Программа экзамена кандидатского минимума по специальности "Физика конденсированного состояния"

В основу настоящей программы положены основные разделы физики конденсированного состояния, касающиеся основных физических проблем данной области.

Силы связи в твердых телах

1. Электронная структура атомов. Химическая связь и валентность. Типы сил связи в конденсированном состоянии: Ван-дер-Ваальсова связь, ионная связь, ковалентная связь, металлическая связь.
2. Химическая связь и ближний порядок. Структура вещества с ненаправленным взаимодействием. Примеры кристаллических структур, отвечающих плотным упаковкам шаров: простая кубическая, ОЦК, ГЦК, ГПУ, структура типа CsCl, типа NaCl, структура типа перовскита CaTiO_3 .
3. Основные свойства ковалентной связи. Структура веществ с ковалентными связями. Структура веществ типа селена. Гибридизация атомных орбиталей в молекулах и кристаллах. Структура типа алмаза и графита.

Симметрия твердых тел

1. Кристаллические и аморфные твердые тела. Трансляционная инвариантность. Базис и кристаллическая структура. Элементарная ячейка. Ячейка Вигнера – Зейтца. Решетка Браве. Обозначения узлов, направлений и плоскостей в кристалле. Обратная решетка, ее свойства. Зона Бриллюэна.
2. Элементы симметрии кристаллов: повороты, отражения, инверсия, инверсионные повороты, трансляции. Операции (преобразования) симметрии.
3. Элементы теории групп, группы симметрии. Возможные порядки поворотных осей в кристалле. Пространственные и точечные группы (кристаллические классы). Классификация решеток Браве.

Дефекты в твердых телах

1. Точечные дефекты, их образование и диффузия. Вакансии и межузельные атомы. Дефекты Френкеля и Шоттки.
2. Линейные дефекты. Краевые и винтовые дислокации. Роль дислокаций в пластической деформации.

Дифракция в кристаллах

1. Распространение волн в кристаллах. Дифракция рентгеновских лучей, нейтронов и электронов в кристалле. Упругое и неупругое рассеяние, их особенности.
2. Брэгговские отражения. Атомный и структурный факторы. Дифракция в аморфных веществах.

Колебания решетки

1. Колебания кристаллической решетки. Уравнения движения атомов. Простая и сложная одномерные цепочки атомов. Закон дисперсии упругих волн. Акустические и оптические колебания. Квантование колебаний. Фононы. Электрон-фононное взаимодействие.

Тепловые свойства твердых тел

1. Теплоемкость твердых тел. Решеточная теплоемкость. Электронная теплоемкость. Температурная зависимость решеточной и электронной теплоемкости.
2. Классическая теория теплоемкости. Закон равномерного распределения энергии по степеням свободы в классической физике. Границы справедливости классической теории.
3. Квантовая теория теплоемкости по Эйнштейну и Дебаю. Предельные случаи высоких и низких температур. Температура Дебая.
4. Тепловое расширение твердых тел. Его физическое происхождение. Ангармонические колебания.
5. Теплопроводность решеточная и электронная. Закон Видемана – Франца для электронной теплоемкости и теплопроводности.

Электронные свойства твердых тел

1. Электронные свойства твердых тел: основные экспериментальные факты. Проводимость, эффект Холла, термоЭДС, фотопроводимость, оптическое поглощение. Трудности объяснения этих фактов на основе классической теории Друде.
2. Основные приближения зонной теории. Граничные условия Борна – Кармана. Теорема Блоха. Блоховские функции. Квазиимпульс. Зоны Бриллюэна. Энергетические зоны.
3. Брэгговское отражение электронов при движении по кристаллу. Полосатый спектр энергии.
4. Приближение сильно связанных электронов. Связь ширины разрешенной зоны с перекрытием волновых функций атомов. Закон дисперсии. Тензор обратных эффективных масс.
5. Приближение почти свободных электронов. Брэгговские отражения электронов.
6. Заполнение энергетических зон электронами. Поверхность Ферми. Плотность состояний. Металлы, диэлектрики и полупроводники. Полуметаллы.

Магнитные свойства твердых тел

1. Намагниченность и восприимчивость. Диамагнетики, парамагнетики и ферромагнетики. Законы Кюри и Кюри – Вейсса. Парамагнетизм и диамагнетизм электронов проводимости.
2. Природа ферромагнетизма. Фазовый переход в ферромагнитное состояние. Роль обменного взаимодействия. Точка Кюри и восприимчивость ферромагнетика.

3. Ферромагнитные домены. Причины появления доменов. Доменные границы (Блоха, Нееля).

4. Антиферромагнетики. Магнитная структура. Точка Нееля. Восприимчивость антиферромагнетиков. Ферримагнетики. Магнитная структура ферримагнетиков.

5. Спиновые волны, магноны.

6. Движение магнитного момента в постоянном и переменном магнитных полях. Электронный парамагнитный резонанс. Ядерный магнитный резонанс.

Оптические и магнитооптические свойства твердых тел

1. Комплексная диэлектрическая проницаемость и оптические постоянные. Коэффициенты поглощения и отражения. Соотношения Крамерса-Кронига.

2. Поглощения света в полупроводниках (межзонное, примесное поглощение, поглощение свободными носителями, решеткой). Определение основных характеристик полупроводника из оптических исследований.

3. Магнитооптические эффекты (эффекты Фарадея, Фохта, и Керра).

4. Проникновение высокочастотного поля в проводник Нормальный и аномальный скин-эффекты. Толщина скин-слоя.

Сверхпроводимость

1. Сверхпроводимость. Критическая температура. Высокотемпературные сверхпроводники. Эффект Мейсснера. Критическое поле и критический ток.

2. Сверхпроводники первого и второго рода. Их магнитные свойства. Вихри Абрикосова. Глубина проникновения магнитного поля в образец.

3. Эффект Джозефсона.

4. Куперовское спаривание. Длина когерентности. Энергетическая щель.

Программа экзамена кандидатского минимума по специальности "Физическая химия"

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

Строение вещества

Основы классической теории химического строения

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

Физические основы учения о строении молекул

1. Механическая модель молекулы. Потенциалы парных взаимодействий. Методы молекулярной механики и молекулярной динамики при анализе строения молекул.
2. Общие принципы квантово-механического описания молекулярных систем. Стационарное уравнение Шредингера для свободной молекулы. Адиабатическое приближение. Электронное волновое уравнение.
3. Потенциальные кривые и поверхности потенциальной энергии. Их общая структура и различные типы. Равновесные конфигурации молекул. Структурная изомерия. Оптические изомеры.
4. Колебания молекул. Нормальные колебания, амплитуды и частоты колебаний, частоты основных колебательных переходов. Колебания с большой амплитудой.
5. Вращение молекул. Различные типы молекулярных волчков. Вращательные уровни энергии.
6. Электронное строение атомов и молекул. Одноэлектронное приближение. Атомные и молекулярные орбитали. Электронные конфигурации и термы атомов. Правило Хунда. Электронная плотность. Распределение электронной плотности в двухатомных молекулах. Корреляционные орбитальные диаграммы. Теорема Купманса. Пределы применимости одноэлектронного приближения.
7. Интерпретация строения молекул на основе орбитальных моделей и исследования распределения электронной плотности. Локализованные молекулярные орбитали. Гибридизация.
8. Электронная корреляция в атомах и молекулах. Ее проявления в свойствах молекул. Метод конфигурационного взаимодействия.
9. Представления о зарядах на атомах и порядках связей. Различные методы выделения атомов в молекулах. Корреляции дескрипторов электронного строения и свойств молекул. Индексы реакционной способности. Теория граничных орбиталей.

Симметрия молекулярных систем

1. Точечные группы симметрии молекул. Понятие о представлениях групп и характерах представлений. Общие свойства симметрии волновых функций и потенциальных поверхностей молекул. Классификация квантовых состояний атомов и молекул по симметрии. Симметрия атомных и молекулярных орбиталей, s - и p -орбитали. p - Электронное приближение.
2. Влияние симметрии равновесной конфигурации ядер на свойства молекул и их динамическое поведение. Орбитальные корреляционные диаграммы. Сохранение орбитальной симметрии при химических реакциях.

Электрические и магнитные свойства

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

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

Межмолекулярные взаимодействия

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

Основные результаты и закономерности в строении молекул

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

Строение конденсированных фаз

1. Структурная классификация конденсированных фаз.

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

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

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

5. Строение твердых растворов. Упорядоченные твердые растворы. Аморфные вещества. Особенности строения полимерных фаз.

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

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

8. Мицеллообразование и строение мицелл.

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

Поверхность конденсированных фаз

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

Химическая термодинамика

Основные понятия и законы термодинамики

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

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

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

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

5. Уравнение Гиббса – Гельмгольца. Работа и теплота химического процесса. Химические потенциалы.

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

Элементы статистической термодинамики

1. Микро- и макросостояния химических систем. Фазовые G - и m -пространства. Эргодическая гипотеза. Термодинамическая вероятность и ее связь с энтропией. Распределение Максвелла – Больцмана.

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

3. Каноническая функция распределения Гиббса. Сумма по состояниям как статистическая характеристическая функция. Статистические выражения для основных термодинамических функций. Молекулярная сумма по состояниям и сумма по состояниям макроскопической системы. Поступательная, вращательная, электронная и колебательная суммы по состояниям. Статистический расчет энтропии. Постулат Планка и абсолютная энтропия.

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

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

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

Элементы термодинамики необратимых процессов

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

2. Термодиффузия и ее описание в неравновесной термодинамике. Уравнение Чепмена – Энского.

Растворы. Фазовые равновесия

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

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

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

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

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

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

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

8. Фазовые переходы второго рода. Уравнения Эренфеста.

9. Трехкомпонентные системы. Треугольник Гиббса. Диаграммы плавкости трехкомпонентных систем.

Адсорбция и поверхностные явления

1. Адсорбция. Адсорбент, адсорбат. Виды адсорбции. Структура поверхности и пористость адсорбента. Локализованная и делокализованная адсорбция. Мономолекулярная и полимолекулярная адсорбция. Динамический характер адсорбционного равновесия.
2. Изотермы и изобары адсорбции. Уравнение Генри. Константа адсорбционного равновесия. Уравнение Лэнгмюра. Адсорбция из растворов. Уравнение Брунауэра – Эммета – Теллера (БЭТ) для полимолекулярной адсорбции. Определение площади поверхности адсорбента.
3. Хроматография, различные ее типы (газовая, жидкостная, противоточная и др.).
4. Поверхность раздела фаз. Свободная поверхностная энергия, поверхностное натяжение, избыточные термодинамические функции поверхностного слоя. Изменение поверхностного натяжения на границе жидкость – пар в зависимости от температуры. Связь свободной поверхностной энергии с теплотой сублимации (правило Стефана), модулем упругости и другими свойствами вещества.
5. Эффект Ребиндера: изменение прочности и пластичности твердых тел вследствие снижения их поверхностной энергии.
6. Капиллярные явления. Зависимость давления пара от кривизны поверхности жидкости. Капиллярная конденсация. Зависимость растворимости от кривизны поверхности растворяющихся частиц (закон Гиббса – Оствальда – Фрейндлиха).

Электрохимические процессы

1. Растворы электролитов. Ион-дипольное взаимодействие как основной процесс, определяющий устойчивость растворов электролитов. Коэффициенты активности в растворах электролитов. Средняя активность и средний коэффициент активности, их связь с активностью отдельных ионов. Основные положения теории Дебая – Хюккеля. Потенциал ионной атмосферы.
2. Условия электрохимического равновесия на границе раздела фаз и в электрохимической цепи. Термодинамика гальванического элемента. Электродвижущая сила, ее выражение через энергию Гиббса реакции в элементе. Уравнения Нернста и Гиббса – Гельмгольца для равновесной электрохимической цепи. Понятие электродного потенциала. Определение коэффициентов активности на основе измерений ЭДС гальванического элемента.
3. Электропроводность растворов электролитов; удельная и эквивалентная электропроводность. Числа переноса, подвижность ионов и закон Кольрауша. Электрофоретический и релаксационные эффекты.

Кинетика химических реакций

Химическая кинетика

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

13. Электрохимические реакции. Двойной электрический слой. Модельные представления о структуре двойного электрического слоя. Теория Гуи – Чапмена – Грэма.

14. Электрокапиллярные явления, уравнение Липпмана.
15. Скорость и стадии электродного процесса. Поляризация электродов. Полярография. Ток обмена и перенапряжение. Зависимость скорости стадии разряда от строения двойного слоя.
16. Химические источники тока, их виды. Электрохимическая коррозия. Методы защиты от коррозии.

Катализ

1. Классификация каталитических реакций и катализаторов. Теория промежуточных соединений в катализе, принцип энергетического соответствия.
2. Гомогенный катализ. Кислотно-основной катализ. Кинетика и механизм реакций специфического кислотного катализа. Функции кислотности Гаммета. Кинетика и механизм реакций общего кислотного катализа. Уравнение Бренстеда. Корреляционные уравнения для энергий активации и теплот реакций. Специфический и общий основной катализ. Нуклеофильный и электрофильный катализ.
3. Катализ металлокомплексными соединениями. Гомогенные реакции гидрирования, их кинетика и механизмы.
4. Ферментативный катализ. Адсорбционные и каталитические центры ферментов. Активность и субстратная селективность ферментов. Коферменты. Механизмы ферментативного катализа.
5. Гетерогенный катализ. Определение скорости гетерогенной каталитической реакции. Удельная и атомная активность. Селективность катализаторов. Роль адсорбции в кинетике гетерогенных каталитических реакций. Неоднородность поверхности катализаторов, нанесенные катализаторы. Энергия активации гетерогенных каталитических реакций.
6. Современные теории функционирования гетерогенных катализаторов.
7. Основные промышленные каталитические процессы.