

Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования
«Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова»
Химический факультет

«УТВЕРЖДАЮ»

Декан Химического факультета, член-корр. РАН



/С.Р.Калмыков /

26 мая 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

Программа утверждена
Приказом по факультету
№809-22/104-ОСН от 27 мая 2022 г.

/
Ученым советом факультета
(протокол № 5 от 26 мая 2022 г.)

Москва - 2022

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. Кристаллическое и электронное строение твердых тел

Основные понятия кристаллохимии. Факторы, определяющие строение неорганических соединений: стехиометрия, природа химической связи и размеры атомов (ионов). Правила Лавеса, Магнуса-Гольдшмидта и Полинга. Методы валентных усилий и валентности связи.

Плотнейшие упаковки и типы пустот. Основные структурные типы, построенные на основе плотнейших упаковок и их взаимосвязь. Структурные типы соединений со стехиометрией AX: NaCl, NiAs, ZnS, CsCl. Описание структур типа корунда, рутила, флюорита, ReO_3 и их производных (семейство голландитов, пирохлор, неорганические бронзы.)

Структуры сложных оксидов со стехиометрией AB_2O_4 (шпинель и оливин) и ABO_3 (перовскит и ильменит). Факторы, определяющие структуру шпинелей и перовскитов. Особенности строения силикатов.

Дефекты кристаллических твердых тел. Типы дефектов. Точечные дефекты. Равновесные и неравновесные дефекты. Описание дефектообразования в квазихимическом приближении. Взаимодействие дефектов, ассоциация. Протяженные дефекты, дислокации. Физико-химические свойства, зависящие от дефектного состояния твердых тел. Дефекты и диффузия. Дефекты упаковки. Структуры срастания. Нестехиометрия твердых тел, ее взаимосвязь с дефектностью. Структуры кристаллографического сдвига.

Типы химической связи в твердом теле. Ван-дер-ваальсово взаимодействие в молекулярных кристаллах, клатраты. Ионная модель строения кристаллов, константа Маделунга, энергия ионной решетки. Цикл Борна-Габера и термохимические расчеты. Основы теорий кристаллического поля и поля лигандов применительно к твердым телам.

Зонная структура кристаллов. Образование зон в результате перекрывания орбиталей. Уровень Ферми. Химический потенциал. Заселенность зон, ее влияние на электрофизические свойства кристаллов. Валентная зона, запрещенная зона, зона проводимости. Металлы и диэлектрики. Собственные и примесные полупроводники. Электронная и дырочная проводимость. Общие представления о методах расчета зонной структуры кристаллов. Границы применимости зонной модели.

2. Фазовые диаграммы, фазовые переходы.

Правило фаз Гиббса. Основные типы конденсированных Т-Х фазовых диаграмм двухкомпонентных систем (с простой эвтектикой, с образованием промежуточных соединений постоянного и переменного состава, с неограниченными и ограниченными твердыми растворами, с полиморфизмом компонентов и соединений.) Основные невариантные равновесия эвтектического типа (эвтектика, эвтектоид, монотектика, монотектоид). Нонвариантные равновесия перитектического типа (перитектика, перитектоид, синтектика). Топологические правила построения фазовых диаграмм бинарных систем.

Термодинамическая классификация фазовых переходов. Стабильные и метастабильные фазы. Представление фазовых переходов на диаграммах состояния. Конденсированные системы. Кинетика фазовых переходов. Зародышеобразование, критический размер зародыша, рост зародышей. Диаграммы температура-время-превращение. Мартенситные превращения. Переходы типа порядок-беспорядок.

3. Методы синтеза твердых тел.

Прямой синтез соединений из простых веществ. Твердофазный синтез и его особенности. Использование механохимической активации. Химические методы гомогенизации. Золь-гель метод. Реакции в газовой фазе, водных и неводных растворах, расплавах. Метод химического осаждения из газовой фазы. Химические транспортные реакции для синтеза и очистки веществ.

Гидротермальный синтез. Синтез с использованием сверхкритических растворителей.

Самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС). Применение вакуума, высоких давлений в синтезе. Электрохимические методы синтеза.

Способы получения твердых аморфных веществ и стекол. Методы получения твердых фаз в наноразмерном состоянии.

4. Методы изучения состава и структуры твердых тел.

Дифракция рентгеновских лучей в кристалле, закон Брэгга-Вульфа. Монокристалльные и порошковые методы исследования. Определение параметров элементарных решеток, размеров областей когерентного рассеяния. Определение кристаллических структур с использованием дифракционных данных. Количественный рентгенофазовый анализ, основные принципы.

Электронная микроскопия: принципы и возможности сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии. Локальный рентгеноспектральный анализ, атомно-эмиссионная спектроскопия.

Электрон-электронные взаимодействия. Оже-электронная спектроскопия. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия. Анализ состава поверхности твердых тел. Спектральные методы: колебательная спектроскопия, ИК- и КР- спектры; спектроскопия видимого излучения и УФ-

спектроскопия. Спектроскопия ядерного магнитного резонанса (ЯМР), масс-спектрометрические методы. Термический анализ.

5. Функциональные материалы.

Керамика. Основные закономерности, механизмы и способы спекания. Методы получения плотной и пористой керамики. Свойства, определяемые микроструктурой и структурой границ зерен керамики.

Ионная проводимость и твердые электролиты. Суперионные проводники с катионной, кислород-ионной и галогенид-ионной проводимостью. Смешанные ионно-электронные проводники. Применение твердых электролитов и смешанных проводников в электрохимических устройствах (источники тока, топливные элементы, химические датчики, селективные мембраны).

Магнитные свойства твердых тел и магнитные материалы. Фундаментальные и функциональные параметры. Структурная чувствительность магнитных свойств. Классификация магнитных материалов, основные структуры и свойства (металлы и сплавы, оксиды переходных металлов, магнитная керамика: шпинели, гранаты, перовскиты, гексаферриты). Применения.

Сверхпроводники. Понятие критической температуры, критического тока, критического магнитного поля. Сверхпроводники I и II рода. Низкотемпературные и высокотемпературные сверхпроводники, их критические характеристики, сферы применения.

Монокристаллические материалы, их роль в науке и технике. Методы получения монокристаллов.

Аморфные материалы и стекла. Факторы, влияющие на стеклообразование. Оксидные и халькогенидные стекла. Электропроводящие стекла. Металлические стекла. Стеклокерамика. Ситаллы, возможности управления их структурой и свойствами. Различные области применения стекол.

III. РЕФЕРАТ ПО ИЗБРАННОМУ НАПРАВЛЕНИЮ ПОДГОТОВКИ

Реферат по избранному направлению подготовки представляет собой обзор литературы по теме будущего научного исследования и позволяет понять основные задачи и перспективы развития темы будущей диссертационной работы. Реферат включает титульный лист, содержательную часть, выводы и список литературных источников. Объем реферата 10-15 страниц машинописного текста. В отзыве к реферату предполагаемый научный руководитель дает характеристику работы и рекомендуемую оценку, входящую в общий экзаменационный балл.

IV. ПРИМЕР ЭКЗАМЕНАЦИОННОГО БИЛЕТА

Вопрос 1. Ионная модель строения кристаллов, константа Маделунга,

энергия ионной решетки. Цикл Борна-Габера и термодимические расчеты.

Вопрос 2. Керамика. Основные закономерности и способы спекания. Методы получения плотной и пористой керамики.

Вопрос 3. Содержание реферата по теме диссертационного исследования (с приложением реферата и отзыва на реферат с отметкой предполагаемого научного руководителя).

V. РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. ОСНОВНАЯ

1. А. Вест. Химия твердого тела, М., Мир, 1988.
2. А.В. Кнотько, И.А. Пресняков, Ю.Д. Третьяков. Химия твердого тела, М., Академия, 2006.
3. Р. Хоффман. Строение твердых тел и поверхностей: взгляд химика-теоретика, М., Мир, 1990.
4. Ч.Н.Р. Рао, Дж. Гопалакришнан. Новые направления в химии твердого тела, Новосибирск, Наука, 1990.
5. А. Драго. Физические методы в химии, М., Мир, 1981.
6. Ю.Д. Третьяков, В.И. Путляев. Введение в химию твердофазных материалов. М.: Изд-во Московского университета: Наука, 2006.
7. А.К.Иванов-Шиц, И.В.Мурин. Ионика твердого тела, Том 1 и 2. СПб.: Изд-во С.-Петербургского университета, 2000 и 2010 гг.

2. ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ

1. Уэллс А. Структурная неорганическая химия. Т. 1-3. М.: Мир, 1987 - 1988.
2. Ковтуненко П.В. Физическая химия твердого тела. Кристаллы с дефектами. М., 1993.
3. Жуковский В.М., Петров А.Н. Введение в химию твердого тела. Свердловск, 1978.

V. КРИТЕРИИ ОЦЕНИВАНИЯ

Уровень знаний поступающих в аспирантуру МГУ оценивается по десятибалльной шкале. Вступительное испытание считается пройденным, если абитуриент получил семь баллов и выше. При отсутствии поступающего на вступительном экзамене в качестве оценки проставляется неявка. Результаты сдачи вступительных экзаменов сообщаются поступающим в течение трех дней со дня экзамена путем их размещения на сайте и информационном стенде структурного подразделения.

Критерии и показатели оценивания ответа на вступительном экзамене по специальности поступающих в аспирантуру Химического факультета МГУ

Вступительный экзамен по специальности в аспирантуру химического факультета проводится в устной форме, по экзаменационным билетам, и состоит из 3х вопросов (2х вопросов по различным разделам программы вступительного экзамена и вопроса по реферату).

	0	Нет ответа ни на один из трех заданных вопросов, либо отказ от ответа.
Минимальный уровень знаний	1	Отсутствуют ответы на оба заданных теоретических вопроса, существенные недочеты при изложении темы реферата, выявленные при его экспертной оценке, либо указанные в отзыве.
	2	Отсутствуют ответы на оба заданных теоретических вопроса, незначительные недочеты при изложении темы реферата, выявленные при его экспертной оценке, либо указанные в отзыве.
Низкий уровень знаний	3	Отсутствует ответ на один из заданных теоретических вопросов, фрагментарный ответ на второй заданный теоретический вопрос, значительные трудности в сопоставлении и анализе сведений из различных разделов программы, за исключением изложения темы реферата (на основе его экспертной оценки, либо отзыва).
	4	Отсутствует ответ на один из заданных теоретических вопросов, неполный ответ на второй заданный теоретический вопрос, значительные трудности в сопоставлении и анализе сведений из различных разделов программы, за исключением изложения темы реферата (на основе его экспертной оценки, либо отзыва).
Средний уровень знаний	5	Отсутствует ответ на один из заданных теоретических вопросов, полный ответ на второй заданный теоретический вопрос, значительные трудности в сопоставлении и анализе сведений из различных разделов программы, за исключением изложения темы реферата (на основе его экспертной оценки, либо отзыва).
	6	Неполные ответы на оба заданных теоретических вопроса, значительные трудности в сопоставлении и анализе сведений из различных разделов программы, за исключением изложения темы реферата (на основе его экспертной оценки, либо отзыва).

Достаточный уровень знаний	7	Полные ответы на оба заданных теоретических вопроса, незначительные трудности в сопоставлении и анализе сведений из различных разделов программы, либо незначительные недочеты при изложении темы реферата (на основе его экспертной оценки, либо отзыва).
	8	Полные ответы на оба заданных теоретических вопроса, незначительные трудности в сопоставлении и анализе сведений из различных разделов программы, либо незначительные недочеты при изложении темы реферата (на основе его экспертной оценки, либо отзыва).
Высокий уровень знаний	9	Исчерпывающие ответы на все заданные вопросы, свободное владение материалом, имеются недочеты при сопоставлении и анализе сведений из различных разделов программы, либо незначительные недочеты при изложении темы реферата (на основе его экспертной оценки, либо отзыва).
	10	Исчерпывающие ответы на все заданные вопросы, свободное владение материалом, грамотные сопоставление и анализ сведений из различных разделов программы, уверенное владение темой реферата (на основе его экспертной оценки, либо отзыва).

VI. АВТОРЫ

1. д.х.н., проф. А.В. Шевельков
2. д.х.н., проф. Е.А. Гудилин
3. д.х.н., проф. М.Н. Румянцева