

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«ПЕРВЫЙ САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ МЕДИЦИНСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ АКАДЕМИКА И. П. ПАВЛОВА»
МИНИСТЕРСТВА ЗДРАВООХРАНЕНИЯ РФ

УТВЕРЖДАЮ

Председатель Учёного Совета
факультета послевузовского образования
_____ К. С. Клюковкин
Протокол № ____ от _____ 2022 г.

**ПРОГРАММА ВСТУПИТЕЛЬНОГО ИСПЫТАНИЯ
В АСПИРАНТУРУ ПО ДИСЦИПЛИНЕ
«ХИМИЯ ТВЁРДОГО ТЕЛА»**

Санкт-Петербург
2022

Программа вступительного испытания в аспирантуру по научной специальности 1.4.15. Химия твёрдого тела составлена кафедрой общей и биорганической химии ФГБОУ ВО ПСПбГМУ им. И. П. Павлова Минздрава России в соответствии с федеральными государственными требованиями к структуре программ подготовки научных и научно-педагогических кадров в аспирантуре.

Составители: Составители: д. х. н., доцент, зав. кафедрой общей и биорганической химии К. Н. Семёнов; д. б. н., доцент, профессор кафедры общей и биорганической химии В. В. Шаройко, д. х. н., профессор кафедры общей и биорганической химии Е. А. Попова

Рабочая программа обсуждена и одобрена на заседании кафедры общей и биорганической химии «21» сентября 2022 года, протокол № 2.

Заведующий кафедрой, д. х. н., доцент _____ К. Н. Семёнов

СОГЛАСОВАНО:

Проректор по учебной работе _____ А. И. Ярёмченко

Декан факультета послевузовского образования _____ Н. Л. Шапорова

1. ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ

Программа составлена на основе требований к обязательному минимуму содержания к уровню подготовки выпускников по дисциплине «Химия твёрдого тела» в соответствии с федеральными государственными требованиями к структуре программ подготовки научных и научно-педагогических кадров в аспирантуре.

Экзамен проводится в устной форме на русском языке по билетам. Экзаменационный билет включает вопрос из общей части и два вопроса из специальной части.

Критерии оценки. Уровень знания поступающего оценивается экзаменационной комиссией по пятибалльной шкале:

- полный и правильный ответ (5 баллов, «отлично»);
- правильный, но неполный ответ (4 балла, «хорошо»);
- неполный ответ, с искажением сути отдельных положений (3 балла, «удовлетворительно»);
- отказ от ответа, полное искажение сути ответа на вопрос (2 балла, «неудовлетворительно»).

2. СОДЕРЖАНИЕ ЭКЗАМЕНА

2.1. ОБЩИЕ ВОПРОСЫ

Введение

Роль твёрдых веществ в науке и технике. История развития представлений в области химии твёрдого тела. Химия твёрдого тела, как одна из фундаментальных основ наук о материалах.

Химическая связь и структура твёрдых веществ.

Взаимосвязь состав-строение-свойство. Типы межатомных связей и классификация твёрдых веществ. Ионная связь и ионные кристаллы. Энергия связи и полная энергия кристалла. Кристаллографическое и кристаллохимическое описание твёрдых тел. Типы кристаллических решёток. Полиморфизм. Изоморфизм. Кристаллы с ковалентным типом связи. Металлы. Теория металлической связи. Основные структуры металлов. Ван-дер-ваальсово взаимодействие в твёрдых телах и основные типы структур с ван-дер-ваальсовым взаимодействием. Кристаллы с промежуточным характером связи и их особые свойства. Аморфные твёрдые тела. Стеклообразование. Строение стекла. Твёрдые растворы. Условия образования твёрдых растворов (рентгенография порошков, определение плотности, определение температур фазовых переходов). Твёрдые растворы замещения. Твёрдые растворы внедрения. Твёрдые растворы вычитания.

Электронные свойства твёрдых тел.

Квантово-химическое описание твёрдого тела. Особенности образования связи в молекуле и в твёрдом теле. Образование энергетических зон в диэлектриках (на примере NaCl) и

полупроводниках (на примере кремния) с точки зрения химической связи (ММО). Классификация твёрдых тел с точки зрения зонной теории. Зонные и кластерные методы квантовой химии твёрдого тела. Классификация, области применения. Современные квантово-химические методы описания природы химической связи в конденсированных веществах.

Дефекты в твёрдом теле.

Общие представления о дефектах в кристаллах. Атомные дефекты: одномерные точечные дефекты по Френкелю и Шоттки, примесные дефекты. Линейные дефекты. Краевые, винтовые и смешанные дислокации. Макроскопические дефекты. Виды объёмных дефектов: трещины, поры и др. Нестехиометрия и дефекты. Описание дефектообразования с помощью квазихимических реакций. Поверхность как дефект в строении твёрдого тела. Электронные дефекты.

2.2. СПЕЦИАЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

Диффузия и ионная проводимость твёрдых тел.

Диффузия. Объёмная и поверхностная диффузия. Первый и второй законы Фика. Коэффициенты диффузии. Механизмы диффузии: вакансионный, междоузельный, краудинный, эстафетный. Ионная проводимость твёрдых веществ и материалов.

Структурные (фазовые) превращения в твёрдом теле.

Фазовые превращения (переходы) в кристаллических твёрдых телах. Фазовые диаграммы. Переходы первого и второго рода. Кинетика фазовых переходов. Зародышеобразование. Гомогенное и гетерогенное образование зародышей новой фазы. Энергия образования критического зародыша.

Поверхность твёрдых тел.

Соотношение объем-поверхность для твёрдого тела. Структурные элементы поверхности кристаллов: молекулярно-гладкие и молекулярно-шероховатые грани, ступени роста, вершины и ребра кристаллов. Структура приповерхностной зоны кристалла, межатомные расстояния в ней. Поверхностный потенциал и двойной электрический слой на поверхности кристаллов. Поверхностная локализация электронов. Поверхность аморфных твёрдых тел. Физическая адсорбция. Хемосорбция. Поверхностная диффузия. Явление смачивания и растекания. Роль дисперсности в свойствах твёрдого вещества. Минимальные размеры частиц индивидуального твёрдого соединения.

Химические реакции твёрдых химических соединений.

Два типа гетерогенных реакций твёрдых химических соединений. Реакции с разрушением кристаллической решётки (остова). Реакции функциональных групп – поверхностные химические реакции. Общие закономерности гетерогенных реакций с разрушением остова.

Кинетические характеристики процессов превращения твёрдых тел. Методы экспериментального исследования кинетики гетерогенных реакций. Типы гетерогенных реакций: реакции, для которых характерно постепенное падение скорости процесса и топохимические реакции. Топохимические гетерогенные реакции. Зародышеобразование. Кинетика образования зародышей (ядер) фаз твёрдых продуктов. Диффузионный и кинетический пределы протекания гетерогенных реакций. Применение уравнений топохимических реакций для анализа экспериментальных данных. Реакции с участием только твёрдых фаз (твердофазные реакции). Классификация. Экспериментальное изучение твердофазных реакций. Кинетика твердофазных реакций. Транспортные реакции. Факторы, влияющие на реакционную способность твёрдых тел. Примеси. Дефекты структуры. Облучение, фотографический процесс. Поверхностные химические реакции. Влияние химического состава поверхности на реакционную способность твёрдых веществ.

Методы направленного синтеза твёрдых веществ и материалов.

Переход вещества в твёрдую фазу. Условия образования твёрдых атомных соединений. Устойчивость твёрдого тела. Термодинамические условия синтеза твёрдых веществ. Процессы осаждения. Жидкофазное осаждение гидроксидов. Теоретические основы. Примеры. Газофазное осаждение. Теоретические основы. Примеры. Механизм конденсации вещества. Гетерогенное образование зародышей. Термодинамическая и статическая теория зародышеобразования. Эпитаксиальный рост плёнок. Некоторые теории эпитаксиального роста. Механизм роста кристаллов. Выращивание монокристаллов из расплава, раствора, газовой фазы (обзор методов). Особенности получения кристаллов разлагающихся веществ. Получение плёнок испарением. Химические методы осаждения. Газотранспортные реакции. Жидкофазная эпитаксия. Методы прецизионного, организуемого синтеза. Матричный синтез Мерифильда. Метод молекулярного наслаивания. Метод химической сборки. Молекулярная эпитаксия. Планарная технология. Атомная послойная эпитаксия. Молекулярно-лучевая эпитаксия. Наноструктуры. Квантовые размерные ограничения. Квантовые эффекты.

Методы исследования свойств веществ и материалов.

Дифракционные методы. Рентгенография порошков. Электронография. Нейтронография. Микроскопические методы. Спектральные методы. Оптическая спектроскопия. ИК-, УФ-, КР - спектры. Радиоспектроскопические методы исследования (ЯМР, ЭПР, ЯКР). Электронная спектроскопия. ЭСХА, РФС, УФС, Оже-спектроскопия.

Химия материалов.

Роль химии твердого тела в науке о материалах. Химический индивид, вещество, материал. Классификация материалов по составу, структуре, свойствам. Химические соединения постоянного и переменного состава. Дальтони́ды, бертоллиды, мнимые соединения.

Методы очистки и их классификация. Кристаллизационная очистка. Равновесный и эффективный коэффициенты распределения. Метод направленной кристаллизации. Зонная плавка и распределение примесей.

Классификация полупроводниковых материалов. Элементарные полупроводники. Германий и кремний. Физико-химические основы получения Германия и кремния. Их основные свойства и применение.

Полупроводниковые соединения A_2B_5 . Кристаллохимические особенности этих соединений. Фазовые диаграммы. Взаимосвязь характера связи и основных свойств этих соединений. Арсенид галлия, его свойства и применение.

Полупроводниковые соединения A_2B_6 , природа связи в этих соединениях. Структура и основные свойства этих соединений. Арсенид галлия, его свойства и применение.

Полупроводниковые сверхрешётки.

Поликристаллические и многофазные материалы. Примеры. Спекание дисперсной смеси. Рост зёрен, фазовый состав материалов. Диаграммы состояния. Композиционные материалы. Свойства материалов. Электрические свойства. Магнитные свойства. Сверхпроводимость. Оптические свойства. Механические свойства.

Композиционные материалы, их классификация. Химические и физические свойства компонентов композиционных материалов. Функциональные свойства композиционных материалов.

Аморфные материалы и стекла. Факторы, влияющие на стеклообразование. Оксидные и халькогенидные стекла. Электропроводящие стекла. Металлические стекла. Стеклокерамика. Ситаллы. Различные области применения стёкол. Жидкие кристаллы. Фотохромные стекла и люминофоры.

Наноматериаловедение. Наноматериалы.

Образец билета для сдачи вступительного экзамена

федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Первый Санкт-Петербургский государственный медицинский университет имени академика И. П. Павлова» Министерства здравоохранения РФ	
Кафедра общей и биоорганической химии	
Вступительный экзамен (аспирантура)	Дисциплина «Химия твёрдого тела»
Экзаменационный билет № 1	
1. Кристаллографическое и кристаллохимическое описание твёрдых тел. Типы межатомных связей и классификация твёрдых веществ. Ионная связь и ионные кристаллы. Кристаллы с ковалентным типом связи. Теория металлической связи.	

2. Диффузия. Объёмная и поверхностная диффузия. Законы Фика. Коэффициенты диффузии. Механизмы диффузии: вакансионный, междоузельный и эстафетный.

3. Композиционные материалы, их классификация. Химические и физические свойства компонентов композиционных материалов. Функциональные свойства композиционных материалов.

Утверждено на заседании кафедры общей и биоорганической химии

«21» сентября 2022 года, протокол № 2

Зав. кафедрой _____ К. Н. Семёнов

РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Иванов-Шиц А. К., Мурин И. В. Ионика твёрдого тела: Т.1, СПб.: Изд-во С. Петерб. Ун-та, 2000.
2. Иванов-Шиц А. К., Мурин И. В. Ионика твёрдого тела: Т.2, СПб.: Изд-во С. Петерб. Ун-та, 2010.
3. Кнотько А. В., Пресняков И. А., Третьяков Ю. Д. Химия твёрдого тела, М., 2006.
4. Ярославцев А. Б. Химия твёрдого тела. М.: Научный мир, 2009.
5. Бокштейн Б.С., Ярославцев А.Б. Диффузия атомов и ионов в твёрдых телах. М.: МИСИС, 2005.
6. Витайкин Б.Е. Физика твёрдого тела. Учебное пособие. 2-е изд., стер. М.: Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2008.
7. Григорьева Т.Ф., Барина А.П., Ляхов Н.З. Механохимический синтез в металлических системах. Новосибирск: Параллель. 2008.
8. Князева А.Г. Термодинамика фазовых переходов в простых и сложных средах (учебное пособие). Томск: Изд-во НТЛ, 2001.
9. Ковтуненко П. В. Физическая химия твердого тела. Кристаллы с дефектами. М.: Высшая школа. 1993
10. Третьяков Ю. Д. Твердофазные реакции, М., 1978.
11. Кузнецов Н. Т., Новоторцев В. М., Жабрев В. А., Марголин В. И. Основы нанотехнологии: учебник. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2021.
12. Шляхто Е. В. Нанотехнологии в биологии и медицине. СПб.: Издательство «Любавич», 2009.
13. Пентин Ю. А., Вилков Л. В. Физические методы исследования в химии. М.: Мир, 2006.