальных методиках сигнал (спектр) зависит от значения этого фактора?
16. Можно ли по данным малоуглового рассеяния нейтронов определить размер нанометровых кристаллитов в коллоидном растворе?
17. Какие устройства нужны для измерения спектра комбинационного рассеяния света?
18. Какими факторами определяются позиция и ширина линии в спектре комбинационного рассеяния света?
19. В чем заключается правило отбора по волновому вектору в спектроскопии комбинационного рассеяния света?
20. В чем заключаются правила отбора по симметрии колебательных возбуждений в спектроскопии комбинационного рассеяния света, инфракрасного поглощения и гиперкомбинационного рассеяния света?
21. Запишите выражение для отношения стоксовой и антистоксовой интенсивности для однофононного и двухфононного спектра комбинационного рассеяния света.
22. В чем заключается принцип работы фурье-спектрометра для инфракрасного поглощения?
23. Как сигнал в диэлектрической спектроскопии связан с восприимчивостью релаксационного отклика?

Литература

а) основная литература:

1. Суровцев Н.В. Спектроскопия конденсированных сред. Новосибирск: Изд-во НГУ, 2010.
2. Киттель Ч. Введение в физику твердого тела. Москва: Наука, 1978.
3. Сердюк И., Закаи Н., Закаи Дж. Методы в молекулярной биофизике. М.: КДУ, 2009.
4. Chaikin P.M., Lubensky T.C. Principles of condensed matter physics. Cambridge, 2000.

б) дополнительная литература:

1. Ботвич А.Н., Подопригора В.Г., Шабанов В.Ф. Комбинационное рассеяние света в молекулярных кристаллах. Новосибирск: Наука, 1989.
2. Шаскольская М.П. Кристаллография. М: Высшая школа, 1976.
3. Elliott S.R. Physics of amorphous materials. Longman, London, 1990.

СОВРЕМЕННАЯ МОЛЕКУЛЯРНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ

Лектор – к.ф.-м.н. Пыряева Александра Павловна

Программа курса

(Лекции – 36 часов, диф. зачет)

1. Основные положения спектроскопии и ее разделы

Основные квантовые законы. Уровни энергии и переходы между ними. Виды движения молекулы и основные типы спектров. Вероятности спонтанных и вынужденных переходов. Коэффициенты Эйнштейна. Время жизни возбужденных состояний.

2. Основные характеристики экспериментальных методов

Основные элементы абсорбционной спектроскопии. Различие компонентов по спектральным областям. Распространенные спектрофотометры. Спектроскопия комбинационного рассеяния. Проявление колебательных переходов в инфракрасном (ИК) поглощении и комбинационном рассеянии (КР). Сходства и различия техник ИК и КР.

3. Вращательная спектроскопия

Общая характеристика вращения молекул. Вращательные уровни и вращательные переходы для молекул разной симметрии. Вращательные спектры и структура молекул. Вращательная спектроскопия ИК-поглощения и КР.

4. Колебательная спектроскопия

Двухатомные молекулы. Классическое и квантовое решение колебательной задачи. Ангармоничность колебаний. Реальный вид кривой потенциальной энергии. Обертоны и составные тоны.

Многоатомные молекулы. Общая характеристика колебаний многоатомных молекул. Классическое и квантовомеханическое решение. Ангармонизм. Влияние вращения на колебательные спектры

Теория интенсивности в КР и ИК. Интенсивность колебательных переходов в ИК и КР. Спонтанное, вынужденное и резонансное КР. Интенсивность поглощения, испускания и спонтанного КР одним гармоническим осциллятором. Интенсивность для совокупности осцилляторов. Рассеяние совокупности молекул: случай газов и жидкостей. Зависимость наблюдаемых интенсивностей от температуры.

Поляризация колебательных спектров. Поляризация колебательных спектров и степень деполяризации линий КР. Влияние поляризации на ИК-поглощение.

Правила отбора в колебательных спектрах. Разделение колебаний на виды симметрии и по их форме и степени локализации. Правила отбора в колебательных спектрах. Правила отбора для интенсивностей линий ИК-поглощения и КР. Правило альтернативного запрета. Правила Плачека для степени деполяризации линий КР.

Расчёт частот собственных колебаний молекулы. Характеристические группировки и частоты. Характеристичность по интенсивности и деполаризации. Общая картина колебательного спектра углеводородов. Прямая и обратная спектральные задачи. Метод изотопного замещения. Метод парциальных осцилляторов. Резонанс Ферми.

Теория формы спектральных линий. Проявление Ван-дер-ваальсовых взаимодействий. Ширина спектральных линий. Модель Лоренца уширения линий в газах. Корреляционная теория формы линий. Модель Френкеля. Механизмы уширения спектральных линий в жидкостях. Неоднородное уширение линий. Допплеровское уширение. Спектральная диффузия.

Спектроскопия водородной связи. Проявление водородной связи в частоте, интенсивности и ширине валентных полос ОН-групп. Уширение полос за счет водородных связей.

5. Электронная спектроскопия

Колебательная структура электронных переходов. Принцип Франка-Кондона. Диаграммы Яблонского. Законы люминесценции. Виды люминесценции: природа и условия наблюдения. Импульсный фотолиз (флеш-фотолиз). Поляризация люминесценции. Процессы тушения люминесценции. Контактный и дистанционный механизм тушения. Теория диффузионного тушения. Концентрационное тушение и миграция энергии. Теория резонансной миграции Фёрстера. Сенсибилизированная люминесценция.

6. Методы и приложения спектроскопии

Методы абсорбционной спектроскопии. ИК-Фурье спектроскопия нарушенного полного внутреннего отражения. Фотоэлектронная спектроскопия. Применение лазеров в спектроскопии. Спектроскопия поглощения и флуоресценции ограниченная доплеровским уширением. Лазерная абсорбционная спектроскопия, ее плюсы, случай малого поглощения. Фотоакустическая спектроскопия, cavity ring down spectroscopy их приложения. Методы и применение комбинационного рассеяния. Резонансное КР, КАРС, КР спектроскопия поверхностного усиления. Рамановские лазеры. Лазерный молекулярный микроанализ. Лазерная спектроскопия молекулярных пучков. Применения лазерной спектроскопии в химии, биологии и окружающей среде.

Литература

1. Hollas J.M. Modern Spectroscopy, 4th Ed. Chichester: John Wiley & Sons, 2004.
2. Ельяшевич М.А. Атомная и молекулярная спектроскопия. Общие вопросы спектроскопии. Москва: Либроком, 2012.
3. Ельяшевич М.А. Атомная и молекулярная спектроскопия. Молекулярная спектроскопия. Москва: Либроком, 2012.
4. Наберухин Ю.И. Лекции по молекулярной спектроскопии. Новосибирск: НГУ, 1973.
5. Демтрёдер В. Современная лазерная спектроскопия. Долгопрудный: Издательский Дом «Интеллект», 2014.
6. Сильверстейн Р., Вебстер Ф., Кимл Д. Спектрометрическая идентификация органических соединений. Москва: Бинوم. Лаборатория знаний, 2011.

МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЯ В ХИМИИ И БИОЛОГИИ

Лектор – канд. физ.-мат. наук Яньшолё Вадим Владимирович

Программа курса

(Лекции – 36 часов, диф. зачёт)

1. Введение в масс-спектрометрию.

Основы масс-спектрометрии. Основные понятия. Терминология. Области применения. Особенности. История развития масс-спектрометрических методов. Этапы масс-спектрометрического анализа: вакуумная техника, ввод образца, ионизация, разделение ионов, сбор данных, интерпретация, анализ. Основные характеристики масс-спектрометра: разрешение, изотопное распределение, точность и разброс при определении масс (m/z), чувствительность, динамический диапазон, скорость сканирования.

2. Ионизация.

Источники ионов. Понятие ионизации. Жёсткие методы ионизации: электронная ионизация (EI), ионизация в индуктивно-связанной плазме (ICP). Мягкие методы ионизации: химическая ионизация (CI), химическая ионизация при атмосферном давлении (APCI), электроспрей (ESI), матрично-активированная лазерная десорбция/ионизация (MALDI). Обзор других малоиспользуемых методов ионизации.

3. Масс-анализаторы

Секторные. Времяпролётные (TOF). Ионная оптика. Линейные квадрупольные анализаторы (Q). Квадрупольные ионные ловушки (QIT). Масс-спектрометры ионно-циклотронного резонанса с преобразованием Фурье (ICR-FT-MS). Электростатическая ионная ловушка «Орбитрэп» (Orbitrap).

4. Тандемные масс-спектрометры. Фрагментация

Сочетание масс-анализаторов. Гибридные масс-спектрометры. Тройные квадрупольные (QqQ). Ортогональный TOF. Квадруполь-времяпролётные (qTOF). Столкновительная диссоциация (CID). Высоко- и низкоэнергетические соударения. Типы фрагментных ионов. Фрагментация полипептидов. Другие методы фрагментации (ETD, ECD, ECD).

5. Методы разделения для анализа на масс-спектрометре. Интерпретация масс-спектрометрических данных.

Газовая хроматография, жидкостная хроматография, ВЭЖХ. ВЭЖХ-МС. Линейные и профильные пики в спектре. Хроматограммы общего тока (TIC). Хроматограммы базового пика (BPC). Хроматограммы по выделенному иону (EIC). EIC высокого разрешения. Количественный анализ. Предел обнаружения (LOD), LOQ. Внутренние, внешние стандарты. Количественный анализ с использованием изотопно-замещённых аналогов.

Электрофорез, одномерный, двумерный (2D-PAGE).

6. Объекты и задачи, решаемые с помощью современных масс-спектрометров в биологии.

Протеомика. Идентификация белков поиском по базам данных (Peptide mass fingerprint). Поиск пост-трансляционных модификаций. Идентификация белков *de novo*. Измерение масс нативных белков.

Метаболомика. Масс-спектрометрия высокого разрешения для анализа малых молекул. Восстановление химической формулы по масс-спектру. Скрининг в экологии, токсикологии, судмедэкспертизе. Липидомика и другие «-омики». Сочетание методов.

MALDI биотипирование микроорганизмов. MALDI визуализация.

7. Обзор новых разработок в масс-спектрометрии и их применений в химии, биологии и медицине.

(факультативно) LC-MALDI. LC-NMR-MS. Ion mobility MS. Скальпель с on-line обнаружением раковых клеток iKnife.

Вопросы для зачёта

1. Какие две основных величины определяются на масс-спектрометре?
2. Опишите схематически устройство масс-спектрометра.
3. Зачем нужен вакуум в масс-спектрометрах?
4. Назовите 4 наиболее широко используемых в химии и биологии метода ионизации.
5. Опишите схематически зависимость эффективности ионизации ЭИ от энергии для ионизирующих электронов. Почему 70 эВ общепринято используется в качестве оптимальной энергии?
6. Что такое а.е.м., m/z , Da, Th?
7. Чем отличаются номинальная масса, моноизотопная точная масса и средняя масса?
8. Правильны ли утверждения:
 - a. Изотопное распределение зависит от элементного состава иона.
 - b. Номинальную массу можно получить, если округлить моноизотопную точную массу
 - c. Форма изотопного распределения зависит от зарядности иона.
 - d. Средняя масса соответствует максимальному пику в изотопном распределении
9. Как определяется разрешение и точность масс-спектрометра.
10. Что такое дефект массы? Как используется дефект массы в приборах с высоким разрешением?
11. Какова будет моноизотопная величина m/z с точностью 0.001 Da в ESI-MS для тетрафенилметана $C_{25}H_{20}$, при условии, что молекула ионизуется:
 - a. одним протоном?
 - b. двумя протонами?

Напишите формулы расчёта.

12. Существует ли способ для определения количества зарядов иона из изотопного распределения?
13. Расположите масс-анализаторы в порядке уменьшения давления в рабочей камере: времяпролётный, квадрупольный, ИЦР. Объясните свой выбор.
14. В чём заключается основное различие в применении приборов с одинарным и тройным квадруполем? Назовите режимы работы QqQ.
15. Почему в режиме SRM достигается лучшее отношение сигнал-шум по сравнению со сканированием по фрагментам?
16. Часто «вторым квадруполем» в приборе с тройным квадруполем служит вовсе не квадруполь. Что используется вместо него и почему?
17. Какие преимущества имеются у ионной ловушки по сравнению с тройным квадруполем?
18. Что означает аббревиатура MALDI? Опишите устройство MALDI.
19. Какие виды ионов преимущественно получают в положительном режиме MALDI?
20. Какой размер кристаллов матрицы предпочтительнее для большего разрешения и почему?
21. Зачем нужна задержка экстракции в TOF приборах? Опишите устройство.
22. Зачем нужен рефлектрон в TOF приборах? Опишите устройство.
23. Что означает аббревиатура ESI? Опишите общее устройство ESI.
24. Серия каких двух ключевых последовательных процессов происходит при образовании ионов в электроспрее? Какие преимущественно ионы получают при этом (положительный режим)?
25. Рассчитайте m/z с точностью до 1 Да для одно-, двух-, трёх- и четырёхзарядного иона белка инсулина $C_{254}H_{377}N_{65}O_{75}S_6$, полученного в источнике с электроспрейной ионизацией в положительном режиме. При расчёте учтите, что сигналы на масс-спектре изотопно не разрешены и видны одним пиком.
26. Что такое деконволюция многозарядных ионов?
27. Чем отличается устройство проводящего квадруполя от фильтрующего.
28. В чём заключается отличие в детектировании ионов в ИЦР от детектирования в других масс-анализаторах?
29. Что такое тандемная масс-спектрометрия?
30. Возможно ли соединить времяпролётный анализатор с непрерывным (например ESI) источником ионизации? Если да, то как?
31. Почему при количественном масс-спектрометрическом определении вещества в образце предварительно необходимо построение калибровочной кривой (график зависимости сигнала от концентрации) с использованием стандарта?
32. Что такое изотопно-меченный внутренний стандарт? В чём заключается преимущество при его использовании в количественном анализе?
33. Какой вид хроматографии наиболее распространён при масс-спектрометрическом анализе биологических образцов? Расскажите принципы работы.

34. Для чего нужно предварительное разделение белков на 2D-PAGE? Расскажите принципы работы.
35. Как происходит масс-спектрометрическая идентификация белков в протеомике?
36. Расскажите принципы масс-спектрометрического секвенирования белков *de novo*.
37. Какие типы ионов преимущественно получают при фрагментации пептидов с помощью CID? Объясните номенклатуру.
38. Чем отличаются подходы «bottom-up» и «top-down» в протеомике?

Литература

1. Лебедев А.Т. Масс-спектрометрия в органической химии. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2003.
2. Лебедев А.Т., Артеменко К.А., Самгина Т.Ю. Основы масс-спектрометрии белков и пептидов М: Техносфера. ISBN 978-5-94836-334-9. 2012.
3. Richard B. Cole. Electrospray and MALDI mass spectrometry : fundamentals, instrumentation, practicalities, and biological applications. 2nd ed. John Wiley & Sons, Inc. 2010.
4. Заикин В.Г., Варламов А.В., Микая А.И., Простаков Н.С. Основы масс-спектрометрии органических соединений. М.: МАИК «Наука/Интерпериодика», 2001.
5. Пентин Ю.А., Л.В. Вилков. Физические методы исследования в химии. М.: Мир, ООО «Издательство АСТ», 2003.
6. Fred McLafferty, Frantisek Tureek. Interpretation of mass spectra, 4th edition. ISBN 978-0-935702-25-5. 1993.
7. Терентьев П.Б. Масс-спектрометрия в органической химии. М. Высшая школа 1979г.
8. O. David Sparkman, J. Throck Watson. Introduction to Mass Spectrometry: Instrumentation, Applications, and Strategies for Data Interpretation. NY., John Wiley & Sons, 2007 г.
9. Vladimir Zaikin, John M. Halket. A Handbook of Derivatives for Mass Spectrometry. Chichester: IM Publications LLP, 2009 г.
10. Franz Hillenkamp and Jasna Peter-Katalinic. MALDI MS. A Practical Guide to Instrumentation, Methods and Applications. Wiley-VCH. 2007.
11. Л.Н. Галль. Физические основы масс-спектрометрии и её применение в аналитике и биофизике. СПб.: Издательство Политехнического университета, 2010.
12. Абрамов С.В. Курс лекций «Современная масс-спектрометрия». Москва, МГУ, Химический факультет. <http://nano.msu.ru/education/materials/courses/V/special>
13. Попов И.А. Курс лекций «Физические методы исследования». Москва, МФТИ, Факультет биологической и медицинской физики. <http://bio.fizteh.ru/student/files/fizmetody/>
14. David L. Smith. Mass Spectrometry Course. University of Nebraska–Lincoln (США), University of Karachi (Пакистан). http://iccs.edu/file_download.php?id=10&page=2

10-ый семестр

МОЛЕКУЛЯРНАЯ ДИНАМИКА

Лектор – д-р физ.-мат. наук, доцент Медведев Николай Николаевич

Программа курса

(Лекции – 16 часов, практические занятия – 16 часов, экзамен)

1. Основные понятия метода молекулярной динамики.

История возникновения. Первые работы Олдера и Уэйрайта. Соотношение между компьютерным и реальным экспериментом. Эргодичность. Эвристичность. Проблемы репрезентативности модели. Возможности и ограничения метода. Современные приложения в физической химии и материаловедении.

2. Общие подходы.

Уравнения движения для системы большого числа одноатомных (сферически-симметричных) частиц. Потенциал Леннарда-Джонса. Численные методы решения системы уравнений движения. Алгоритм Верле. Периодические граничные условия. Одноатомные системы. Простые жидкости. Анализ структуры и динамики. Функция радиального распределения атомов. Автокорреляционная функция скорости. Анализ трехмерной структуры (области Вороного, симплексы Делоне). Визуализация моделей. Термодинамические ансамбли. Особенности моделирования в NVT и NPT ансамблях.

3. Вода и водные растворы.

Особенности строения воды. Особенности моделирования воды. Модели воды, трехцентровые (SPC), четырехцентровые (Tip4p). Моделирование «с ограничениями». Учет дальнедействующего электростатического взаимодействия.

4. Молекулярные системы.

Феноменологическое представление взаимодействия между ковалентно связанными атомами молекулы. Валентные, деформационные, торсионные взаимодействия. Топология молекулы. Поля сил. Парциальные функции радиального распределения.

5. Метод Монте-Карло и его связь с методом молекулярной динамики.

Алгоритм Метрополиса. Задачи, решаемые методом Монте-Карло. Конфигурационное пространство многочастичной системы.

Практические занятия

1. Моделирование простых жидкостей.

Знакомство с пакетом GROMACS и системой LINUX. Создание исходной конфигурации, релаксация. Моделирование равновесного состояния жидкости. Расчет функции радиального распределения, автокоррелятора скорости, коэффициента самодиффузии.

2. Моделирование жидкой воды.

Создание исходной конфигурации, релаксация. Получение равновесной модели. Анализ структуры, расчет числа водородных связей и коэффициента самодиффузии. Сравнение разных моделей воды: TIP4p и SPC. Расчет плотности воды при разных температурах.

3. Моделирование молекулярных систем.

Создание моделей и анализ жидкого гексана и его изомеров. Расчет парциальных функций радиального распределения. Расчет плотности модельных жидкостей.

4. Моделирование протеина в воде.

Моделирование равновесной конфигурации белка в воде, используя данные о белке доступные через интернет. Расчет основных характеристик макромолекулы (радиус гидратации, end-to-end распределение).

Образцы задач для подготовки к зачету

1. Какую информацию о строении объекта на молекулярном уровне было бы полезно знать для решения вашей дипломной задачи? Можно ли ее получить методами молекулярной динамики?

Если невозможно, то почему?

Пояснение: На кафедре химфизики ФФ НГУ студенты во время дипломной практики обычно имеют дело с молекулярной системой (или с выделенной молекулой внутри молекулярной системы). Информация о структуре и динамике на молекулярном уровне (или размышления на эту тему) может быть полезной для успешного решения своей научной задачи.

2. В начальный момент t_0 твердые шары i и j радиуса R имеют координаты (x_i, y_i, z_i) и (x_j, y_j, z_j) и скорости (v_{xi}, v_{yi}, v_{zi}) и (v_{xj}, v_{yj}, v_{zj}) , соответственно. Найти время t_c , через которое они могут столкнуться, а также координаты и скорости этих шаров в момент после столкновения.

Пояснение: Данная механическая задача является ключевой для моделирования поведения системы твердых шаров. Зная минимальное значение t_c для всех пар шаров в системе, мы можем рассчитать координаты всех шаров в момент времени $t = t_0 + t_c$. Кроме того, мы знаем скорости всех шаров: шары данной пары изменили скорости, а все остальные продолжают движение с прежними скоростями.

3. Для потенциала Леннарда-Джонса найти, на каком расстоянии сила обращается в нуль?

Оценить величину шага Δt для молекулярно-динамического моделирования леннард-джонсовских частиц. Исходить из того, что характерный период колебания атома T в потенциальной яме должен превышать шаг интегрирования Δt , хотя бы в 20 раз.

Получить оценку для Δt : а) в безразмерных единицах ($\sigma = 1$, $\varepsilon = 1$, $M = 1$), б) в секундах (для случая атомов аргона).

Указание: Использовать приближение, что период гармонического колебания определяется кривизной потенциальной кривой в точке равновесия, т.е. второй производной потенциала в этой точке.

4. Рассчитать координаты центра тяжести молекулы из N атомов расположенной в кубе с периодическими граничными условиями, длина ребра куба L .

Указание: Написать схему алгоритма, с помощью которого координаты центра тяжести (x_c, y_c, z_c) будут рассчитаны через текущие координаты атомов молекулы которые записаны в массиве $AM(1:3,1:N)$. Учесть, что молекула может частично «высовываться» за пределы бокса. Массы атомов одинаковые. Считается, что максимальный возможный линейный размер молекулы не превышает $L/2$.

5. Выписать топологию молекулы

- 1) гексана,
- 2) метанола

Пояснение: Выписать таблицы номеров атомов, формирующих пары [bonds], тройки [angles] и четверки соседних атомов [dihedrals], как это делается в пакете Gromacs.

6. Изобразить доступные области конфигурационного пространства для одномерной системы двух непроницаемых атомов, находящихся в «боксе» с границами от -1 до $+1$ для случаев, где диаметр атомов равен:

- а) $D \approx 0.05$ (практически нулевой радиус, газ),
- б) $D \approx 0.50$ (флюид),
- в) $D \approx 0.95$ (плотная система).

Пояснение: Конфигурационное пространство системы атомов является математическим пространством, размерность которого равна сумме размерностей всех его атомов. В данном случае его размерность равна $1+1=2$. Одна координата этого пространства (x_1) соответствует первому атому и положение центра может меняться от -1 до 1 , аналогично, вторая координата (x_2) также меняется от -1 до 1 . Нужно указать области на этом квадрате, где могут располагаться центры атомов с учетом их непроницаемости.

Дополнительно: Решить указанную задачу для трех одномерных атомов, для тех же условий (газ, флюид, плотная система). Оценить долю занятого конфигурационного пространства для плотной системы в зависимости от размерности конфигурационного пространства.

Вопросы для экзамена

Общие

1. Что такое классическая молекулярная динамика (МД)?

2. Примеры задач, решаемые классической МД.
3. Примеры задач, для которых классическая МД оказывается неприменимой.
4. Основные этапы МД моделирования.
5. Что представляет собой молекулярно-динамическая модель?
6. Какую информацию можно извлекать из МД модели?
7. Особенности моделирования одноатомных систем. Потенциалы межатомного взаимодействия.
8. Особенности моделирования воды. Модели воды.
9. Особенности моделирования молекулярных систем. Топология молекулы. Поле сил.
10. Метод МК. Различия и сходства между МД и МК.

Физические основы МД

1. Ньютоновская механика.

Уравнения движения системы материальных точек. Фазовая траектория. Системы взаимодействующих частиц. Парное приближение. Сила взаимодействия между частицами. Потенциальная и кинетическая энергия.

2. Статистическая физика.

Распределение Гиббса. Плотность вероятности состояния. Конфигурационный интеграл. Среднее значение и флуктуации наблюдаемой величины. Усреднение по траектории и по ансамблю. Эргодичность. Термодинамические ансамбли (NVE, NVT, NPT). Фазовые состояния вещества, фазовые переходы (плавление, кристаллизация).

Вычислительные методы

1. Численное решение системы линейных уравнений. Алгоритм Верле.
2. Устойчивость МД траектории.
3. Периодические граничные условия. Принцип ближайшего образа.
4. Метод Эвальда.
5. Описание движения точек с наложенными ограничениями.
6. Генераторы случайных чисел.
7. Вычисление интегралов методом Монте-Карло.
8. Алгоритм Метрополиса.

Анализ МД-моделей.

- 1 Термодинамические характеристики.
Расчет полной, потенциальной и кинетической энергии, температуры и давления.
2. Структурные параметры.

Функция радиального распределения (ФРР). Характерный вид для жидкости, кристалла, стекла.

Парциальные ФРР для молекулярных систем и растворов. Трехмерная структура, симплекс Делоне, область Вороного. Топологические и метрические характеристики.

3. Динамические свойства.

Диффузия, среднее квадратичное смещение, коэффициент самодиффузии. Автокоррелятор скорости. Характерный вид для жидкости, кристалла, стекла.

4. Особенности изучения органических и биологических молекул.

Понятия поверхности и объема молекулы. Конформационные переходы. Среднее квадратичное отклонение атомов молекулы. Радиус гирации. End-to-end распределение.

Литература

а) основная литература

1. M.P. Allen, D.J. Tildesley. Computer simulation of liquids. Clarendon Press, Oxford, 1987.
2. J.M. Haile Molecular Dynamics Simulation: Elementary Method. Wiley, New York, 1992.
3. D. Frenkel, B. Smit. Understanding molecular simulation : from algorithms to applications. Academic Press, San Diego, 2nd edition, 2002. 2nd ed.
4. D.C. Rapaport. The Art of Molecular Dynamics Simulation. Cambridge University Press, Cambridge, 2004. 2nd ed.
5. A. Hinchliffe. Molecular modelling for beginners / Wiley, 2008. 2nd ed.

б) дополнительная литература

1. А.В. Ким, Н.Н. Медведев. Молекулярная динамика. Практические занятия. Учебно-методическое пособие, НГУ, 2013г.
2. N. Metropolis, A.W. Rosenbluth, M. N. Rosenbluth, A.H. Teller, E. Teller, J. Chem. Phys. 21, 1087 (1953).
3. B.J. Alder, T.E. Waingwright, J. Chem. Phys. 27, 1208 (1957).
4. J.B. Gibson, A.N. Goland, M. Milgram, G.H. Vineyard, Phys. Rev., 120, 1229 (1960).
5. A Rahman, Phys. Rev., 136A, 405 (1964).
6. L. Verlet, Phys. Rev., 159, 98 (1967).
7. Gromacs Manual: <http://www.gromacs.org/Documentation/Manual>

КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

Лектор – канд. физ.-мат. наук Киселев Виталий Георгиевич

Программа курса

(Лекции – 36 часов, семинары – 16 часов, зачет, экзамен)

1. Одноэлектронное приближение. Уравнения самосогласованного поля (SCF).

Основные приближения теории: нерелятивистское приближение, адиабатическое приближение, орбитальное приближение. Понятие самосогласованного поля (ССП, SCF). Детерминант Слейтера. Вариационный подход и вывод уравнений Хартри-Фока. Инвариантность оператора Фока относительно линейных преобразований базиса спин-орбиталей и диагонализация матрицы собственных значений. Канонические молекулярные орбитали (МО), виртуальные МО. Физический смысл энергии канонических орбиталей. Теоремы Купманса и Бриллюэна. Молекулы с замкнутыми и открытыми электронными оболочками. Уравнения ограниченного (RHF) и неограниченного метода Хартри-Фока (UHF).

2. Практические способы решения уравнений Хартри-Фока. Метод Хартри-Фока-Рутана.

Представление молекулярных орбиталей в виде линейной комбинации атомных базисных функций (МО ЛКАО). Вывод уравнений Хартри-Фока-Рутана. Типичные базисные наборы: попповские (n-klmG) и корреляционно-согласованные (cc-pVnZ). Поляризационные и диффузные функции. Библиотеки базисных наборов. Методы расчета молекулярных одно- и двухэлектронных многоцентровых интегралов. Особенности расчетов молекул с тяжелыми атомами; эффективные потенциалы остова.

3. Методы учета электронной корреляции.

Корреляционная энергия многоэлектронных систем, ее критическое значение для количественных расчетов свойств молекул. Понятие статической и динамической корреляции. Многодетерминантные волновые функции. Методы учета статической корреляции: конфигурационное взаимодействие с варьированием одноэлектронных функций – многоконфигурационные методы (CASSCF). Ранние методы учета динамической корреляции: теория возмущений Меллера-Плессета (MP2-MP4), методы полного (FCI) и ограниченного (CI) конфигурационного взаимодействия. Понятие размерной согласованности методов. Квадратичная модификация метода конфигурационного взаимодействия (QCISD). Метод связанных кластеров (CC) – основной инструмент современных высокоточных расчетов. Наиболее важные практические реализации метода связанных кластеров: неитерационный учет тройных возбуждений (CCSD(T)), учет электронной корреляции в явном виде (F12- и R12-методы), локальные методы (LCCSD(T)). Экстраполяция к бесконечному базисному набору.

4. Теория функционала плотности.

Основы теории, понятие электронной плотности. Подходы, предшествующие современной теории функционала плотности: методы Томаса-Ферми и Томаса-Ферми-Дирака, метод Слейтера (X-alpha), расчет обменной энергии однородного электронного

газа, вывод уравнений. Основные теоремы теории функционала плотности (ТФП, DFT). Вспомогательная система невзаимодействующих электронов и вывод уравнений Кона-Шэма. Приближение локальной плотности (LDA). Обменные и корреляционные функционалы. Локальные и градиентно-скорректированные (GGA) функционалы плотности. Принцип адиабатического соединения, гибридные методы. Метод B3LYP. Мета-гибридные и дважды гибридные функционалы. Параметрические функционалы (семейство методов M06). Иерархия современных методов DFT. Применение DFT для расчетов свойств возбужденных состояний: методы TD-DFT. Внутренние недостатки современных методов (самовзаимодействие электронов, неучет дисперсионных взаимодействий) и пути их устранения.

5. Полуэмпирические методы.

Приближение нулевого дифференциального перекрытия. Методы полного и частичного пренебрежения дифференциальным перекрытием: CNDO, INDO. Методы, основанные на приближении пренебрежения двухатомным дифференциальным перекрытием: MNDO, AM1 и PM3. Проблема параметризации. Иерархия полуэмпирических методов расчета молекул. Последние модификации полуэмпирических методов – PM6. Место полуэмпирических методов в современной расчетной квантовой химии. Гибридные ONIOM-методы.

6. Учет влияния среды в квантовохимических расчетах.

Метод супермолекулы. «Псевдоконтинуальные» модели: точечных зарядов и точечных диполей. Рассмотрение среды как диэлектрического континуума: модель Онзагера и модель поляризованного континуума Томаши (PCM).

7. Краткое знакомство с методом молекулярной механики.

Основы теории: потенциальная энергия молекулярных систем, понятие силового поля. Методы параметризации на примере метода AMBER и семейства методов MM3-MM5. Области применения методов молекулярной механики.

8. Практическое применение современных методов квантовой химии.

Основные пакеты квантовохимических программ, их возможности. Логическая структура типичных неэмпирических (ab initio) и DFT-программ расчета электронной структуры и свойств молекулярных систем. Методы оптимизации геометрии молекул. Расчеты поверхностей потенциальной энергии (ППЭ) и свойств, связанных со строением ППЭ: ИК- и КР-спектров, термодинамических характеристик молекул, активационных барьеров химических реакций. Многоуровневые методы для высокоточной термохимии (семейства G2-G4, W1-W4). Методы расчета магниторезонансных параметров. Расчеты электронных спектров поглощения и свойств возбужденных состояний. Достоверность получаемых результатов, средняя точность расчетов.

Литература

1. Н.П. Грицан, Квантовая химия, НГУ, 1999.
2. F. Jensen, Introduction to Computational Chemistry, 2nd Ed. Chichester: John Wiley & Sons, 2007.
3. C.J Cramer, Essentials of Computational Chemistry. Theories and Models. 2nd Ed. Chichester: John Wiley & Sons, 2004.
4. A. Szabo, N.S. Ostlund, Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory, Dover Publ.: New York, 1996.
5. W. Koch, M.C. Holthausen, A Chemist's Guide to Density Functional Theory, Chichester: John Wiley & Sons, 2001.
6. J.B. Foresman, A. Frisch, Exploring chemistry with electronic structure methods, 2nd Ed. Gaussian Inc.: Pittsburg, 1996.
7. CCL (Computational Chemistry List): <http://www.ccl.net/chemistry/index.shtml>
8. EMSL Basis Set Exchange Library: <https://bse.pnl.gov/bse/portal>

VI курс

11-ый семестр

СПИНОВАЯ ХИМИЯ

Лектор – д-р физ.-мат. наук, профессор Пуртов Петр Александрович

Программа курса

(Лекции – 36 часов, экзамен)

1. Роль электронных и ядерных спинов в свойствах вещества (теория Гайтлера – Лондона, орто- и пара- водород, спиновый запрет в радикальных реакциях).
2. Магнитно-спиновые эффекты (поляризация электронных и ядерных спинов, влияние внешних магнитных полей на химические реакции, магнитный изотопный эффект, спиновый катализ).
3. Клеточный эффект для квантового выхода фотораспада молекул в растворах. Геминальные и диффузионные РП. Статистика парных столкновений
4. Спиновое состояние РП. Синглет-триплетные переходы. Рекомбинация РП. Основное уравнение спиновой химии.
5. Вероятность геминальной рекомбинации РП в сильных магнитных полях. Формула Салихова. Особенности магнитного эффекта в слабых магнитных полях. Спектроскопия пересечения уровней.
6. Магнитное поле как возможная причина нарушения устойчивости далеких от равновесия стационарных состояний.
7. ХПЯ в сильных магнитных полях. Интегральный эффект (поляризация), мультиплетный эффект (выстроенность). Правила Каптейна.
8. Особенности ХПЯ в слабых магнитных полях. Поляризация ядер в рекомбинации бирадикалов. Кинетика ХПЯ. ХПЯ в переключаемом внешнем поле.
9. ХПЭ в сильных магнитных полях. Векторная модель. Теория спектров ХПЭ. Антифазная составляющая спектра. Электронно-ядерная выстроенность в нулевом магнитном поле.
10. Поляризация электронных спинов в реакционном центре фотосинтеза. Резонансное влияние переменного магнитного поля на спиновую динамику РП. Оптическое детектирование спектров ЭПР.
11. Стимулированная поляризация ядер (СПЯ). Многоквантовые резонансы в спектроскопии ОД ЭПР и СПЯ.
12. Триплетный механизм поляризация спинов. Спиновый катализ.

Вопросы для экзамена

1. Спиновый запрет в радикальных реакциях.
2. Виды магнитно-спиновых эффектов

3. Клеточный эффект для квантового выхода фотораспада молекул в растворах. Геминальные и диффузионные РП. Статистика парных столкновений
4. Синглет-триплетные переходы.
5. Основное уравнение спиновой химии.
6. Формула Салихова
7. Особенности магнитного эффекта в слабых магнитных полях.
8. Магнитное поле как возможная причина нарушения устойчивости далеких от равновесия стационарных состояний.
9. Спиновый катализ
10. ХПЯ в сильных магнитных полях. Правила Каптейна.
11. Особенности ХПЯ в слабых магнитных полях. Поляризация ядер в рекомбинации бирадикалов.
12. ХПЯ в переключаемом внешнем поле.
13. ХПЭ в сильных магнитных полях. Векторная модель.
14. Теория спектров ХПЭ
15. Электронно-ядерная выстроенность в нулевом магнитном поле.
16. Поляризация электронных спинов в реакционном центре фотосинтеза.
17. Оптическое детектирование спектров ЭПР.
18. Стимулированная поляризация ядер (СПЯ).
19. Многоквантовые резонансы в спектроскопии ОД ЭПР и СПЯ
20. Триплетный механизм поляризация спинов.

Литература

1. Бучаченко А.Л., Сагдеев Р.З., Салихов К.М. Магнитные и спиновые эффекты в химических реакциях. Новосибирск: Наука, 1978.
2. Салихов К.М. 10 лекций по спиновой химии. Казань: УНИПРЕСС, 2000.
3. Сухенко С.А., Пуртов П.А., Салихов К.М. Проявление пересечения уровней энергии спинов радикальных пар в магнитных эффектах и в эффектах химической поляризации ядер. Хим. физика, 1 (1983) 21 - 27.
4. Докторов А.Б., Пуртов П.А. Кинематическое приближение в теории геминальной рекомбинации радикальных пар. Хим. физика, 6 (1987) 484 - 491.
5. Михайлов С.А., Пуртов П.А. Кинематическое приближение в теории стимулированной поляризации ядер в рекомбинации радикалов. Теоретич. и эксперим. химия, 24 (1988) 519 - 527.
6. Багрянская Е.Г., Сагдеев Р.З. Динамическая и стимулированная поляризация ядер в фотохимических радикальных реакциях. Успехи химии, 69 (2000) 1009-1031.

ОСНОВЫ ТЕОРИИ ЭЛЕМЕНТАРНЫХ РЕАКЦИЙ

Лектор – д-р физ.-мат. наук, профессор Докторов Александр Борисович

Программа курса

(Лекции – 32 часа, экзамен)

1. Основы квантово-статистического описания.

Замкнутые и открытые системы. Волновая функция и матрица плотности. Замкнутое уравнение для матрицы плотности и возможность описания незамкнутых квантовых систем. Матричное представление матрицы плотности (в дискретном базисе ортонормированных функций). Матричное определение среднего от физической величины. Матричное уравнение. Основные свойства матрицы плотности. Смешанное (координатно-матричное) представление для матрицы плотности. Чистые и смешанные состояния квантовой системы. Критерий чистоты состояний.

2. Квантово-классическое рассмотрение.

Классические и квантовые степени свободы. Прямое соответствие Вейля и цель его введения. Важные свойства операторов. След от произведения операторов в pq -представлении. Обратное преобразование Вейля для оператора плотности (матрицы плотности) и произвольных операторов, средние значения физических величин в pq -представлении и функции Вигнера. Основное уравнение в pq -пространстве в интегральной и дифференциальной формах. Квантово-классическое приближение. Пример двухуровневой системы. Полуклассическое приближение и его связь с квантово-классическим приближением.

3. Адиабатическое приближение.

Разделение движений быстрой и медленной подсистем. Смысл вида волновой функции адиабатического приближения. Квантовые уравнения в адиабатическом приближении. Адиабатические термы. Адиабатические волновые функции в полуклассическом приближении. Базисные функции адиабатического приближения: базис адиабатического приближения, грубого адиабатического приближения и нулевого адиабатического приближения. Адиабатическая классификация электронных состояний атомов, двухатомных и многоатомных молекул. Возможность пересечения адиабатических термов. Адиабатические термы двухатомной молекулы. Электронные, колебательные и вращательные уровни энергии и их величины. Учёт спиновых состояний. Поверхность потенциальной энергии системы реагирующих атомов. Система трёх атомов. Понятия пути, профиля пути и теплового эффекта реакции. Типичные типы поверхностей потенциальной энергии.

4. Неадиабатическая связь.

Общие уравнения в базисе адиабатических состояний. Диагональные и недиагональные элементы неадиабатической связи. Критерии применимости адиабатического приближения, параметр Мессе. Классификация неадиабатических переходов. Вероятность слабых переходов при квантовом и полуклассическом способе описания движения медленной подсистемы. Слабые неадиабатические переходы между пересекающимися адиабатическими термами. Предиссоциация. Столкновения второго рода. Сильные

неадиабатические переходы в полуклассическом приближении (задача Зенера). Область неадиабатичности. Критерии линейной аппроксимации термов. Неадиабатические переходы при наличии квазипересечения адиабатических термов. Адиабатические термы.

5. Полуклассическая теория столкновений.

Описание столкновения двух частиц. Система столкновения. Классическое упругое рассеяние. Сечение, эффективное сечение и константа скорости реакции. Критерий бинарности и равновесности. Сечения некоторых процессов: столкновение жёстких шаров, сечение захвата, поправка Сезерленда. Простейшие модели химических реакций: модель линии центров, ступенчатая модель, модель неадиабатических переходов. Элементы квантовой теории неупругого рассеяния. Каналы двухфрагментарного рассеяния и каналы реакции. Амплитуды и сечения неупругих каналов рассеяния. Инвариантность относительно обращения времени и кинетический принцип детального баланса. Метод переходного комплекса и условия его применимости. Энергия активации, статистические суммы и трансмиссионный коэффициент.

6. Термическая релаксация.

Неравновесные и квазиравновесные химические реакции. Кинетические уравнения, описывающие обмен энергией при столкновениях. Релаксация в «тепловой ванне». Модель слабых столкновений и кинетика релаксации средней энергии. Модель сильных столкновений. Кинетика мономолекулярной реакции в приближении сильных столкновений. Искажение начального равновесного распределения. Ступенчатое возбуждение. Поступательно-поступательный и поступательно-вращательный обмен энергией (Т-Т и Т-Р обмен). Поступательно-колебательный обмен (Т-V обмен) в рамках полумпирической одномерной модели. Кинетика релаксации средней энергии. Формула Ландау-Теллера. Колебательно-колебательный обмен (V-V обмен). Межмолекулярный и внутримолекулярный перенос энергии электронного возбуждения. Электронно-колебательные (вибронные) переходы.

7. Мономолекулярные реакции.

Активация и дезактивация молекул. Схема Линденмана и её недостатки. Модификация подхода. Понятие активированной молекулы. Динамические и статистические теории. Динамическая теория Слэйтера. Статистические теории Хиншельвуда и Касселя. Активные, неактивные и адиабатические степени свободы. Теория РРКМ. Неадиабатические реакции. Термический распад двухатомной молекулы.

8. Бимолекулярные реакции.

Реакции рекомбинации атомов и радикалов и реакции присоединения. Ударная и радиационная стабилизации. Механизмы передачи энергии, рекомбинации через образование комплекса и рекомбинации через образование стабилизированного комплекса. Вероятность радиационной стабилизации. Обменные реакции и их классы. Классификация трехцентровых обменных реакций. Сечения обменных реакций, текущих через образование долгоживущего комплекса и прямых реакций срыва.

9. Особенности протекания реакций в конденсированных средах. Теория элементарного акта.

Влияние среды на протекание химических реакций в конденсированных средах. Сольватационный и клеточный эффекты. Стохастическое движение в клетке. Понятие встречи реагентов. Структура теории: разделение на теорию элементарного акта и теорию реакций, зависимых от движения реагентов. Элементарный акт переноса энергии: динамический и стохастический обратимый и необратимый переносы. Элементарный акт неадиабатического переноса электрона в полярных жидкостях. Задача Крамерса.

10. Основы теории реакций, зависимых от движения реагентов.

Стохастические процессы. Многомерная вероятность. Марковские процессы. Двумерная условная вероятность. Нормировка и соотношение Энштейна-Смолуховского. Условие стационарности. Стационарный марковский процесс. Стохастическое усреднение отклика. Общие кинетические уравнения для необратимых реакций $A+B \rightarrow C+V$ изолированных пар реагентов (геминальные реакции) и объёмных необратимых псевдомолекулярных реакций. Вероятность реакции и вероятность выживания. Немарковская константа скорости. Кинетические уравнения для реакции неизолированных пар реагентов. Неоднородный источник начальных корреляций. Временные стадии протекания реакций неизолированных пар реагентов.

11. Кинетика реакций, зависимых от движения реагентов.

Общие уравнения для реакций между сферическими частицами с изотропной реакционной способностью. Статические реакции. Кинетика резонансных и обменных статических реакций. Квазистационарные резонансные и обменные реакции. Константы скоростей. Дистанционные и контактные реакции. Среднее время прохождения реакционного слоя. Характерное время встречи (полное характерное время пребывания в клетке). Полное время контактов при встрече. Контактная идеализация. Кинетический и диффузионный контроль. Кинетика контактных геминальных и объёмных реакций. Временные стадии протекания реакций. Кинематическое приближение в теории контактных реакций. Кинетические схемы протекания бимолекулярных квазистационарных контактных реакций.

Вопросы для экзамена

1. Матрица плотности, её свойства и различные представления. Чистые и смешанные состояния.
2. Квантово-классическое описание квантовых систем. Основные представления и уравнения.
3. Адиабатическое приближение. Базисные функции и классификация адиабатических электронных термов, их пересечение.
4. Адиабатические термы двухатомной молекулы.
5. Поверхности потенциальной энергии реагирующих систем.

6. Неадиабатическая связь. Критерий адиабатичности. Вероятность неадиабатических переходов между пересекающимися и квазипересекающимися адиабатическими термами.
7. Полуклассическая теория столкновений, сечение и константа скорости реакций.
8. Сечения некоторых процессов и простейшие модели химических реакций.
9. Элементы квантовой теории неупругого рассеяния. Обращение времени и кинетический принцип детального баланса. Метод переходного комплекса.
10. Термическая релаксация. Неравновесные и квазиравновесные химические реакции. Кинетические уравнения энергетического обмена, модели слабых и сильных столкновений.
11. Типы процессов обмена энергией (Т-Т-, Т-Р-, Т-V-, и V-V-обмен). Перенос энергии электронного возбуждения.
12. Адиабатические мономолекулярные реакции. Схема Линденмана и модификация подхода (теории Слейтера, Хиншельвуда и Касселя) .
13. Теория РРKM. Неадиабатические мономолекулярные реакции.
14. Бимолекулярные реакции присоединения и обмена. Классификация механизмов реакций и их сечения.
15. Особенности протекания реакций в конденсированных средах. Простейшие теории элементарного акта (перенос энергии и электрона). Задача Крамерса.
16. Стохастические процессы. Усреднение отклика.
17. Типы необратимых псевдомолекулярных реакций и кинетические уравнения их протекания (геминальные и объёмные реакции, реакции неизолированных пар реагентов).
18. Общие кинетические уравнения необратимых реакций между сферическим реагентами с изотропной реакционной способностью. Кинетика статических реакций.
19. Квазистационарные реакции обмена и резонансного переноса энергии. Понятие контактных и дистанционных реакций.
20. Контактные реакции. Переходная и квазистационарная части кинетики диффузионно-зависимых реакций.
21. Кинематическое приближение и кинетические схемы протекания бимолекулярных квазистационарных контактных реакций.

Литература

1. Докторов А.Б.. Основы теории элементарных реакций. Новосибирск, НГУ. 2010.
2. Градштейн И. С., Рыжик И. М. Таблицы интегралов, сумм, рядов и произведений. М.: Наука, 1971.
3. Кондратьев В. Н., Никитин Е. Е. Кинетика и механизмы газофазных реакций. М.: Наука. 1975.
4. Кондратьев В. Н., Никитин Е. Е., Резников А. И., и др. Термические бимолекулярные реакции в газах. М.: Наука, 1976.
5. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Квантовая механика. М.: Наука, 1974.

6. Овчинников А. А., Тимашев С. Ф., Белый А. А. Кинетика диффузионно-контролируемых химических процессов. М.: Химия, 1986.
7. Робинсон П., Хольсбрук К. Мономолекулярные реакции. М.: Мир, 1975.
8. Тейлор Дж. Теория рассеяния. М.: Мир, 1975.
9. Туницкий Н. Н. Диффузия и случайные процессы. М.: Наука, 1970.