

Вопросы к экзамену по ХТТ (2015)

1. Структура кристаллов

- a. Можно ли назвать кристалл «одной большой молекулой»? Почему? Можно ли выделить отдельные молекулы в кристаллах: NaCl , ZnFe_2O_4 , CaSiO_3 , C_6H_6 , $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$? Возможна ли нестехиометричность состава одной молекулы? Одного кристалла? Какие взаимодействия отвечают за образование молекулярных кристаллов? Какие из них являются направленными, а какие – ненаправленными? Могут ли «ажурные» каркасные структуры «держаться» только на ненаправленных взаимодействиях? Почему лёд (кристаллическая вода) при атмосферном давлении имеет меньшую плотность, чем жидкая вода? Почему уксусная кислота в кристаллах образует не димеры, а бесконечные цепи? Могут ли существовать молекулярные кристаллы, в которых нет ван дер Ваальсовых взаимодействий? Могут ли существовать молекулярные кристаллы, в которых нет водородных связей? Какие ПГС наиболее часто описывают структуры молекулярных кристаллов? Почему? Какие операции симметрии наиболее характерны для структур молекулярных кристаллов с низкосимметричными молекулами? Какие взаимодействия имеются в газовых гидратах? Могут ли в структуре молекулярного кристалла одновременно реализовываться плотная упаковка молекул и образовываться межмолекулярные водородные связи? С какой целью получают многокомпонентные кристаллы? Какие типы структур реализуются, если структура образована атомами только одного сорта и взаимодействия между ними изотропны? Какие элементы такие структуры образуют? Приведите примеры. Чем различаются в КПУ и ГПУ а) отдельные плотноупакованные слои, б) трехмерные упаковки? Можно ли назвать КПУ и ГПУ политипами? Можно ли назвать КПУ и ГПУ разными полиморфными модификациями? Каково координационное число и каков координационный полиэдр шара, образующего плотнейшую упаковку: а) КПУ, б) ГПУ? Как определяется «слоистость» плотнейшей шаровой упаковки? Возможны ли упаковки со слоистостью: а) менее двух? б) более трёх? Какая шаровая плотнейшая упаковка более изотропна по свойствам – двух- или трёх-слоистая? Могут ли октаэдрические пустоты ГПУ: а) быть заполнены полностью, б) быть заполнены частично, в) остаться незаполненными? Могут ли тетраэдрические пустоты ГПУ: а) быть заполнены полностью, б) быть заполнены частично, в) остаться незаполненными? Чем отличается определение координационного числа методом построения полиэдров Вороного-Дирихле от выбора координационного полиэдра по ближайшим расстояниям от данного атома? Являются ли значения атомных и ионных радиусов строго определёнными и справедливыми для любой структуры? Какие ПГС наиболее распространены для кристаллических структур а) металлов, б) инертных газов, в) бинарных солей, г) бинарных оксидов? Как можно описать а) через плотнейшие шаровые упаковки, б) в координационных полиэдрах структуры: NaCl , FeO , CaF_2 , Na_2O , ZnS (сфалерит), ZnS (вюртцит), NiAs , ZnFe_2O_4 , Fe_3O_4 , NiFe_2O_4 , MgAl_2O_4 , CaTiO_3 ? Можно ли сказать, что распределение катионов по типам пустот в нормальных и обращенных шпинелях определяется их радиусами? Ответ обоснуйте на конкретных примерах. Что общего в строении всех структур, относящихся к «семейству шпинелей» и чем они могут отличаться друг от друга? Что общего в строении всех структур, относящихся к «семейству перовскитов» и чем они могут отличаться друг от друга? Какие ПГС описывают структуры «идеального перовскита» и «идеальной

шпинели»? Какие координационные полиэдры лежат в основе кристаллических структур силикатов? Чем отличаются алюмосиликаты от силикатов алюминия? Могут ли в силикатах координационные полиэдры $(\text{SiO}_4)^{4-}$ иметь общие: а) вершины, б) рёбра, в) грани? Почему? Как сочленяются координационные полиэдры $(\text{SiO}_4)^{4-}$ в кристаллических структурах: а) кварца, б) асбеста, в) слюды, г) глины? Каково соотношение Si : O а) в цепочечных, б) в слоистых, в) в каркасных силикатах? Что такое цеолиты? Что обозначают квадратными скобками при записи брутто-формул: а) шпинелей, б) силикатов? Чем отличаются твёрдые растворы от смешанных кристаллов? За счёт каких взаимодействий строятся структуры координационных полимеров, металл-органических каркасов, соединений «гость – хозяин»? Чем отличаются твёрдые растворы замещения от твёрдых растворов внедрения? Чем отличаются клатраты от интеркалятов? Остаётся ли неизменным межслоевое расстояние в интеркаляте при выходе молекул гостя? Поясните ответ на примерах. Какие базы структурных данных существуют? Какие данные в каждом из них хранятся? то такое CIF? Какая информация в нём содержится, для чего CIF введён? Что позволяет узнать о кристаллической структуре Кембриджский банк структурных данных? Какие способы представления кристаллических структур применяются?

- b. Что такое симметрия? Чем отличается симметрия молекул от симметрии кристаллов? Чем отличаются закрытые операции симметрии от открытых? Приведите примеры закрытых операций симметрии. Какие из них совместимы с трансляциями? Приведите примеры открытых операций симметрии. Какие из них совместимы с трансляциями? Что такое группа? Что такое группа симметрии? Чем отличаются группы симметрии молекул от групп симметрии кристаллов? Чем отличаются ТГС от ПГС? Что такое решетка Бравэ? Что такое группа Бравэ? Конечно или бесконечно число различных ТГС а) молекул, б) кристаллов. Почему? Конечно или бесконечно число различных ПГС? Почему? Что такое кристаллографический класс? Что такое кристаллическая система? Что такое кристаллографическая система координат? Что такое элементарная ячейка? Что такое элементарная ячейка? Каковы критерии выбора элементарных ячеек? Как связаны метрика элементарной ячейки и симметрия кристаллической структуры? Как связаны метрика элементарной ячейки и симметрия кристаллической структуры? Что такое генератор группы? Что такое подгруппа? Приведите примеры генераторов ТГС и ПГС? Изменяется ли ПГС при изменении системы координат? Изменяется ли обозначение ПГС при изменении системы координат? Чем отличается описание структуры с использованием а) координат атомов базиса, б) координат атомов симметрически независимой части? Чем отличается базис структуры от симметрически независимой части? Сформулируйте принципы отнесения структур к определенной кристаллической системе. Сформулируйте 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? Сколько существует ПРС, КК, РБ, КС для кристаллических структур с а) трёхмерными, б) двумерными, в) одномерными группами трансляций?
- c. Для чего изучают структуры в условиях переменных T и P? Как создаются высокие давления для таких исследований? Какие предельные значения достижимы сегодня? Как варьируется температура для таких исследований? Что происходит со

структурами молекулярных кристаллов при повышении давления? Привести примеры. Что происходит со структурами ковалентных кристаллов (например, Si) при повышении давления? Привести примеры. Что происходит со структурами металлов при повышении давления. Привести примеры.

- d. Дать современное определение кристалла, утвержденное IUCr. Чем различаются периодические, модулированные кристаллы и квазикристаллы? Чем различаются дифракционные картины периодических, периодически и аperiodически модулированных кристаллов и квазикристаллов? Привести примеры соединений с квазикристаллическими структурами. Когда и кем были открыты первые квазикристаллы? В чем состояла сложность доказательства их существования? Какими способами получают квазикристаллы? Известны ли квазикристаллы среди а) интерметаллидов, б) неорганических солей, в) органических соединений, г) биополимеров? Если да, приведите примеры. Привести примеры модулированных структур. Что может быть причиной модуляции? Чем отличается периодическая модуляция от аperiodической? Как устроены аморфные структуры? Как их можно описывать? Почему они образуются? Привести примеры. Как изменяется плотность при кристаллизации аморфного вещества? Выделяется или поглощается тепло? Почему и в каких условиях могут образоваться аморфные структуры? Почему и в каких условиях они могут сохраняться? В каких условиях и почему происходит кристаллизация? Что такое «полиаморфизм»? Каковы его причины? Что такое «жидкие кристаллы»? Какие виды жидких кристаллов вам известны? При каких воздействиях и как могут образоваться жидкие кристаллы?

2. Дефекты в кристаллах

- a. Какие явления невозможно объяснить, не учитывая наличие дефектов в кристаллах? Могут ли существовать в природе бездефектные кристаллы? Назовите причины образования точечных дефектов в кристаллах. Как могут попадать в кристаллы дефекты? Как зависит от температуры концентрация точечных дефектов? Запишите соответствующие выражения для металла, бинарного ионного кристалла. Как могут влиять на свойства кристаллов попавшие в них примеси? Перечислите типы точечных дефектов. Являются ли синонимами следующие понятия: межузельный атом (ион) и дефект Френкеля? Охарактеризуйте механизмы образования собственных точечных дефектов по Шоттки и по Френкелю. Приведите примеры соединений в которых преобладает один из этих механизмов. Что такое эффективный заряд точечного дефекта? Дайте определения эффективного заряда вакансии и межузельного атома. Дайте определение нестехиометрического кристалла. Что такое область гомогенности? Какие факторы влияют на область гомогенности нестехиометрического кристалла? Какие дефекты могут образовываться в кристалле оксида металла при удалении из него кислорода? Какие дефекты могут образовываться в кристалле оксида металла, если в нём обнаружен избыток кислорода? Как можно регулировать число дефектов, обусловленных нестехиометричностью состава? Охарактеризуйте связь между проводимостью кристалла и отклонением от стехиометрического состава.
- b. Что такое центры окраски? При каких условиях они образуются? Как изменится спектр поглощения F-центра в серии галогенидов щелочных металлов при переходе

от LiCl к RbCl? Почему? Изменится ли спектр поглощения F-центра NaCl, если выдержать NaCl в парах: Na, K, Rb? Почему? Влияет ли на спектр поглощения F-центра NaCl деформация кристалла? Почему? Если да, то как именно? Какие ассоциаты дефектов образуются в кристалле FeO по мере его окисления в Fe₃O₄ и далее Fe₂O₃?

- c. Диффузия в твердых телах. Основные механизмы диффузии. Вакансионный механизм диффузии. Выражения для коэффициента диффузии вакансии и атома. Межузельный механизм диффузии. Выражение для коэффициента диффузии межузельного атома. Примеры. Хаотическая и направленная диффузия. Диффузия в градиенте концентрации. 1-й закон Фика. Диффузия в поле механических напряжений – эффект Горского. Ионная проводимость. Соотношение Нернста - Энштейна. Число переноса. Параметры, которые можно получить из температурной зависимости ионной проводимости. Температурная зависимость ионной проводимости кристаллов NaCl, допированных CaCl₂. Влияние примесных атомов на ионную проводимость в AgCl. Эффект Коха-Вагнера. Факторы, определяющие подвижность ионов. Твёрдые электролиты (суперионники). Основные причины высокой ионной подвижности в твёрдых электролитах. Применение твёрдых электролитов. Эффекты Киркендалля и Френкеля. Композитные суперионники.
- d. Чем отличается дислокация от дисклинации? Какие виды дислокаций существуют? Что такое вектор Бюргерса? Как направлен вектор Бюргерса относительно линии дислокации в дислокациях разных типов? Произвольны ли направление вектора Бюргерса и его длина в конкретной кристаллической структуре? Что такое система скольжения? Чем определяются системы скольжения в конкретной структуре? Что такое контур Бюргерса? Почему кремний хрупок, а медь пластична? Как представление о дислокациях позволяет объяснить реальную пластичность и прочность материалов? Являются ли дислокации равновесными или неравновесными дефектами? Как дислокации попадают в кристалл? Как можно уменьшить количество дислокаций? Какими методами изучают дислокации? В каких единицах измеряют концентрацию дислокаций? Привести типичные значения для сильно и слабо деформированных кристаллов. Какие существуют виды движения дислокаций? Как они зависят от температуры? Как влияет температура на пластичность / хрупкость материалов? Почему? Как связаны концентрация точечных дефектов и подвижность дислокаций? Поясните. Что такое напряжение Пайерлса-Набарро? Как связаны энергия дислокации и значение вектора Бюргерса? Как определяется знак дислокации? Как взаимодействуют дислокации между собой? Что такое «дислокационный диполь»? Что такое «скопление дислокаций»? Почему они образуются? Как связано разрушение кристаллов с наличием дислокаций? Как работает источник Франка-Рида? Что такое «травление»? Что такое «декорирование»? Чем отличается упругая деформация от пластической? Как влияет концентрация дислокаций на пластичность / хрупкость? На чем основан принцип упрочнения композитных материалов в отношении образования в них трещин? Может ли твердый материал одновременно быть хрупким? Может ли твердый материал одновременно быть пластичным? Может ли мягкий материал быть пластичным? Как представить себе дислокацию в молекулярном кристалле? Какие должны быть требования к структуре (молекулярного) кристалла, чтобы он был а) упругим, б) пластичным, в) хрупким?

3. Почему возникают энергетические зоны в кристаллах? Чем отличается электронное строение металлов, диэлектриков, полупроводников? Чем отличаются собственные полупроводники от примесных? Как связана нестехиометрия с электронной проводимостью? Как можно управлять шириной запрещенной зоны? Где это применяется? В чём проблема создания одномерных металлов? Как её можно решать? Что такое пайерлсовская неустойчивость? За счёт чего могут возникать примесные / локализованные уровни в кристалле? Как изучают электронное строение твёрдых тел?
4. Поверхность
- a. Почему кристаллы не принимают форму шара? Что будет, если из кристалла выточить шар искусственно? Как повлияют на происходящие с выточенным шаром изменения: а) нагревание, б) помещение в насыщенный материалом шара раствор? Чем определяется равновесная форма кристалла? Можно ли ей управлять? Для каких граней удельная поверхностная энергия выше? От каких параметров зависит удельная поверхностная энергия грани? Чем определяется неравновесная форма кристалла? Как можно ей управлять? Почему в приповерхностных слоях происходит искажение кристаллической структуры и электронного строения? Как зависит от объемной структуры, будут ли приповерхностные слои находиться а) в сжатом, б) в растянутом состоянии? Могут ли одни грани кристалла быть гидрофобными, а другие – гидрофильными? Ответ обосновать. В случае положительного ответа привести примеры. Каково реальное строение поверхности? Какие дефекты могут присутствовать на поверхности? Какие объемные дефекты могут выходить на поверхность? В каких случаях могут образоваться поверхностные соединения? Выше или ниже по сравнению с объёмными коэффициенты поверхностной диффузии? Как могут попадать в кристалл гетерогенные включения? Как их присутствие влияет на электронные свойства? Какие существуют способы микронизации частиц? В чем преимущества и недостатки каждого из них? На какие свойства кристаллов может влиять изменение их формы? Почему? Почему в приповерхностных слоях происходит искажение кристаллической структуры и электронного строения? Как зависит от объемной структуры, будут ли приповерхностные слои находиться а) в сжатом, б) в растянутом состоянии?
5. Реакции.
- a. Какие существуют виды реакций в твёрдых телах? В чём состоят их основные особенности? Какие факторы на них влияют? Как ими можно управлять? В чём отличие пространственного развития реакций с участием твёрдых веществ от реакций жидкостей и газов? Локализация и автолокализация реакций. Зарождение и рост новой фазы. Реакционная граница и реакционная зона. Обратная связь. Почему при реакциях с участием твёрдых веществ часто образуются метастабильные фазы? Когда это полезно, когда вредно, как можно этим управлять?
- b. Как могут влиять на химические реакции в кристаллах разные виды дефектов? Привести примеры. В частности, уметь рассказать о роли дефектов в следующих превращениях: термическое разложение перхлората аммония, полиморфное превращение в NH_4Cl , окисление и сульфидирование металлов, восстановление

окислов, образование центров скрытого изображения при фотолизе AgBr, реакции типа «твёрдое + твёрдое» - синтез шпинелей, органический синтез.

- c. Как влияет кристаллическая структура на химические реакции с участием твёрдых веществ? Сформулировать топохимический принцип Шмидта-Коуэна и привести примеры его действия. Какие реакции называются топотаксиальными? Привести примеры топотаксиальных реакций. В чём состоит метод предшественника? Для чего он используется? Привести примеры. За счёт чего и каким образом на реакции с участием твёрдых веществ может влиять размер частиц? Привести примеры. За счёт чего и каким образом на реакции с участием твёрдых веществ может влиять форма частиц? Привести примеры. Что такое «реакционная полость»? Как концепция реакционной полости используется для описания реакций в твёрдых телах? К каким реакциям она применима? Чем отличается представление реакционной полости как «активной», «пассивной», «жёсткой», «упругой», «пластичной»? За счёт чего кристаллическое окружение может влиять на протекание внутримолекулярного превращения в молекулярном кристалле? Проиллюстрируйте на примерах, в частности, на примере внутрисферной связевой изомеризации. Может ли сжатие кристалла затруднить реакцию, идущую с уменьшением мольного объёма? Ответ обоснуйте.
- d. Особенности реакций «газ + твёрдое». Какие стадии включают эти реакции? Сформулировать основные положения теории Вагнера твёрдофазных химических реакций. В каких случаях они выполняются? В каких случаях реакция переходит из кинетического режима в диффузионный? Сформулировать критерий Пиллинга-Бедвордса. Привести конкретные примеры. В каких случаях при окислении / сульфидировании металла слой продукта растёт а) наружу, б) внутрь, в) образуется тонкая поверхностная плёнка и дальнейшее окисление прекращается? Почему образуются пористые продукты реакции? Какие виды обратной связи возможны при реакциях «твёрдое + газ»? Привести примеры
- e. В каких случаях реакции «жидкость + твёрдое» идут через образование фигур травления, а когда происходит «полирующее растворение»? Возможно ли, что разные грани одного и того же кристалла будут различным образом вести себя в отношении реакции с одним и тем же газообразным / жидким реагентом? Поясните ответ и приведите примеры. Какие виды обратной связи возможны при реакциях «твёрдое + жидкость»? Привести примеры.
- f. Особенности реакций «твёрдое + твёрдое». Роль числа контактов, суммарной площади контактов. Какими способами можно обеспечить контакт 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. Могут ли реакции «твёрдое + твёрдое» быть эндотермическими? Почему? Что такое СВС реакции? За счёт чего они происходят? Какие ещё виды обратной связи возможны при реакциях «твёрдое + твёрдое»? Привести примеры.
- g. 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). Классификация твердофазных реакций по типу (в одном кристалле, между двумя твердыми веществами), основные факторы, определяющие скорость в этих реакциях. Обратная связь. В каких случаях приходится оперировать понятиями макрокинетики?

- h. Нетермические методы инициирования реакций с участием твёрдых веществ. Радиационная химия, фотохимия, механохимия. Фото- и термо-механические эффекты. 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. 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.
6. **Свойства.** Какие характеристики вещества в твёрдом состоянии могут влиять на физические и химические свойства образца? Как определяется понятие «физического свойства»? Как связана симметрия кристаллической структуры и физических свойств? Сформулировать принцип Неймана и принцип Кюри. Привести примеры интенсивных и экстенсивных, изотропных и анизотропных свойств. Привести примеры скалярных, векторных и тензорных свойств. Как описываются анизотропные свойства? Что такое эллипсоид деформации? Из каких экспериментальных данных его можно рассчитать? Как связаны форма и ориентация эллипсоида деформации с симметрией кристаллической структуры? Достаточно ли для характеристики анизотропии деформации привести данные об изменениях линейных параметров элементарной ячейки в случае а) ромбической, б) моноклинной систем? Почему? Приведите примеры свойств, на которые влияют: а) внутренняя объёмная структура кристалла, б) дефекты кристалла, в) размер частиц, г) форма частиц. Приведите примеры, когда на одно и то же свойство влияют и объёмная структура, и дефекты. Что такое метаструктура? Как она может влиять на свойства? За счет чего достигается эффект «листа лотоса»? Какие свойства могут характеризовать поликристаллические образцы, но не присущи отдельным монокристаллам?
7. **Материалы.** Чем отличается «вещество» от «материала»? Приведите примеры материалов. Как формулируется основная «парадигма материаловедения»? Почему лекарства можно рассматривать как материалы? Чем отличается лекарственное вещество от лекарственной формы? Какие характеристики определяют свойства лекарств? Проиллюстрировать на примерах. Что такое композиционный материал? Чем отличается композит от композиции? Чем определяются свойства композитов? Какие функции выполняют наполнитель и матрица? Как классифицируются наполнители и матрицы? Приведите примеры композитных ионных проводников, волокон, покрытий, конструкционных материалов. Свойства основных типов композитов: стекло- и углепластиков, фибробетона, УУКМ, ККМ. Почему свойства композита отличаются от свойств отдельных компонентов? Роль межкомпонентных прослоек (интерфаз) в композите. Что такое псевдоморфоза? Как можно получать

частицы заданных размеров и формы? Для каких свойств важны эти характеристики? Приведите примеры материалов для кислород-проницаемых мембран. От чего зависят их свойства? Как ими можно управлять? Приведите примеры, получаемые из растительной биомассы. В чём состоят принципы «зелёной химии»? Сопоставьте композитные материалы на основе растительной биомассы и на основе синтетических (неорганических и органических) соединений и природных минералов. Каким образом химия твёрдого тела может помочь в создании материалов на основе растительной биомассы?

8. **Кристаллизация.** Какие задачи решаются при кристаллизации? За счёт чего и как можно получать термодинамически равновесные кристаллы равновесной формы? Как можно управлять формой кристаллов? Как можно управлять дефектностью кристаллов при кристаллизации? Как и почему получают метастабильные кристаллические фазы? Как можно получать аморфные порошки? Стёкла? Квазикристаллы? Композиты? В каких случаях возможна сокристаллизация нескольких компонентов, а когда происходит очистка от примесей? Что такое биоминерализация? В каких случаях она используется человеком и когда происходит в природе? Какие известны варианты методов кристаллизации из раствора, расплава, газа? Их особенности и примеры использования. В чём особенности и преимущества кристаллизации в невесомости? В каких случаях используют механическое воздействие при кристаллизации? В чём особенности кристаллизации при высоких давлениях? Для чего она используется? Что такое «затравка»? Что может использоваться в качестве затравки? Для чего? Из-за чего могут «исчезать» полиморфные модификации? Что такое «solvent-assisted polymorphic transition»? Какими методами и как можно изучать кристаллизацию? Как вырастить кристаллы плохо растворимых соединений? Какие стадии кристаллизации существуют? Как на них влияют пересыщение? Скорость изменения T ? Скорость повышения P ? Почему многие фазы высокого давления кристаллизуются только при обратной разгрузке?
9. **Фазовые переходы.** Определение фазы. 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. Как влияет изменение температуры и давления на кристаллическую структуру. Типы межфазных границ. Механизм движения некогерентной границы при реконструктивном фазовом переходе. Характерные особенности сдвиговых (мартенситных) превращений. Теория зародышеобразования. Метастабильные фазы. В чём состоят отличия фазовых переходов в молекулярных и неорганических кристаллах? В чём сходство? При каких переходах чаще образуются и дольше сохраняются метастабильные формы? Почему? В каких случаях возможны непрерывные / малые изменения в одних направлениях и скачкообразные – в других? В чём проявляется роль кинетических факторов в полиморфных превращениях молекулярных кристаллов? Почему на полиморфные переходы могут оказывать влияние протокол достижения конечной точки (T , P), размер частиц, присутствие жидкостей / газов, других твёрдых фаз в контакте с кристаллом? Приведите примеры. Почему многие органические кристаллы после охлаждения их расплава остаются стеклообразными? Как заставить их кристаллизоваться?

10. Рентгеновская дифракция. На основании каких наблюдений до открытия рентгеновских лучей были сделаны заключения о внутреннем строении кристаллов? Какие новые возможности исследования кристаллических структур появились после открытия рентгеновского излучения? С какой целью ставился эксперимент Лауэ? Какие «незапланированные» результаты он дал? Почему Зоммерфельд не верил в его успех? Почему эксперимент все же удался? Почему наблюдается дифракционная картина при прохождении рентгеновского излучения через кристалл? Каковы условия для наблюдения дифракционной картины? Как должны соотноситься длина волны излучения и период трансляции дифракционной решетки, чтобы было возможно наблюдать дифракцию? Привести значения длины волны для рентгеновского излучения, генерируемого при использовании а) медной, б) молибденовой, в) железной, г) серебряной трубок. Какая часть трубки изготовлена из названных металлов в каждом случае? Зачем требуется откачивать запаянные трубки? Какие виды излучения могут давать дифракционную картину при прохождении через кристалл? С какими частицами в кристалле взаимодействует каждый из видов излучения? Какие требования к образцам предъявляются? Какие задачи позволяет решать каждый вид излучения? Что такое «серийная кристаллография», «дифракционное кино»? Что такое *in situ* дифракция? Как создаются низкие температуры? Высокие температуры? Высокие давления? Атмосфера газа над образцом? Что такое дифракция *in operando*? Могут ли дифракционные методы использоваться для неразрушающего анализа состава и структуры образцов, материалов, изделий? В каких случаях это может быть важно? Что определяет а) положение, б) интенсивность, в) форму рефлексов на дифрактограммах от монокристаллов? От порошков? Сформулировать векторное условие дифракции. Что такое построение Эвальда? В чем состоят следующие варианты реализации метода дифракции: метод вращающегося кристалла, метод Лауэ, метод порошка? Какую информацию дает каждый из них? Что такое симметрически эквивалентные рефлексы? Почему эквивалентность рефлексов определяется не кристаллографическим, а Лауэ классом? Что такое обратная решетка? Каков алгоритм ее построения? Как соотносятся симметрия прямой и обратной решеток Бравэ? Как соотносятся значения параметров элементарных ячеек прямой и обратной решеток? Расположение дифракционных максимумов отражает расположение узлов прямой или обратной решеток? Что такое индцирование дифракционной картины? В чем различие индцирования дифракционной картины от монокристалла и от порошка? Что такое атомный фактор рассеяния? Как он зависит от атомного номера для а) рентгеновского, б) нейтронного излучения? Что такое структурная амплитуда? Что такое систематические погасания? Когда они возникают? Что такое эллипсоиды обратных смещений, от чего они зависят? Как зависит поглощение рентгеновского излучения а) от состава материала, б) длины волны излучения, в) геометрии образца?

11. Методы термического анализа, калориметрии, термомикроскопии.

По каким параметрам, измеряемым ДСК, можно определить теплоёмкость образца? Какую форму имеет пик фазового перехода первого рода (плавления), измеренный с помощью ДСК? Как по пику плавления, измеренному с помощью ДСК, определить температуру плавления? От каких параметров эксперимента и как зависят смещение по температуре и высота пика плавления, измеряемые с

помощью ДСК? Какие варианты использования термогравиметрии Вы знаете? Как принято характеризовать реакции термического разложения твёрдых тел? Как из экспериментальных данных определить переменные и значения, используемые в кинетическом уравнении термической реакции? В чём дополнительные сложности анализа соединений в твёрдом состоянии в сравнении с анализом растворов или газов? Какую информацию о твердофазных процессах может дать термомикроскопия?