

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ИНСТИТУТ ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ ИМ. Н.С. КУРНАКОВА
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

(ИОНХ РАН)

чл.-корр.РАН

«



«УТВЕРЖДАЮ»

Директор ИОНХ РАН

В.К. Иванов

2022 г.

ПРОГРАММА ВСТУПИТЕЛЬНОГО ЭКЗАМЕНА

**(для осуществления приема на обучение
по образовательным программам высшего образования –
программам подготовки научных и научно-педагогических кадров в
аспирантуре)**

1.4.15. Химия твердого тела

Москва 2022 г.

I. ОПИСАНИЕ ПРОГРАММЫ

Настоящая программа вступительного экзамена в аспирантуру по специальности 1.4.15. *Химия твердого тела (химические науки)* предназначена для осуществления приема на обучение по образовательным программам высшего образования - программам подготовки научных и научно-педагогических кадров в аспирантуре и содержит основные темы и вопросы к экзамену, список основной и дополнительной литературы и критерии оценивания.

II. ОСНОВНЫЕ РАЗДЕЛЫ И ВОПРОСЫ К ЭКЗАМЕНУ

1. Общие понятия. Строение твердых тел. Энергия кристаллической решетки.

1.1. Предмет и задачи химии твердого тела. История и перспективы развития. Строение ионных кристаллов. Ионные радиусы. Плотная шаровая упаковка анионов. Октаэдрические и тетраэдрические пустоты: их размер и способы заполнения.

1.2. Энергия одноатомных кристаллов. Силы притяжения и отталкивания. Решеточные суммы для одноатомных кристаллов. Энергия ионных кристаллов. Расчет решеточных сумм и их значения для различных типов решетки. Расчет и экспериментальное определение энергии

кристаллической решетки ионных кристаллов. Вклад в нее различных составляющих.

Сопоставление энергии и некоторых их физических свойств для кристаллов с различным типом связи. Энергия поверхности кристалла.

2. Точечные дефекты в твердом теле.

2.1. Основные типы точечных дефектов (Шоттки, Френкеля). Искажение кристаллической решетки вокруг дефекта. Термодинамика образования точечных дефектов. Энтальпия дефектов различного рода в ионных кристаллах. Термодинамическое обоснование

необходимости существования точечных дефектов в кристалле и их концентрация.

2.2. Квазихимические реакции и квазихимическое описание равновесия точечных дефектов. Нестехиометрия бинарных кристаллов. Заряд дефектов в бинарных кристаллах. Отражение нестехиометрии на фазовых диаграммах, типы областей гомогенности. Катионная нестехиометрия в многокомпонентных системах. Равновесие дефектов в них. Влияние на стехиометрию атмосферы, концентрации растворов и соотношения реагентов. Взаимодействие дефектов и их ассоциация.

2.3. Твердые растворы и их типы. Условия образования твердых растворов замещения. Правило Вергарда и отклонения от него. Релаксация структуры. Равновесия в кристаллах с гетеровалентной примесью. Допирование и двойное допирование. Условия образования твердых растворов внедрения и равновесия

дефектов в них.

2.4. Явления упорядочения в твердых телах. Фазовые переходы порядок-беспорядок и их термодинамика. Изменение термодинамических параметров системы в ходе фазовых переходов второго рода.

3. Протяженные дефекты.

3.1. Неравновесность протяженных дефектов. Линейные дислокации. Деформация твердых тел и их упругость. Пластические свойства кристаллов с различным характером связи. Вектор Бюргерса и деформация кристаллов с плотной шаровой упаковкой. Модули Юнга для металлов с различной структурой. Винтовые дислокации. Механические свойства полимеров.

3.2. Поверхности раздела. Прочность кристаллов, модель Гриффитса. Механические свойства полимеров. Сверхструктура. Фазы Магнелли.

4. Диффузия в твердых телах.

4.1. Механизмы диффузии (междоузельный, вакансионный, эстафетный, краудсионный). Энергетический профиль миграции атомов и ионов. Энергия активации диффузии. Статистический характер диффузии. Модель случайных блужданий. Коэффициент диффузии. Частота перескоков.

4.2. Направленная диффузия. Понятие о потоке вакансий. Первый и второй законы Фика. Анизотропия коэффициентов диффузии в реальных кристаллах. Взаимная диффузия. Течение кристалла по Киркендалю. Коэффициент взаимной диффузии.

4.3. Диффузия в нестехиометрических кристаллах и кристаллах, содержащих примеси. Зависимость коэффициента диффузии от наличия примесей и атмосферы. Диффузия примесных атомов.

5. Электрическая проводимость.

5.1. Элементы зонной теории. Образование и ширина зон в структурах с тетраэдрической координацией атомов и ионов (элементы подгруппы углерода, сульфид цинка). Движение электрона в поле с периодическим потенциалом.

5.2. Металлическая проводимость. Модельная цепочка из атомов водорода. Природа металлической связи. Графит. Электропроводящие полимеры. Стопка анионов в цианоплатинате калия и его частично окисленных аналогах. Электропроводность оксидов переходных металлов состава MO, шпинелей, металлов и их сплавов.

5.3. Сверхпроводимость. Модель Куперовских пар. Сверхпроводники первого и второго рода. Критические температура, ток и напряженность магнитного поля для сверхпроводников.

5.4. Полупроводники. Ширина запрещенной зоны простых и бинарных кристаллов. Концентрация носителей. Электронная и дырочная проводимость. Легирование полупроводниковых материалов. Донорные и акцепторные примеси. Общность химических теорий. Сопоставление явлений, протекающих в полупроводниках и в ионных соединениях, содержащих дефекты различного типа с

теорией кислот и оснований.

6. Взаимодействие кристаллов с электромагнитным полем.

6.1. Сегнетоэлектрики. Расщепление катионных позиций. Температура Кюри. Структуры с сегнетоэлектрическими свойствами. Антисегнетоэлектрики. Магнитные свойства электронов и ядер. Диамагнитная восприимчивость. Электронный и ядерный парамагнетизм. Спектроскопия электронного и ядерного магнитного резонанса.

6.2. Ферро- и антиферромагнетизм. Природа этих явлений. Взаимодействие электронных орбиталей, суперобмен. Доменная структура ферромагнетиков. Стенки Блоха.

7. Ионная проводимость.

7.1. Диффузия ионов в электрическом поле. Энергия активации ионной проводимости. Зависимость проводимости от наличия гетеровалентных примесей. Соотношение различных механизмов ионной проводимости. Числа переноса и их определение.

7.2. Суперионные проводники. Природа суперионной проводимости и суперионные переходы. Требования к решетке и носителю заряда для суперионных соединений.

7.3. Некоторые соединения с суперионной проводимостью. Твердые электролиты на основе высокомолекулярных соединений. Проводимость стекол. Ионная проводимость соединений со смешанным катионным составом. Особенности протонной проводимости и ее механизмы.

7.4. Некоторые области применения твердых электролитов.

8. Поверхность твердых веществ.

8.1. Влияние размера частиц на свойства химических соединений. Строение поверхности твердых тел. Релаксация структуры на поверхности. Явление адсорбции. Строение сорбционных слоев. Уравнение Лэнгмюра. Теплота адсорбции. Ослабление и разрыв связей в молекулах входе сорбции. Интеркаляция.

8.2. Диффузия на поверхности. Влияние на проводимость дисперсности соединений. Проводимость гетерогенных смесей. Формирование дефектов и фазовые превращения на границе раздела.

8.3. Реакции гетерогенного катализа, протекающие на поверхности твердых тел. Механизмы каталитических процессов.

9. Кинетика твердофазных реакций.

9.1. Твердофазные процессы и их кинетические кривые. Термодинамика образования зародыша новой фазы. Критический размер зародыша. Влияние пересыщения. Энергия активации твердофазных процессов. Механизмы образования зародышей и их роста. Явления самоорганизации в ходе роста частиц новой фазы. Гетерогенное зародышеобразование.

9.2. Диффузионно-контролируемые реакции. Лимитирующие стадии переноса. Влияние на скорость твердофазных процессов температуры и степени дисперсности

соединений. Кинетическое описание диффузионно контролируемых реакций. Рост пленок. Уравнения сжимающейся и растущей сферы и их модификация для кристаллов с пониженной фрактальной размерностью. Другие кинетические модели и ограничения их применимости. Кинетический эксперимент для твердофазных реакций.

9.3. Механизмы и некоторые особенности твердофазных процессов. Твердофазный синтез. Рост кристаллов и скорость его при различном пересыщении. Срастание кристаллов. Роль винтовых дислокаций в процессе роста кристаллов.

9.4. Ионный обмен из расплава и раствора. Обмен на поверхности, в слоистых соединениях и в соединениях, содержащих каналы. Сродство решетки и кинетика обмена для ионов различного радиуса.

9.5. Методы инициирования твердофазных реакций. Термоактивация. Активация излучением по ударному механизму. Механическая активация, механохимические процессы.

III. ПРИМЕР ЭКЗАМЕНАЦИОННОГО БИЛЕТА

Билет № 1

вступительного экзамена по химии твердого тела

1. Энергия одноатомных кристаллов. Силы притяжения и отталкивания. Решеточные суммы для одноатомных кристаллов. Энергия ионных кристаллов. Энергия кристаллической решетки ионных кристаллов. Вклад в нее различных составляющих. Сопоставление энергии связи и некоторых физических свойств кристаллов с различным типом связи.

2. Металлическая проводимость. Модельная цепочка из атомов водорода. Природа металлической связи. Графит. Электропроводящие полимеры.

3. Направленная диффузия. Понятие о потоке вакансий. Первый и второй законы Фика. Анизотропия коэффициентов диффузии в реальных кристаллах. Взаимная диффузия. Течение кристалла по Киркендалю. Коэффициент взаимной диффузии.

IV. РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

Основная литература:

1. А.Вест. Химия твердого тела. Теория и приложения. Т.1,2. М., «Мир», 1988.
2. Ч.Н.Р. Рао, Дж. Гопалакришнан. Новые направления в химии твердого тела. Новосибир.1990.-520с.
3. Ю.Д.Третьяков. Твердофазные реакции. М. 1978.
4. Р. Драго. Физические методы в химии М. Мир, 1981.
5. Ф.Креггер. Химия несовершенных кристаллов М., Мир, 1969.

6. В.И. Фистуль. Физика и химия твердого тела. М. 1995. т.1 -480с. т.2 -320с.

Дополнительная литература:

1. А.Уэллс. Структурная неорганическая химия М. Изд. Мир т.1-3, 1987- 1988 гг.
2. П.В. Ковтуненко. Физическая химия твердого тела. Кристаллы с дефектами. М.1993.-352с.
3. В.М. Жуковский, А.Н. Петров. Введение в химию твердого тела. Свердловск.1978.-117с.
4. В.Н.Чеботин. Физическая химия твердого тела. М., «Химия», 1982.
5. В.А. Губанов, Э.З. Курмаев, А.Л. Ивановский. Квантовая химия твердого тела. М. 1984. -304с.
6. В.М. Смирнов. Химия наноструктур. Синтез, строение, свойства. СПб. 1996.105с.
7. А. Фельц. Аморфные и стеклообразные неорганические твердые тела. М. 1986.-558с.

V. КРИТЕРИИ ОЦЕНИВАНИЯ

Уровень знаний поступающих в аспирантуру ИОНХ РАН оценивается по пятибалльной шкале. Вступительное испытание считается пройденным, если абитуриент получил три балла и выше. При отсутствии поступающего на вступительном экзамене в качестве оценки проставляется неявка. Результаты сдачи вступительных экзаменов сообщаются поступающим в день экзамена путем их размещения на сайте и информационном стенде структурного подразделения.

Критерии и показатели оценивания ответа на вступительном экзамене по специальности поступающих в аспирантуру ИОНХ РАН

Вступительный экзамен по специальности в аспирантуру ИОНХ РАН проводится в устной форме по экзаменационным билетам и состоит из 3х вопросов.

Уровень	Балл	Показатели оценивания ответа
---------	------	------------------------------

Минимальный уровень знаний	1	Отсутствуют ответы на теоретические вопросы.
Низкий уровень знаний	2	Отсутствует ответ на один из заданных теоретических вопросов, фрагментарный ответ на заданные теоретические вопросы.
Средний уровень знаний	3	Неполные ответы на заданные теоретические вопросы.
Достаточный уровень знаний	4	Полные ответы заданные теоретические вопросы.

Высокий уровень знаний	5	Исчерпывающие ответы на все заданные вопросы, свободное владение материалом.
------------------------	---	--

VI. АВТОРЫ

1. д.х.н., чл.-корр.РАН В.К. Иванов
2. д.х.н. А.В. Егорышева
3. зав.НОЦ – зав.аспирантурой А.Н. Терехова