

## Билеты к экзамену по ХТТ (2015)

### Билет 1

1. Взаимосвязь структур кристаллов и химических взаимодействий в них.
2. Точечные дефекты в кристаллах. Основные виды. Влияние температуры, примесей.
3. Основные особенности реакций в твёрдых телах, влияющие на них факторы, методы управления реакциями.

### Билет 2

1. Описание через плотные и плотнейшие упаковки атомов или молекул кристаллических и аморфных структур неорганических и органических соединений. Проявления в структурах межатомных и межмолекулярных взаимодействий.
2. Дефекты и массоперенос в кристаллах.
3. Пространственное развитие реакций с участием твёрдых веществ. Локализация и автолокализация реакций. Зарождение и рост новой фазы. Реакционная граница и реакционная зона. Обратная связь.

### Билет 3

1. Описание кристаллических и аморфных структур в координационных полиэдрах. Способы определения координационных чисел. Значение для дизайна структур и поиска взаимосвязи «структура – свойство».
2. Точечные дефекты в оксидах. Влияние давления кислорода над образцом.
3. Почему при реакциях с участием твёрдых веществ часто образуются метастабильные фазы? Когда это полезно, когда вредно, как можно этим управлять?

### Билет 4

1. Многокомпонентные кристаллы. Соединения «гость-хозяин», клатраты, интеркалляты, сокристаллы, твёрдые растворы, сверхструктуры, соразмерно и несоразмерно модулированные фазы. Координационные полимеры, металл-органические каркасы.
2. Точечные дефекты и ионная проводимость.
3. Влияние дислокаций на превращения твёрдых веществ.

### Билет 5

1. Исследование структур кристаллов металлов и неметаллов, неорганических и органических соединений в условиях переменных температур и давлений.
2. Диффузия точечных дефектов.
3. Влияние на химические реакции в кристаллах разных видов дефектов. Проиллюстрировать на примерах.

#### Билет 6

1. Симметрия молекул и кристаллов. Различные способы размножения атомов кристаллической структуры по координатам выделенного фрагмента. Представление структурных данных в универсальном формате CIF. Базы структурных данных.
2. Ассоциаты дефектов, центры окраски.
3. Окисление металлов.

#### Билет 7

1. Симметрия молекул и кристаллов. Принципы отнесения структур к определенной кристаллической системе. Правила стандартного выбора кристаллографической системы координат в зависимости от кристаллической системы. В каких случаях выбирают центрированные элементарные ячейки? Изменится ли кристаллическая система, если изменить выбор системы координат?
2. Точечные дефекты и электронная проводимость.
3. Влияние кристаллической структуры на реакции в кристаллах. Топохимический принцип Шмидта-Коуэна. Топотаксиальные реакции.

#### Билет 8

1. Симметрия периодических и аperiodических кристаллов. Группы трансляций. Решётка Бравэ. Группа Бравэ. Выбор элементарной ячейки. Соразмерные и несоразмерные модуляции. Современное определение кристалла, включающее также аperiodические структуры, в том числе - квазикристаллы. Сходства и различия понятий дальнего порядка и трансляционной симметрии.
2. Дефекты и нестехиометрия оксидов. Точечные дефекты, ассоциаты дефектов, сдвиговые структуры.
3. Реакции «твёрдое + твёрдое» в неорганических и органических системах.

#### Билет 9

1. Симметрия кристаллов. Точечные и пространственные группы симметрии. Кристаллографический класс. Кристаллическая система. Как связаны метрика элементарной ячейки и симметрия кристаллической структуры? Что такое генератор группы? Что такое подгруппа?
2. Дефекты и механические свойства кристаллов.
3. Влияние кристаллической структуры на реакции в кристаллах. Топотаксиальные реакции. Метод предшественника.

#### Билет 10

1. Соразмерно и несоразмерно модулированные структуры. Сверхструктуры. Причины возникновения и способы описания.

2. Дисклинации и дислокации. Основные виды, связь с кристаллической структурой.
3. Внутримолекулярные реакции в кристаллах. Концепция реакционной полости.

#### Билет 11

1. Структуры шпинелей, перовскитов, силикатов.
2. Основные виды движения дислокаций. Влияние температуры, примесей, других дислокаций.
3. Влияние размера и формы частиц на химические реакции твёрдых веществ.

#### Билет 12

1. Структуры молекулярных кристаллов.
2. Твёрдые электролиты (суперионники). Основные причины высокой ионной подвижности в твёрдых электролитах. Применение твёрдых электролитов. Композитные суперионники
3. Особенности реакций «газ + твёрдое». Основные положения теории . Критерий Пиллинга-Бедвордса.

#### Билет 13

1. Структуры бинарных соединений – галогенидов, оксидов, халькогенидов.
2. Взаимодействие дислокаций между собой и с точечными дефектами.
3. Обратная связь при реакциях с участием твёрдых веществ.

#### Билет 14

1. Полиморфизм. Политипизм. Аллотропия. Связь структуры со свойствами. Причины образования и способы получения твёрдых веществ в виде метастабильных фаз.
2. Факторы, влияющие на подвижность дислокаций. Влияние дислокаций леса, примесных атомов и дисперсных частиц. Упругая и пластическая деформация. Хрупкость. Твёрдость. Влияние структуры, дефектов, внешней среды. Механические свойства композитных материалов.
3. Кинетика реакций с участием твёрдых тел. Формальная кинетика и макрокинетика. Уравнение скорости реакции. Классификация формально-кинетических механизмов по лимитирующей стадии реакции (зародышеобразование, продвижение границы, диффузия через слой продукта).

#### Билет 15

1. Периодические кристаллы, модулированные фазы, квазикристаллы, жидкие кристаллы, аморфные фазы: принципы описания структуры, условия образования, примеры.

2. Электронное строение кристаллов. Энергетические зоны. Металлы, диэлектрики, полупроводники. Методы управления шириной запрещенной зоны. Собственные и примесные полупроводники. Связь нестехиометрии с электронной проводимостью. Примесные / локализованные уровни в кристалле.
3. Реакции «твёрдое + твёрдое». Способы обеспечения контакта реагентов. Роль флюидных фаз (массоперенос через газовую фазу, контактное (эвтектическое) плавление, контактное растворение). Роль механического воздействия (измельчение, растирание, перемешивание). Золь-гель метод. Метод термического разложения предшественников для получения гомогенных смесей. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС).

#### Билет 16

1. Связь симметрии кристаллической структуры и физических свойств. Принцип Неймана и принцип Кюри. Примеры интенсивных и экстенсивных, изотропных и анизотропных свойств. Примеры скалярных, векторных и тензорных свойств. Способы описания анизотропных свойств. Эллипсоид деформации. Расчёт его из экспериментальных данных. Связь формы и ориентации эллипсоида деформации с симметрией кристаллической структуры.
2. Ионная проводимость в кристаллах. Эффект Коха-Вагнера.
3. Классификация твердофазных реакций по типу (в одном кристалле, между двумя твердыми веществами), основные факторы, определяющие скорость в этих реакциях.

#### Билет 17

1. Структуры молекулярных кристаллов.
2. Влияние давления кислорода на ионную и электронную проводимость оксидов.
3. Нетермические методы инициирования реакций с участием твёрдых веществ. Предмет и определение механохимии. Роль упругой деформации в снижении энергии активации реакций. Уравнение Журкова. Теория "hot spot". Оценка области деформации, а также значения температур и давления при ударе. Оценка температуры при трении.

#### Билет 18

1. Структуры шпинелей, перовскитов, силикатов.
2. Движение дислокаций. Влияние температуры и примесей.
3. Механохимические реакции. Реологическая модель Максвелла и время релаксации напряжения. Реологическая модель Кельвина и время релаксации деформации. Кинетический фактор механохимических превращений. Времена жизни (релаксации) активных состояний и дефектов при механическом воздействии.

#### Билет 19

1. Многокомпонентные кристаллы. Соединения «гость-хозяин», клатраты, интеркаляты, сокристаллы, твёрдые растворы, сверхструктуры, соразмерно и несоразмерно модулированные фазы. Координационные полимеры, металл-органические каркасы.
2. Равновесная и неравновесная форма кристаллов. Факторы, влияющие на них, и способы управления формой кристаллов.
3. Понятие «физического свойства». Свойства кристаллов, на которые влияют: а) внутренняя объёмная структура кристалла, б) дефекты кристалла, в) размер частиц, г) форма частиц. Какие свойства могут характеризовать поликристаллические образцы, но не присущи отдельным монокристаллам? Какие свойства присущи кристаллам, но не отдельным молекулам?

#### Билет 20

1. Симметрия молекул и кристаллов. Различные способы размножения атомов кристаллической структуры по координатам выделенного фрагмента. Представление структурных данных в универсальном формате CIF. Базы структурных данных.
2. Поверхность кристалла как дефект. Дефекты на самой поверхности.
3. Отличия «вещества» от «материала». Примеры материалов. Основная «парадигма материаловедения».

#### Билет 21

1. Описание через плотные и плотнейшие упаковки атомов или молекул кристаллических и аморфных структур неорганических и органических соединений. Проявления в структурах межатомных и межмолекулярных взаимодействий.
2. Методы кристаллизации. Управление кристаллической структурой, размером и формой частиц, дефектностью за счёт выбора методов кристаллизации.
3. Композиционные материалы.

#### Билет 22

1. Описание кристаллических и аморфных структур в координационных полиэдрах. Способы определения координационных чисел. Значение для дизайна структур и поиска взаимосвязи «структура – свойство».
2. Методы термического анализа, калориметрии, термомикроскопии.
3. Лекарства как материалы.

#### Билет 23

1. Симметрия периодических и аperiodических кристаллов. Группы трансляций. Решётка Бравэ. Группа Бравэ. Выбор элементарной ячейки. Соразмерные и несоразмерные модуляции. Современное определение кристалла, включающее

также аperiodические структуры, в том числе - квазикристаллы. Сходства и различия понятий дальнего порядка и трансляционной симметрии.

2. Электронное строение кристаллов. Энергетические зоны. «Классические» металлы и одномерные металлы на основе органических и координационных соединений. Пайерлсовская неустойчивость.
3. Материалы для кислород-проницаемых мембран.

#### Билет 24

1. Исследование структур кристаллов металлов и неметаллов, неорганических и органических соединений в условиях переменных температур и давлений.
2. Точечные дефекты. Равновесные и неравновесные концентрации и способы их изменения.
3. Полиморфные фазовые переходы. Фазовые переходы 1-го и 2-го рода (по классификации Эренфеста). Связь с классификацией Гиббса. Реконструктивные фазовые переходы. Примеры. Деформационные фазовые переходы. Примеры.

#### Билет 25

1. Взаимосвязь структур кристаллов и химических взаимодействий в них.
2. Дислокации и механические свойства кристаллов.
3. Окисление металлов.

#### Билет 26

1. Связь симметрии кристаллической структуры и физических свойств. Принцип Неймана и принцип Кюри. Примеры интенсивных и экстенсивных, изотропных и анизотропных свойств. Примеры скалярных, векторных и тензорных свойств. Способы описания анизотропных свойств. Эллипсоид деформации. Расчёт его из экспериментальных данных. Связь формы и ориентации эллипсоида деформации с симметрией кристаллической структуры.
2. Влияние давления на электронное строение кристаллов.
3. Типы межфазных границ. Механизм движения некогерентной границы при реконструктивном фазовом переходе. Характерные особенности сдвиговых (мартенситных) превращений. Теория зародышеобразования.

#### Билет 27

1. Структуры бинарных соединений – галогенидов, оксидов, халькогенидов.
2. Пластичность, хрупкость, разрушение кристаллов. Влияние структуры, дефектов, температуры.
3. Метастабильные фазы. Сходства и различия фазовых переходов в молекулярных и неорганических кристаллах. При каких переходах чаще образуются и дольше

сохраняются метастабильные формы? Почему? Роль кинетических факторов в полиморфных превращениях молекулярных кристаллов. Влияние на полиморфные переходы протокола достижения конечной точки (Т, Р), размера частиц, присутствия жидкостей / газов, других твёрдых фаз в контакте с кристаллом.

#### Билет 28

1. Дифракция рентгеновского излучения, нейтронов и электронов на кристаллах как метод изучения структуры.
2. Способы микронизации частиц. Преимущества и недостатки каждого из них. Влияние размера частиц на их свойства.
3. Реакции «твёрдое + твёрдое» в органических и неорганических системах. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС). Синтез при механическом воздействии.

#### Билет 29

1. Обратная решётка. Определение. Связь векторов обратной и прямой решёток. Использование понятия обратной решётки для описания явления дифракции на кристаллических структурах, в том числе – модулированных.
2. Влияние примесей на концентрацию собственных точечных дефектов в кристаллах.
3. Механохимический синтез в неорганических и органических системах.

#### Билет 30

1. Учёт поглощения излучения образцом при дифракционных исследованиях. Влияние длины волны излучения, состава образца, геометрии эксперимента. Роль учёта поглощения в экспериментах по расшифровке структуры (монокристалльный и порошковый метод), в количественном и качественном рентгенофазовом анализе индивидуальных фаз и их смесей.
2. Дефекты в молекулярных кристаллах.
3. Роль механических напряжений в реакциях с участием твёрдых веществ. Фото- и термо-механические эффекты.

#### Билет 31

1. Критерии правильности расшифровки и качества уточнения кристаллической структуры на основе данных рентгеновской дифракции. Признаки возможных ошибок. Определение параметров ячейки, центрировки ячейки и ПГС, координат атомов.
2. Суперионная проводимость. Отличия проводимости суперионников от проводимости обычных ионных кристаллов. Связь с кристаллической структурой. Примеры суперионников.
3. Реакции термического разложения твёрдых веществ.

#### Билет 32

1. Методы реализации дифракционных экспериментов с использованием лабораторных источников излучения и больших установок (large scale facilities) – источников синхротронного излучения и нейтронов.
2. Дефекты в кристаллах и электронная проводимость.
3. Методы получения аморфных фаз. Факторы, влияющие на их кристаллизацию.

#### Билет 33

1. Использование метода дифракции для анализа химических взаимодействий в кристаллах.
2. Дефекты и нестехиометрия кристаллов.
3. Влияние кристаллической структуры на реакции в твёрдых веществах.

#### Билет 34

1. Факторы, определяющие а) положение, б) интенсивность, в) форму рефлексов на дифрактограммах от монокристаллов и от порошков. Векторное условие дифракции. Построение Эвальда. Варианты реализации метода дифракции: метод вращающегося кристалла, метод Лауэ, метод порошка.
2. Ассоциаты точечных дефектов. Центры окраски.
3. Роль массопереноса в реакциях с участием твёрдых веществ.

#### Билет 35

1. Качественный и количественный анализ при помощи дифракционных методов. «Серийная кристаллография», «дифракционное кино», дифракция *in situ* и *in operando*. Дифракция в условиях низких температур, высоких температур, высоких давлений, при контролируемой атмосфере газа над образцом. Неразрушающий анализ состава и структуры образцов, материалов, изделий.
2. Исследование энергий образования и подвижности точечных дефектов в ионных кристаллах при помощи измерения ионной проводимости.
3. Влияние дефектов на термическое разложение твёрдых веществ.