

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральное государственное автономное учреждение
высшего профессионального образования
"Казанский (Приволжский) федеральный университет"
Химический институт им. А.М. Бутлерова



УТВЕРЖДАЮ

Проректор по образовательной деятельности КФУ

Проф. Талорский Д.А.


КАЗАНСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ДЕПАРТАМЕНТ
ОБРАЗОВАНИЯ
(ДО КФУ)

_____ 20__ г.

подписано электронно-цифровой подписью

Программа дисциплины
Химия твердого тела Б1.В.ДВ.4

Направление подготовки: 04.04.01 - Химия

Профиль подготовки: Физико-химические методы исследования в химии

Квалификация выпускника: магистр

Форма обучения: очное

Язык обучения: русский

Автор(ы):

Штырлин В.Г.

Рецензент(ы):

Соломонов Б.Н.

СОГЛАСОВАНО:

Заведующий(ая) кафедрой: Амиров Р. Р.

Протокол заседания кафедры No ____ от " ____ " _____ 201__ г

Учебно-методическая комиссия Химического института им. А.М. Бутлерова:

Протокол заседания УМК No ____ от " ____ " _____ 201__ г

Регистрационный No 733817

Казань
2017

Содержание

1. Цели освоения дисциплины
2. Место дисциплины в структуре основной образовательной программы
3. Компетенции обучающегося, формируемые в результате освоения дисциплины /модуля
4. Структура и содержание дисциплины/ модуля
5. Образовательные технологии, включая интерактивные формы обучения
6. Оценочные средства для текущего контроля успеваемости, промежуточной аттестации по итогам освоения дисциплины и учебно-методическое обеспечение самостоятельной работы студентов
7. Литература
8. Интернет-ресурсы
9. Материально-техническое обеспечение дисциплины/модуля согласно утвержденному учебному плану

Программу дисциплины разработал(а)(и) доцент, к.н. (доцент) Штырлин В.Г. Кафедра неорганической химии Химический институт им. А.М. Бутлерова, Valery.Shtyrlin@kpfu.ru

1. Цели освоения дисциплины

получение знаний в области устоявшихся и современных концепций в области химии твердого тела, современных способах конструирования, синтеза и методах исследования твердотельных материалов

2. Место дисциплины в структуре основной образовательной программы высшего профессионального образования

Данная учебная дисциплина включена в раздел " Б1.В.ДВ.4 Дисциплины (модули)" основной образовательной программы 04.04.01 Химия и относится к дисциплинам по выбору. Осваивается на 2 курсе, 3 семестр.

относится к циклу Б1 профессиональных дисциплин, его вариативной части Б1.В.ДВ.4 и опирается на основные разделы общенаучных дисциплин: физика, неорганическая химия, органическая химия, физическая химия, строение вещества, аналитическая химия, физические методы исследования, теория симметрии в координационной химии, кристаллохимия

3. Компетенции обучающегося, формируемые в результате освоения дисциплины /модуля

В результате освоения дисциплины формируются следующие компетенции:

Шифр компетенции	Расшифровка приобретаемой компетенции
ОК-2 (общекультурные компетенции)	способностью уважительно и бережно относиться к историческому наследию и культурным традициям, толерантность в восприятии социальных и культурных различий
ОК-4 (общекультурные компетенции)	способностью понимать и анализировать мировоззренческие, социально и лично значимые философские проблемы
ОК-6 (общекультурные компетенции)	способностью использовать нормативные правовые документы в своей деятельности, проявлять настойчивость в достижении цели с учетом моральных и правовых норм и обязанностей
ПК-1 (профессиональные компетенции)	способностью демонстрации общенаучных базовых знаний естественных наук, математики и информатики, понимание основных фактов, концепций, принципов теорий, связанных с прикладной математикой и информатикой
ПК-3 (профессиональные компетенции)	способностью понимать и применять в исследовательской и прикладной деятельности современный математический аппарат
ПК-4 (профессиональные компетенции)	способностью в составе научно-исследовательского и производственного коллектива решать задачи профессиональной деятельности
ПК-5 (профессиональные компетенции)	способностью критически переосмысливать накопленный опыт, изменять при необходимости вид и характер своей профессиональной деятельности

В результате освоения дисциплины студент:

1. должен знать:

- основы строения твердых тел, симметрии кристаллов, методы синтеза твердых веществ, механизмы твердофазных реакций;
- фазовые превращения твердых тел, типы и роли дефектов в твердых телах, взаимосвязь между структурой и свойствами кристаллов, магнитные, электрические, диэлектрические и оптические свойства кристаллов

2. должен уметь:

- ориентироваться в систематике структур неорганических соединений, структурах органических кристаллов, соединений включения и клатратов, аморфных твердых тел, методах исследования кристаллов, дизайне особых твердотельных материалов, структурных особенностях высокотемпературных оксидных сверхпроводников

3. должен владеть:

- навыками рассмотрения и анализа кристаллохимической информации в книжных и журнальных изданиях.

4. должен демонстрировать способность и готовность:

- ориентироваться в систематике структур неорганических соединений, структурах органических кристаллов, соединений включения и клатратов, аморфных твердых тел

4. Структура и содержание дисциплины/ модуля

Общая трудоемкость дисциплины составляет 3 зачетных(ые) единиц(ы) 108 часа(ов).

Форма промежуточного контроля дисциплины зачет в 3 семестре.

Суммарно по дисциплине можно получить 100 баллов, из них текущая работа оценивается в 50 баллов, итоговая форма контроля - в 50 баллов. Минимальное количество для допуска к зачету 28 баллов.

86 баллов и более - "отлично" (отл.);

71-85 баллов - "хорошо" (хор.);

55-70 баллов - "удовлетворительно" (удов.);

54 балла и менее - "неудовлетворительно" (неуд.).

4.1 Структура и содержание аудиторной работы по дисциплине/ модулю

Тематический план дисциплины/модуля

N	Раздел Дисциплины/ Модуля	Семестр	Неделя семестра	Виды и часы аудиторной работы, их трудоемкость (в часах)			Текущие формы контроля
				Лекции	Практические занятия	Лабораторные работы	
1.	Тема 1. Строение твердых тел	3	1-2	2	4	0	Устный опрос
2.	Тема 2. Методы исследования кристаллов	3	2-3	2	4	0	Устный опрос
3.	Тема 3. Методы синтеза твердых веществ	3	4-5	1	4	0	Контрольная работа
4.	Тема 4. Фазовые превращения	3	6	1	2	0	Устный опрос
5.	Тема 5. Дефекты в твердых телах	3	7	1	2	0	Контрольная работа

N	Раздел Дисциплины/ Модуля	Семестр	Неделя семестра	Виды и часы аудиторной работы, их трудоемкость (в часах)			Текущие формы контроля
				Лекции	Практические занятия	Лабораторные работы	
6.	Тема 6. Взаимосвязь между структурой и свойствами кристаллов	3	8	1	2	0	Устный опрос
7.	Тема 7. Твердофазные реакции	3	9-10	1	2	0	Контрольная работа
8.	Тема 8. Дизайн особых твердотельных материалов	3	11-12	1	2	0	Устный опрос
	Тема . Итоговая форма контроля	3		0	0	0	Зачет
	Итого			10	22	0	

4.2 Содержание дисциплины

Тема 1. Строение твердых тел

лекционное занятие (2 часа(ов)):

Строение твердых тел. Симметрия кристаллов. Элементарная ячейка. Трансляционные векторы, определяющие ребра и углы между ними. Семь кристаллических систем: кубическая, тетрагональная, орторомбическая, ромбоэдрическая, гексагональная, моноклинная, триклинная. Понятие симметрии. Точечная симметрия. Элементы и операции точечной симметрии (закрытые операции): собственное вращение, отражение в плоскости симметрии, отражение в центре симметрии (инверсия), несобственное вращение, поворот с инверсией. Обозначение элементов симметрии в системах Шенфлиса и Германа-Могена. Точечная группа. Иерархия точечных групп и распределение их по кристаллическим системам. Голоэдрическая группа. Операция трансляции и открытые операции симметрии. Винтовой оператор и винтовые оси. Оператор скользящего отражения и плоскости a -, b -, c -, n -, d -скольжения. Центрирующий оператор и типы кристаллических решеток: базоцентрированные, гранецентрированные, объемцентрированные и примитивные. Четырнадцать решеток Браве. Пространственная группа. Обозначения пространственных групп. Операция антисимметрии Шубникова. Цветные или магнитные группы. Химическая связь в твердых телах. Введение в предмет. Типы связи в твердых телах. Ионные кристаллы. Уравнения Борна-Майера и Борна-Ланде. Постоянная Маделунга и маделунговский потенциал ионов. Ковалентные кристаллы. Алмазоподобные структуры, соединения типа ANB_8-N . Ионность связи в кристаллах по Полингу и Филлипсу, эвристическое значение параметра ионности. Металлические кристаллы. Основы зонной теории. Молекулярные кристаллы. Ван-дер-Ваальсовы взаимодействия. Энергии Кеезома, Дебая, Лондона. Потенциал Леннарда-Джонса. Парные атом-атомные потенциалы Китайгородского. Кристаллы с водородной связью, значение водородной связи в живой природе. Асимметричные и симметричные водородные связи, способы их описания. Строение твердых тел. Систематика структур неорганических соединений (начало). Модель жестких сфер. Кубическая и гексагональная плотнейшие упаковки. Объемцентрированная плотная упаковка. Структуры металлических элементов, особенности структур Hg, Cd и Zn. Структуры неметаллических и полуметаллических элементов. Элементы VIII группы. Элементы VII группы. Элементы VI группы. Элементы V группы. Элементы IV группы. Структуры бора. Структуры неорганических соединений. Модель плотнейшей упаковки ионов. Ограничения ионной модели: некорректность использования универсальных ионных радиусов и концепция электростатической силы связи Полинга; явление эвтаксии. Структуры соединений типа AB: структура каменной соли (хлорида натрия), структура хлорида цезия, структура цинковой обманки (сфалерита), структура вюртцита, структура арсенида никеля, структура иодида таллия, структуры α - и β -оксида свинца, структура сульфида ртути (киновари), структура оксида меди(II), структуры оксидов (сульфидов) палладия(II) и платины(II). Структуры соединений типа AB_2 : структура флюорита (фторида кальция), антифлюоритная структура, структура рутила (оксида титана(IV)), структуры диоксида кремния (β -кristобалита, β -тридимита, β -кварца), структура куприта (оксида меди(I)), структура пирита (дисульфида железа(II)), слоистые структуры иодида кадмия, хлорида кадмия, молибденита (дисульфида молибдена(IV)), иодида ртути(II). Структуры соединений типа A_2B_3 : ионные структуры - структура корунда (оксида алюминия), структура ильменита (титаната железа(II)), структуры A-, B- и C-редкоземельного оксида, структуры оксида висмута(III), ковалентные структуры ? структуры теллурида и сульфида висмута(III).

практическое занятие (4 часа(ов)):

Строение твердых тел. Систематика структур неорганических соединений (продолжение). Структуры соединений типа AB_3 : структура оксида рения(VI), структура фторида палладия(III), антиструктура ReO_3 , структура тисонита (LnF_3 , AcF_3). Структуры соединений типа ABX_3 : перовскиты. Структуры соединений типа A_2BX_4 : K_2NiF_4 . Структуры соединений типа AB_2O_4 : шпинели и ?обращенные? шпинели. Структуры соединений типа $A_2B_2O_7$: пирохлоры. Октаэдрические туннельные структуры: оксидные бронзы, гексагональные и тетрагональные вольфрамовые бронзы, фосфатные вольфрамовые бронзы, титановые бронзы. Ламеллярные (пластинчатые) структуры. Силикаты и алюмосиликаты. Ортосиликаты, пиросиликаты, силикаты с кольцевым ионом $Si_3O_9^{6-}$, пироксены, амфиболы. Филлосиликаты, глинистые минералы, каолинит, тальк-пиррофиллит, тальк, слюды. Строение твердых тел. Систематика структур неорганических соединений (окончание). Трехмерные силикаты и алюмосиликаты: полевые шпаты, ультрамарины, цеолиты, содалитовая клетка, новые аналоги цеолитов, темплатный синтез микропористых и мезопористых твердых тел. Изо- и гетерополиметаллаты, структура Кеггина, додека- и дигидрододекавольфраматы, анион Дайсона. Несвязывающие взаимодействия в ионных кристаллах. Значение концепции электростатической силы связи для описания структур соединений кремния. Новые взгляды на структуры неорганических твердых тел: структуры конденсированных металлокластеров; структуры, связанные кристаллографическими операциями; структуры из упаковок двумерных плоских сеток (сеток КагOME); структуры из упаковок стержней или нитей. Возможности метода МО для описания кристаллических структур. Политипизм: политипы ZnS , CdI_2 , PbI_2 , слоистых дихалькогенидов, силикатов, перовскитов. Строение твердых тел. Систематика структур органических соединений, соединений включения и аморфных твердых тел. Органические кристаллы. Структуры кристаллов метана, бензола, нафталина, антрацена, 9-замещенных антрацена и пирена. Модель упаковок несферических молекул Китайгородского. Структуры кристаллов с водородной связью: метанол, щавелевая кислота. Фуллерены и родственные материалы, нанотрубки и луковичные структуры. Комплексы с переносом заряда. Соединения включения и клатраты: кубические газовые гидраты типов I и II, клатраты β -гидрохинона, соединения включения мочевины и тиомочевины, каркасные структуры на основе диоксида кремния (меланофлогит, додекасил-3C), клатраты с сильной связью гость-хозяин (гексабориды щелочноземельных металлов и лантанидов, фазы Шевреля), слоистые интеркалаты графита и дихалькогенидов металлов. Аморфные твердые тела и их описание в моделях непрерывной беспорядочной сетки (ковалентные стекла), беспорядочной упаковки жестких сфер (металлические стекла), беспорядочной спирали (полимерные стекла). Особенности аморфного состояния. Квазикристаллы. Квазичастицы в кристаллах: фононы, магноны, экситоны, поляроны, солитоны.

Тема 2. Методы исследования кристаллов

лекционное занятие (2 часа(ов)):

Методы исследования кристаллов. Четыре основных типа характеристик твердых тел. Оптические методы исследования. Основы дифракционных методов, формула Брэгга-Вульфа, построение обратной решетки. Методы рентгеновской дифракции: метод Лауэ, метод порошка (Дебая-Шеррера-Халла), метод вращающегося кристалла (метод Вейсенберга). Два этапа анализа дифракционной картины: установление параметров элементарной ячейки и определение относительных координат атомов в ячейке. Электронная дифракция и ее преимущества, дифракция низкоэнергетических электронов (LEED). Нейтронная дифракция и ее преимущества, полнопрофильный анализ Ритвелда, применения нейтронной дифракции. Электронная микроскопия: сканирующая электронная микроскопия, трансмиссионная электронная микроскопия, применение Фурье-преобразования для анализа изображения. Спектроскопия потерь электронной энергии (EELS). Аналитическая микроскопия.

практическое занятие (4 часа(ов)):

Методы исследования кристаллов. Рентгеновская адсорбционная спектроскопия (EXAFS и XANES). ЯМР-спектроскопия твердых тел, эксперименты с вращением под магическим углом (MAS NMR). ЭПР-спектроскопия, неорганические и органические спиновые зонды. Электронная спектроскопия (принципы и применения): фотоэлектронная спектроскопия (XPS и UVPS), Оже-спектроскопия (AES), спектроскопия потерь электронной энергии (EELS). Адсорбционная и флуоресцентная спектроскопия в видимой и УФ области, ИК- и КР-спектроскопия, мессбауэровская спектроскопия. Зондовая микроскопия: сканирующая туннельная микроскопия (STM), атомно-силовая микроскопия (AFM).

Тема 3. Методы синтеза твердых веществ

лекционное занятие (1 часа(ов)):

Методы синтеза твердых веществ. Синтез новых соединений и создание новых материалов: характерные примеры. Четыре категории синтеза твердых веществ. Значение понимания кристаллохимии для синтеза новых веществ. Керамический метод синтеза твердых веществ. Пути преодоления ограничений керамического метода: 1) метод сушки распылением; 2) метод сушки вымораживанием; 3) метод соосаждения; 4) золь-гель процесс. Применение золь-гель процесса в синтезе материалов для нелинейной оптики, биотехнологии и конверсии солнечной энергии. Использование термодинамического контроля в высокоэнтальпийных реакциях: самораспространяющийся высокотемпературный синтез (SHS), метод сгорания. Химические методы синтеза твердых тел. Методы мягкой химии (soft-chemistry, chimie douce): дегидратация, разложение, редокс-внедрение или экстракция, ионный обмен, кислотное выщелачивание, синтез гидридов металлов взаимодействием металла с борогидридом, биоминерализация. Метод твердофазного предшественника, использование индивидуальных веществ и твердых растворов. Метод газофазного предшественника. Мягкие методы синтеза из расплавов: использование низкоплавких полихалькогенидов щелочных металлов и эвтектики из гидроксидов натрия и калия. Метод топохимических редокс-реакций. Стратегии интеркаляции щелочных металлов в слоистые или цепочечные структуры, зависимость координационного окружения от природы металла (Li, Na, K, Cs). Новые стратегии интеркаляции: интеркаляция с полимеризацией; монодиспергирование с рестэкингом, пиллеринг (pillaring). Метод топохимических ионообменных реакций: протонный обмен и обмен катионов металлов. Методы высокого давления. Гидротермальные (давление 1-10 кбар) синтезы цеолитов, алюмофосфатов, микро- и мезопористых твердых тел, синтезы группы Hausalter?а. Синтезы при повышенном давлении (10-150 кбар) и типы аппаратуры: а) аппаратура поршень-цилиндр; б) аппаратура типа наковальни или противоположных наковален; в) ?бэлт?-аппаратура (belt ? пояс). Пути снижения свободной энергии реакций под давлением: а) делокализация d-электронов через сближение атомов; б) стабилизация высоковалентных состояний; в) подавление сегнетоэлектрического смещения катионов; г) изменение предпочтительных позиций катионов; д) снижение поляризации 6s²-электронов. Синтезы под высоким давлением веществ с необычными степенями окисления и спиновыми состояниями переходных металлов. Ускорение реакций под давлением.

практическое занятие (4 часа(ов)):

Практическое занятие 3. Методы синтеза твердых веществ (4 ч). Получение неорганических материалов дуговыми методами: однодуговой метод, трехдуговой метод; дуговой транспортный метод, настольное плавление. Метод химического осаждения из газовой фазы (CVD), преимущества метода. Особенности синтеза органических твердых тел: получение комплексов с переносом заряда, проводящих органических полимеров (полиацетилена, полианилина, полипиррола, политиенилена). Получение и особенности состояния микрочастиц и наноматериалов. Методы синтеза микрочастиц: распыление-высушивание, замораживание-высушивание, золь-гель процесс, жидкое высушивание, пирогель-метод. Методы синтеза нанокластеров: испарение в инертной атмосфере, механическое размельчение, лазерный пиролиз, пиролиз облачка спрея, плазменная техника, химические методы (окисление тонких частиц оксидов, соосаждение, приготовление коллоидных растворов, химическая полимеризация и осаждение, золь-гель-процесс, создание микроэмульсий и мицелл). Особенности синтеза малых частиц металлов: испарение в инертном газе, получение коллоидных металлов восстановлением растворов солей, использование для этих целей электронидов. Методы получения аморфных веществ (стекло): охлаждение переохлажденных жидких фаз (?формование? из расплава, лазерное стеклование), осаждение из газовой фазы, дробление-разупорядочение ударом, разупорядочение облучением (метамиктовые формы), десольватация, гелеобразование. Методы выращивания кристаллов затвердеванием из расплава: метод Чохральского, трехдуговой метод, метод Киропулоса, метод Бриджмена-Стокбаргера, метод Вернейля, метод плазменной горелки, метод плавающей зоны. Методы кристаллизации из раствора: методы с использованием флюсов, гидротермальные методы кристаллизации из водного раствора с использованием автоклава, метод геля. Электролитический метод выращивания кристаллов. Метод газотранспортных химических реакций (CVT). Метод условной кристаллизации. Метод молекулярно-лучевой эпитаксии.

Тема 4. Фазовые превращения

лекционное занятие (1 часа(ов)):

Фазовые переходы. Определение понятия ?фазовый переход?. Термодинамика фазовых переходов: фазовые переходы первого и второго рода. Теория фазовых переходов Ландау, параметр порядка, изменение симметрии при фазовых переходах. Мягкие моды и роль флуктуаций при фазовых переходах. Спектры рассеяния нейтронов и света вблизи фазовых переходов (центральные пики). Критические явления и критические индексы. Классификация фазовых переходов в терминах размерности системы и параметра порядка. Структурные изменения при фазовых превращениях. Классификация фазовых переходов по Бургеру: а) переходы, затрагивающие первую координационную сферу ? реконструктивные (медленные) и дилатационные (быстрые); б) переходы, затрагивающие вторую и последующие координационные сферы - реконструктивные (медленные) и дисплазивные (быстрые). Ферро- и антиферродисторсионные переходы. Основные механизмы фазовых переходов: а) переходы зародышеобразования и роста; б) переходы порядок-беспорядок; в) мартенситные переходы. Спинодальное и эвтектоидное разложение твердых тел. Особенности фазовых переходов в органических твердых телах, переходы в пара-дихлорбензоле и малоновой кислоте.

практическое занятие (2 часа(ов)):

Несоразмерные фазы. Способы формирования несоразмерности фаз: а) составная несоразмерность; б) дисплаивная несоразмерность; в) самоупорядочение дефектов. Образование несоразмерных фаз в модели одномерных металлов Пайерлса-Фрелиха, волны зарядовой плотности (CDW), гигантская аномалия Кона. Несоразмерные фазы в $K_2Pb[Cu(NO_2)_6]$, K_2SeO_4 и монослойных графитовых интеркалатах. Динамический и статический эффекты Яна-Теллера, кооперативный эффект Яна-Теллера. Кооперативный эффект Яна-Теллера в РЗЭ-цирконах, шпинелях и перовскитах. Переходы между спиновыми состояниями в соединениях железа(II, III) и кобальта(III), влияние на температуру перехода давления и допирования. Мезофазы. Пластическое кристаллическое состояние. Жидкие кристаллы: нематические, холестерические и смектические фазы. Особенности смектических фаз. Параметр порядка в жидкокристаллических фазах. Энтальпия перехода в жидкокристаллическое состояние. Квазижидкие кристаллы. Фазовые переходы в стеклах. Температура стеклования (T_g) и температура термодинамического перехода в стекло (T_0). Парадокс Козмана (Kauzma[?]a) и его решение. Конфигурационная энтропия в стеклах. Стеклокристаллы, дипольные стекла, замороженное жидкокристаллическое состояние. Практическое применение фазовых переходов.

Тема 5. Дефекты в твердых телах

лекционное занятие (1 часа(ов)):

Дефекты в твердых телах. Четыре типа дефектов в твердых телах. Нестехиометрические соединения и твердые растворы как их модели. Точечные дефекты: пары по Шоттки, дефекты по Френкелю, алиовалентные примеси, - и их роль в электропроводности. Оценки энергий образования пар по Шоттки и ионной миграции. Равновесие точечных дефектов и квазихимические реакции в применении к оксидам и галогенидам металлов.

Параэлектрические и молекулярные примеси. Центры окраски: F-центры, F_{+} , F_{-} , F_3 -, R- и VK-центры, применение ЭПР для их исследования. Дислокации: краевые и винтовые дислокации. Вектор и контур Бюргерса. Совершенные и несовершенные (частичные) дислокации, частичные дислокации Франка и Шокли. Роль дислокаций в химических реакциях. Планарные дефекты: когерентные, некогерентные и полукogerентные границы раздела. Дефекты упаковки ГЦК или ГПУ, границы двойников, коинсидентные, антифазные и доменные границы.

практическое занятие (2 часа(ов)):

Упорядочение точечных дефектов и сверхструктуры. Фазы Сузуки. Сверхструктуры халькогенидов и карбидов металлов. Сверхструктуры оксидов титана, ванадия и железа, кластеры Коха-Коуэна. Сверхструктуры на основе флюорита с избытком или дефицитом анионов: кластеры Бевана, кластеры Уиллиса. Кристаллографический сдвиг (cs) по Уодсли: плоскости cs в структурах типа ReO_3 и TiO_2 . Блочные структуры. Блочные структуры оксидов ниобия. Бесконечно адаптивные структуры с плоскостями и без плоскостей кристаллографического сдвига. Прораствание кристаллов: периодическое и непериодическое прораствание. Типы дефектов в перовскитных оксидах ABO_3 : вакансии в позициях А, аниондефицитная и анионизбыточная нестехиометричность.

Тема 6. Взаимосвязь между структурой и свойствами кристаллов

лекционное занятие (1 часа(ов)):

Взаимосвязь между структурой и свойствами твердых тел. Четыре модели описания свойств твердых тел. Зонная модель, зоны Бриллюэна, уровень Ферми. Модель локализованных электронов, большие и малые поляроны. Модель химической связи по Гудинафу, энергия переноса (b_{ij}), концептуальные фазовые диаграммы. Модель кластеров, учет конфигурационных взаимодействий и состояний с переносом заряда. Физические свойства твердых тел: равновесные, стационарные, гистерезисные и необратимые. Магнитные свойства твердых тел. Диа- и парамагнетизм, закон Кюри-Вейса (константа Вейса), ван-флековский парамагнетизм, магнетизм Паули. Обменное взаимодействие: прямой и косвенный обмен (суперобмен и обмен по механизму RKKY). Основные типы магнетизма в твердых телах: диамагнетизм, идеальный парамагнетизм, ферромагнетизм, антиферромагнетизм, ферримагнетизм. Гелимагнетизм, слабый ферромагнетизм, метамагнетизм, суперпарамагнетизм, сперомагнетизм, миктомагнетизм и спиновые стекла. Электрические свойства твердых тел. Проводимость металлов, рассеяние электронов на фононах и дефектах решетки. Проводимость собственных и несобственных полупроводников с делокализованными носителями. Проводимость полупроводников с локализованными носителями (хоппинг малых поляронов). Взаимосвязь между электропроводностью и массопереносом ионов, соотношение Нернста-Эйнштейна, отношение Хавена. Сверхпроводимость. Взаимосвязь между энтропией и электронной теплоемкостью в сверхпроводящем состоянии. Влияние магнитного поля на сверхпроводимость, эффект Мейсснера-Охзенфельда, вихри Абрикосова, особенности фаз Шевреля. Теория сверхпроводимости Бардина-Купера-Шриффера (БКШ), куперовские пары. Высокотемпературные оксидные сверхпроводники: структурные особенности купратных сверхпроводников, механизм сверхпроводимости в купратах.

практическое занятие (2 часа(ов)):

Диэлектрические свойства твердых тел. Поляризация среды, уравнение Клаузиуса-Моссотти, время релаксации Дебая, комплексная диэлектрическая проницаемость, статическая и оптическая диэлектрические константы, закон Кюри-Вейса (температура Кюри). Взаимосвязь между константой распространения электромагнитной волны, диэлектрической проницаемостью среды и действительной и мнимой частью показателя преломления. Оптические свойства твердых тел. Поглощение слабосвязанных электронов (межзонные переходы), поглощение сильносвязанных электронов, переходы от донорных и акцепторных примесей в полупроводниках, полосы поглощения от экситонов, рекомбинация пар электрон-дырка с порождением фонона и люминесценцией. Неупругое рассеяние излучения в твердых телах, эффект Рамана. Лазерное излучение, рубиновый лазер и лазеры на полупроводниковых диодах. Нелинейные зависимости поляризации от электрического поля в лазерных лучах, генерация вторых гармоник (KN_2PO_4). Переходы металл-неметалл: а) переходы в кристаллах между зонными состояниями с изменениями в структуре; б) моттовский переход между делокализованными и локализованными состояниями в кристаллах; в) андерсоновский переход между делокализованными и локализованными состояниями в некристаллических твердых телах. Андерсоновская локализация, механизм проводимости со скачками переменной длины (VRH). Критерии перехода металл-неметалл по Хаббарду, Мотту и Герцфельду. Смешанно-валентные соединения (СВС). Три класса СВС в зависимости от коэффициента валентной делокализации, соль Крейтца-Таубе (Creutz-Taube). Низкоразмерные твердые тела: цепочечные и слоистые соединения, красная соль Вольфрама. Ферроики: ферроэлектрики (сегнетоэлектрики), ферромагнетики, ферроэластики (сегнетоэластики). Первичные и вторичные ферроики, выражение свободной энергии для ферроиков. Собственные и несобственные ферроики. Ферроэлектрики, пьезоэлектрики, пироэлектрики, антиферроэлектрики, фазовые переходы в титанате бария. Электрооптические материалы, эффекты Покекса и Керра. Особенности жидких кристаллов, анизотропия показателя преломления, диэлектрической константы и ориентационной упругости.

Тема 7. Твердофазные реакции

лекционное занятие (1 часа(ов)):

Твердофазные реакции. Типы твердофазных реакций. Лимитирующие стадии твердофазных реакций, эффект Хедвала. Реакции, включающие одну твердую фазу: описание S-образных кинетических зависимостей, уравнения Авраами-Ерофеева и Праута-Томпкинса, примеры топотактических реакций. Реакции твердое-газ: параболический закон скорости и модель Вагнера. Реакции твердое-твердое: реакции присоединения и обмена, кинетика реакций с участием моно- и поликристаллов. Реакции твердое-жидкость: образование слоя на поверхности, растворение в жидкой фазе, процессы интеркаляции. Реакции органических твердых тел: отличие от реакций неорганических твердых тел, фотодимеризация транс-коричных кислот, полимеризация 2,5-дистирилпиразина, полимеризация диацетиленов, асимметрические синтезы в хиральных кристаллах, индуцирование хиральности селективными добавками, стереоспецифические реакции внедрения «гостей» в структуру стероидов, разделение энантиомеров на органических хиральных кристаллах, ускорение реакций под действием внутреннего давления кристалла.

практическое занятие (2 часа(ов)):

Управление реакционной способностью органических твердых тел: техника организации кристалла. Гетерогенный катализ: активность и селективность катализатора; катализаторы, диспергированные на подложке; сильное взаимодействие металл-носитель (SMSI). Примеры процессов с гетерогенным катализом: крекинг углеводородов в присутствии водорода, гидродесульфуризация нефти, получение метана из CO и H₂, синтез аммиака, синтез Фишера-Тропша (гидрирование CO), окисление CO в автомобильных отходящих газах, полимеризация этилена и пропилена (с катализатором Циглера-Натта), аммоокисление пропилена (механизм реакции с молибдатами висмута). Цеолиты как катализаторы: селективность по реагенту, продукту и переходному состоянию. Особенности катализа пентасилом H+ZSM-5.

Тема 8. Дизайн особых твердотельных материалов

лекционное занятие (1 часа(ов)):

Твердые ионные проводники. Фотоэлектрохимические материалы. Магнитные материалы. Материалы для хранения водорода. Аморфные материалы. Органические материалы: молекулярные магниты, органические сверхпроводники, фотохромные материалы, вещества с выжженными дырками.

практическое занятие (2 часа(ов)):

Пленки Ленгмюра-Блоджетт. Жидкие кристаллы. Нелинейные оптические материалы. Люминесцентные материалы. Лазерные материалы. Высокотемпературные оксидные сверхпроводники.

4.3 Структура и содержание самостоятельной работы дисциплины (модуля)

N	Раздел Дисциплины	Семестр	Неделя семестра	Виды самостоятельной работы студентов	Трудоемкость (в часах)	Формы контроля самостоятельной работы
1.	Тема 1. Строение твердых тел	3	1-2	подготовка к устному опросу	12	устный опрос
2.	Тема 2. Методы исследования кристаллов	3	2-3	подготовка к устному опросу	10	устный опрос
3.	Тема 3. Методы синтеза твердых веществ	3	4-5	подготовка к контрольной работе	10	контрольная работа
4.	Тема 4. Фазовые превращения	3	6	подготовка к устному опросу	8	устный опрос
5.	Тема 5. Дефекты в твердых телах	3	7	подготовка к контрольной работе	8	контрольная работа

N	Раздел Дисциплины	Семестр	Неделя семестра	Виды самостоятельной работы студентов	Трудоемкость (в часах)	Формы контроля самостоятельной работы
6.	Тема 6. Взаимосвязь между структурой и свойствами кристаллов	3	8	подготовка к устному опросу	8	устный опрос
7.	Тема 7. Твердофазные реакции	3	9-10	подготовка к контрольной работе	10	контрольная работа
8.	Тема 8. Дизайн особых твердотельных материалов	3	11-12	подготовка к устному опросу	10	устный опрос
	Итого				76	

5. Образовательные технологии, включая интерактивные формы обучения

- демонстрацией слайдов с применением мультимедийной техники,
- использованием раздаточного материала с изображением структуры кристаллов, графиками, схемами приборов, фотографиями.
- использованием интернет-ресурсов различных поисковых систем, таких как www.rambler.ru, www.yandex.ru, www.wail.ru, www.yahoo.ru; www.rushim.ru, www.chem.msu.ru, www.Scirus.com, а также сайтов государственных ВУЗов: МГУ, СПбГУ, НГУ, ИК СО РАН, Scientopica, ChemWeb, ResearchIndex, ScientificWorld

6. Оценочные средства для текущего контроля успеваемости, промежуточной аттестации по итогам освоения дисциплины и учебно-методическое обеспечение самостоятельной работы студентов

Тема 1. Строение твердых тел

устный опрос , примерные вопросы:

Рассмотреть все операции и элементы ?закрытой? и ?открытой? симметрии. Описать точечные и пространственные группы симметрии. Сравнить обозначения групп симметрии в системах Шёнфлиса и Германа-Могена. Описать иерархию точечных групп. Описать семь кристаллических систем. Рассмотреть четырнадцать решеток Браве. Описать пространственные группы, их обозначения и способы их отнесения к кристаллическим системам. Рассмотреть операцию антисимметрии Шубникова, цветные или магнитные группы. Рассмотреть типы связи в твердых телах: ионные, ковалентные, металлические, Ван-дер-Ваальсовы и водородные, - их сходство и отличия. Описать параметры ионности связи в кристаллах по Полингу и Филлипсу. Описать основы зонной теории. Привести выражения для энергий Кеезома, Дебая и Лондона. Записать потенциал Леннарда-Джонса и парные атом-атомные потенциалы Китайгородского. Охарактеризовать значение водородной связи в живой природе. Рассмотреть модель жестких сфер, кубическую и гексагональную плотнейшие упаковки, объемоцентрированную плотную упаковку. Описать структуры металлических элементов, особенности структур Hg, Cd и Zn. Рассмотреть структуры неметаллических и полуметаллических элементов Периодической системы по группам: VIII, VII, VI, V и IV. Описать особенности структуры бора. Рассмотреть модель плотнейшей упаковки ионов и ограничения ионной модели: некорректность использования универсальных ионных радиусов, концепцию электростатической силы связи Полинга, явление эвтаксии. Описать базовые структуры соединений типа АВ, АВ₂. Описать базовые структуры соединений А₂В₃, АВ₃, АВХ₃, А₂ВХ₄, АВ₂О₄ (шпинели и ?обращенные? шпинели), А₂В₂О₇ (пирохлоры), октаэдрические туннельные структуры: оксидные бронзы, вольфрамовые бронзы, фосфатные вольфрамовые бронзы, титановые бронзы. Описать типы ламеллярных структур. Описать структуры силикатов и алюмосиликатов, включая ортосиликаты, пиросиликаты, силикаты с кольцевым ионом Si₃O₉⁶⁻, пироксены, амфиболы, филлосиликаты, глинистые минералы, слюды. Рассмотреть трехмерные силикаты и алюмосиликаты, включая полевые шпаты, ультрамарины, цеолиты. Описать новые аналоги цеолитов, темплатный синтез микропористых и мезопористых твердых тел. Рассмотреть изо- и гетерополиметаллаты. Описать природу несвязывающих взаимодействий в ионных кристаллах. Рассмотреть значение концепции электростатической силы связи для описания структур соединений кремния. Рассмотреть новые взгляды на структуры неорганических твердых тел: структуры конденсированных металлокластеров; структуры, связанные кристаллографическими операциями; структуры из упаковок двумерных плоских сеток (сеток Кагоме); структуры из упаковок стержней или нитей. Рассмотреть особенности политипизма и структуры политипов ZnS, CdI₂, PbI₂, слоистых дихалькогенидов, силикатов, перовскитов. Рассмотреть структуры органических кристаллов. Описать модель упаковок несферических молекул Китайгородского. Рассмотреть структуры кристаллов с водородной связью, фуллерены и родственные материалы, нанотрубки и луковичные структуры. Описать комплексы с переносом заряда, соединения включения и клатраты. Рассмотреть особенности аморфных твердых тел и их описать их структуры в моделях непрерывной беспорядочной сетки (ковалентные стекла), беспорядочной упаковки жестких сфер (металлические стекла), беспорядочной спирали (полимерные стекла). Рассмотреть понятие квазикристаллов и способы их упаковки. Охарактеризовать квазичастицы в кристаллах: фононы, магноны, экситоны, поляроны, солитоны.

Тема 2. Методы исследования кристаллов

устный опрос , примерные вопросы:

Охарактеризовать оптические методы исследования твердых тел. Рассмотреть основы дифракционных методов, вывести формулу Брэгга-Вульфа, показать способ построения обратной решетки. Рассмотреть принципы методов рентгеновской дифракции: метода Лауэ, метода Дебая-Шеррера-Халла, метода Вейсенберга. Рассмотреть этапы установления параметров элементарной ячейки и определения относительных координат атомов в ячейке. Изложить основы электронной дифракции, включая дифракцию низкоэнергетических электронов (LEED) и ее преимущества. Рассмотреть нейтронную дифракцию и указать ее преимущества. Рассмотреть принципы электронной микроскопии - сканирующей и трансмиссионной - и применение Фурье-преобразования для анализа изображения. Охарактеризовать спектроскопию потерь электронной энергии (EELS) и аналитическую микроскопию. Изложить принципы рентгеновской адсорбционной спектроскопии (EXAFS и XANES). Охарактеризовать ЯМР-спектроскопию твердых тел, эксперименты с вращением под магическим углом (MAS NMR), ЭПР-спектроскопию, неорганические и органические спиновые зонды. Рассмотреть принципы и применения электронной спектроскопии: фотоэлектронной спектроскопии (XPS и UVPS), Оже-спектроскопии (AES), спектроскопии потерь электронной энергии (EELS). Изложить принципы адсорбционной и флуоресцентной спектроскопии в видимой и УФ области, ИК- и КР-спектроскопии, мессбауэровской спектроскопии. Рассмотреть принципы и применения зондовой микроскопии: сканирующей туннельной микроскопии (STM) и атомно-силовой микроскопии (AFM).

Тема 3. Методы синтеза твердых веществ

контрольная работа , примерные вопросы:

Привести примеры успешного синтеза новых соединений и создания новых материалов. Охарактеризовать керамический метод синтеза твердых веществ. Рассмотреть пути преодоления ограничений керамического метода: 1) метод сушки распылением; 2) метод сушки вымораживанием; 3) метод соосаждения; 4) золь-гель процесс. Привести примеры применения золь-гель процесса в синтезе материалов для нелинейной оптики, биотехнологии и конверсии солнечной энергии. Показать, как используется термодинамический контроль в высокоэнгальпийных реакциях. Охарактеризовать химические методы синтеза твердых тел. Описать и привести примеры применения методов мягкой химии (soft-chemistry, chimie douce). Рассмотреть метод твердофазного предшественника. Привести примеры применения метода газофазного предшественника. Рассмотреть мягкие методы синтеза из расплавов. Охарактеризовать топохимические редокс-реакции. Рассмотреть стратегии интеркаляции щелочных металлов в слоистые или цепочечные структуры. Описать новые стратегии интеркаляции: интеркаляция с полимеризацией; монодиспергирование с рестэкингом, пиллеринг (pillaring). Рассмотреть метод топохимических ионообменных реакций: протонный обмен и обмен катионов металлов. Описать два типа методов высокого давления. Рассмотреть пути снижения свободной энергии реакций под давлением. Привести примеры ускорения реакций под давлением. Описать принципы получения неорганических материалов дугowymi методами, включая однодуговой метод, трехдуговой метод; дуговой транспортный метод, настильное плавление. Рассмотреть метод химического осаждения из газовой фазы (CVD) и его преимущества. Описать особенности синтеза органических твердых тел: получение комплексов с переносом заряда, проводящих органических полимеров - полиацетилена, полианилина, полипиррола, политиенилена. Рассмотреть методы получения микрочастиц и наноматериалов. Описать особенности синтеза малых частиц металлов: испарение в инертном газе, получение коллоидных металлов восстановлением растворов солей, использование для этих целей электролитов. Рассмотреть методы получения аморфных веществ (стекло): охлаждение переохлажденных жидких фаз (?формование? из расплава, лазерное стеклование), осаждение из газовой фазы, дробление-разупорядочение ударом, разупорядочение облучением (метамиктовые формы), десольватация, гелеобразование. Описать методы выращивания кристаллов затвердеванием из расплава: метод Чохральского, трехдуговой метод, метод Киропулоса, метод Бриджмена-Стокбаргера, метод Вернейля, метод плазменной горелки, метод плавающей зоны. Рассмотреть методы кристаллизации из раствора: методы с использованием флюсов, гидротермальные методы кристаллизации из водного раствора с использованием автоклава, метод геля. Описать электролитический метод выращивания кристаллов. Привести примеры использования метода газотранспортных химических реакций (CVT). Рассмотреть методы условной кристаллизации и молекулярно-лучевой эпитаксии.

Тема 4. Фазовые превращения

устный опрос , примерные вопросы:

Дать определение понятия ?фазовый переход?. Описать термодинамику фазовых переходов в фазовых переходах первого и второго рода. Рассмотреть теорию фазовых переходов Ландау, параметр порядка, изменение симметрии при фазовых переходах. Рассмотреть мягкие моды и роль флуктуаций при фазовых переходах. Описать критические явления и критические индексы. Дать классификацию фазовых переходов в терминах размерности системы и параметра порядка. Рассмотреть структурные изменения при фазовых превращениях. Дать классификация фазовых переходов по Бургеру: а) переходы, затрагивающие первую координационную сферу ? реконструктивные и дилатационные; б) переходы, затрагивающие вторую и последующие координационные сферы - реконструктивные и дисплазивные. Рассмотреть ферро- и антиферродисторсионные переходы. Описать основные механизмы фазовых переходов: а) переходы зародышеобразования и роста; б) переходы порядок-беспорядок; в) мартенситные переходы. Рассмотреть спинодальное и эвтектоидное разложение твердых тел. Привести примеры, иллюстрирующие особенности фазовых переходов в органических твердых телах. Дать определение несоразмерных фаз. Рассмотреть способы формирования несоразмерности фаз: а) составная несоразмерность; б) дисплазивная несоразмерность; в) самоупорядочение дефектов. Описать механизм образования несоразмерных фаз в модели одномерных металлов Пайерлса-Фрелиха, волны зарядовой плотности (CDW), гигантскую аномалию Кона. Рассмотреть примеры несоразмерных фаз в $K_2Pb[Cu(NO_2)_6]$, K_2SeO_4 и монослойных графитовых интеркалатах. Описать динамический и статический эффекты Яна-Теллера, кооперативный эффект Яна-Теллера. Привести примеры кооперативного эффекта Яна-Теллера в РЗЭ-цирконах, шпинелях и перовскитах. Описать переходы между спиновыми состояниями в соединениях железа(II, III) и кобальта(III). Дать определение мезофазы. Рассмотреть пластическое кристаллическое состояние, жидкие кристаллы: нематические, холестерические и смектические фазы. Описать особенности смектических фаз. Определить параметр порядка в жидкокристаллических фазах. Рассмотреть фазовые переходы в стеклах. Сформулировать парадокс Козмана (Kauzma?а) и предложить его решение. Рассмотреть конфигурационную энтропию в стеклах. Описать стеклокристаллы, дипольные стекла, замороженное жидкокристаллическое состояние. Привести примеры практического применения фазовых переходов.

Тема 5. Дефекты в твердых телах

контрольная работа , примерные вопросы:

Описать четыре типа дефектов в твердых телах. Охарактеризовать нестехиометрические соединения и твердые растворы как их модели. Рассмотреть точечные дефекты: пары по Шоттки, дефекты по Френкелю, алиовалентные примеси, - и их роль в электропроводности. Дать термодинамическое описание равновесий точечных дефектов в терминах квазихимических реакций в применении к оксидам и галогенидам металлов. Дать определение параэлектрическим и молекулярным примесям. Описать центры окраски: F-центры, F⁺, F⁻, F³⁻, R- и VK-центры. Дать определение дислокациям - краевым и винтовым. Определить вектор и контур Бюргера. Описать совершенные и несовершенные (частичные) дислокации, частичные дислокации Франка и Шокли. Охарактеризовать роль дислокаций в химических реакциях. Описать планарные дефекты: когерентные, некогерентные и полукogerентные границы раздела. Рассмотреть дефекты упаковки ГЦК или ГПУ, границы двойников, коинцидентные, антифазные и доменные границы. Рассмотреть упорядочение точечных дефектов и сверхструктуры. Охарактеризовать фазы Сузуки. Описать сверхструктуры халькогенидов и карбидов металлов, оксидов титана, ванадия и железа, кластеры Коха-Коуэна, сверхструктуры на основе флюорита с избытком или дефицитом анионов (кластеры Бевана, кластеры Уиллиса). Дать определение кристаллографического сдвига (cs) и рассмотреть плоскости cs в структурах типа ReO_3 и TiO_2 . Описать блочные структуры на примере оксидов ниобия. Рассмотреть бесконечно адаптивные структуры с плоскостями и без плоскостей кристаллографического сдвига. Описать прораствание кристаллов: периодическое и непериодическое прораствание. Охарактеризовать типы дефектов в перовскитных оксидах ABO_3 .

Тема 6. Взаимосвязь между структурой и свойствами кристаллов

устный опрос , примерные вопросы:

Сравнить четыре модели описания свойств твердых тел. Рассмотреть зонную модель, зоны Бриллюэна, уровень Ферми. Описать модель локализованных электронов, большие и малые поляроны. Рассмотреть модель химической связи по Гудинафу, энергию переноса, концептуальные фазовые диаграммы. Описать модель кластеров с учетом конфигурационных взаимодействий и состояний с переносом заряда. Сравнить типы физических свойств твердых тел: равновесные, стационарные, гистерезисные и необратимые. Рассмотреть магнитные свойства твердых тел. Описать диа- и парамагнетизм. Записать закон Кюри-Вейса (константа Вейса) и выражение для магнетизма Паули. Охарактеризовать обменное взаимодействие: прямой и косвенный обмен (суперобмен и обмен по механизму RKKY). Рассмотреть основные типы магнетизма в твердых телах: диамагнетизм, идеальный парамагнетизм, ферромагнетизм, антиферромагнетизм, ферримагнетизм. Определить понятия гелимагнетизма, слабого ферромагнетизма, метамагнетизма, суперпарамагнетизма, сперомагнетизма, микромагнетизма и спиновых стекол. Рассмотреть электрические свойства твердых тел. Записать выражения для проводимости металлов с учетом рассеяния электронов на фононах и дефектах решетки. Представить выражения для проводимости собственных и несобственных полупроводников с делокализованными носителями, полупроводников с локализованными носителями (хоппинг малых поляронов). Описать взаимосвязь между электропроводностью и массопереносом ионов, записать соотношение Нернста-Эйнштейна, отношение Хавена. Дать понятие сверхпроводимости. Рассмотреть взаимосвязь между энтропией и электронной теплоемкостью в сверхпроводящем состоянии. Описать влияние магнитного поля на сверхпроводимость, эффект Мейсснера-Охзенфельда, вихри Абрикосова, особенности фаз Шевреля. Кратко описать теорию сверхпроводимости Бардина-Купера-Шриффера (БКШ). Рассмотреть высокотемпературные оксидные сверхпроводники: структурные особенности купратных сверхпроводников и механизм сверхпроводимости в купратах.

Тема 7. Твердофазные реакции

контрольная работа , примерные вопросы:

Классифицировать твердофазные реакции по типам. Описать лимитирующие стадии твердофазных реакций, эффект Хедвала. Рассмотреть реакции, включающие одну твердую фазу: описание S-образных кинетических зависимостей, уравнения Авраами-Ерофеева и Праута-Томпкинса, привести примеры топотактических реакций. Рассмотреть реакции твердое-газ: параболический закон скорости и модель Вагнера. Рассмотреть реакции твердое-твердое: реакции присоединения и обмена, кинетику реакций с участием моно- и поликристаллов. Рассмотреть реакции твердое-жидкость: образование слоя на поверхности, растворение в жидкой фазе, процессы интеркаляции. Охарактеризовать реакции органических твердых тел в отличие от неорганических. Рассмотреть фотодимеризацию транс-коричных кислот, полимеризацию 2,5-дистирилпиразина, полимеризацию диацетиленов, асимметрические синтезы в хиральных кристаллах, индуцирование хиральности селективными добавками, стереоспецифические реакции внедрения ?гостей? в структуру стероидов, разделение энантиомеров на органических хиральных кристаллах, ускорение реакций под действием внутреннего давления кристалла. Рассмотреть принципы управления реакционной способностью органических твердых тел, технику организации кристалла. Рассмотреть гетерогенный катализ: активность и селективность катализатора; катализаторы, диспергированные на подложке; сильное взаимодействие металл-носитель (SMSI). Рассмотреть примеры процессов с гетерогенным катализом: крекинг углеводородов в присутствии водорода, гидродесульфуризация нефти, получение метана из CO и H₂, синтез аммиака, синтез Фишера-Тропша (гидрирование CO), окисление CO в автомобильных отходящих газах, полимеризация этилена и пропилена (с катализатором Циглера-Натта), аммоокисление пропилена (механизм реакции с молибдатами висмута). Охарактеризовать цеолиты как катализаторы. Дать понятие селективности по реагенту, продукту и переходному состоянию. Описать особенности катализа пентасилом H+ZSM-5.

Тема 8. Дизайн особых твердотельных материалов

устный опрос , примерные вопросы:

Высокотемпературные оксидные сверхпроводники: структурные особенности купратных сверхпроводников, механизм сверхпроводимости в купратах.

Тема . Итоговая форма контроля

Примерные вопросы к зачету:

Билет 1

1. Уравнения Борна-Майера и Борна-Ланде, постоянная Маделунга и маделунговский потенциал ионов.
2. Формула Брэгга-Вульфа. Три варианта метода рентгеновской дифракции.
3. Описание структуры каменной соли: кристаллическая система, координационные числа, число формульных единиц в ячейке.

Билет 2

1. Химическая связь в ковалентных кристаллах. Ионность ковалентной связи в кристаллах по Полингу и Филипсу.
2. Электронная дифракция и ее преимущества, дифракция низкоэнергетических электронов (LEED).
3. Описание структуры хлорида цезия: кристаллическая система, координационные числа, число формульных единиц в ячейке.

Билет 3

1. Металлическая связь: основы зонной теории.
2. Нейтронная дифракция и ее преимущества, применения нейтронной дифракции.
3. Описание структуры цинковой обманки (сфалерита): кристаллическая система, координационные числа, число формульных единиц в ячейке.

Билет 4

1. Химическая связь в молекулярных кристаллах: Ван-дер-Ваальсовы взаимодействия, энергии Кеезома, Дебая, Лондона, потенциал Леннарда-Джонса.
2. Варианты электронной микроскопии.
3. Описание структуры вюртцита: кристаллическая система, координационные числа, число формульных единиц в ячейке.

Билет 5

1. Водородная связь, асимметричные и симметричные водородные связи, способы их описания.
2. Спектроскопия потерь электронной энергии (EELS). Аналитическая микроскопия.
3. Описание структуры арсенида никеля: кристаллическая система, координационные числа, число формульных единиц в ячейке.

Билет 6

1. Семь кристаллических систем: соотношения между определяющими ребрами и углами между ними.
2. Рентгеновская адсорбционная спектроскопия (EXAFS и XANES).
3. Описание структуры оксида меди(II): кристаллическая система, координационные числа, число формульных единиц в ячейке.

Билет 7

1. Точечная симметрия. Элементы и операции точечной симметрии (закрытые операции): обозначение элементов симметрии в системах Шенфлиса и Германа-Могена.
2. ЯМР-спектроскопия твердых тел, эксперименты с вращением под магическим углом (MAS NMR).
3. Описание структуры флюорита: кристаллическая система, координационные числа, число формульных единиц в ячейке.

Билет 8

1. Операция трансляции и открытые операции симметрии. Четырнадцать решеток Браве.
2. ЭПР-спектроскопия, неорганические и органические спиновые зонды.
3. Описание структуры рутила: кристаллическая система, координационные числа, число формульных единиц в ячейке.

Билет 9

1. Пространственная группа. Обозначения пространственных групп.
2. Фотоэлектронная спектроскопия (XPS и UVPS): принципы и применения.
3. Описание структуры оксида рения(VI): кристаллическая система, координационные числа, число формульных единиц в ячейке.

Билет 10

1. Операция антисимметрии Шубникова. Цветные или магнитные группы.
2. Оже-спектроскопия (AES): принципы и применения.
3. Описание структуры пирита: кристаллическая система, координационные числа, число формульных единиц в ячейке.

Билет 11

1. Модель жестких сфер. Кубическая и гексагональная плотнейшие упаковки. Объемоцентрированная плотная упаковка.
2. Адсорбционная и флуоресцентная спектроскопия в видимой и УФ области, ИК- и КР-спектроскопия в исследовании твердых тел.
3. Описание структуры перовскита: кристаллическая система, координационные числа, число формульных единиц в ячейке.

Билет 12

1. Ограничения ионной модели: некорректность использования универсальных ионных радиусов и концепция электростатической силы связи Полинга; явление эвтаксии.
2. Зондовая микроскопия: сканирующая туннельная микроскопия (STM), атомно-силовая микроскопия (AFM).
3. Описание структуры шпинели и "обращенной" шпинели: кристаллическая система, координационные числа, число формульных единиц в ячейке.

7.1. Основная литература:

1. Аникина, В. И. Основы кристаллографии и дефекты кристаллического строения [Электронный ресурс] : Практикум / В. И. Аникина, А. С. Сапарова. - Красноярск : Сиб. федер. ун-т, 2011. - 148 с. -

<http://znanium.com/bookread.php?book=441367>

2. Цирельсон В.Г. Квантовая химия. Молекулы, молекулярные системы и твердые тела. 2-е издание. - М.: Бинوم. Лаборатория знаний, 2012. - 496 с.

http://e.lanbook.com/books/element.php?pl1_id=3150

7.2. Дополнительная литература:

1. Майер И. Избранные главы квантовой химии: доказательства теорем и вывод формул. - 2-е изд. - М.: Бинوم. Лаборатория знаний, 2014. - 383 с.

http://e.lanbook.com/books/element.php?pl1_id=50535

2. Хенней, Н. Химия твердого тела. ? М. : Мир, 1971 .? 228с.

3. Кнотько, Александр Валерьевич. Химия твердого тела : учеб. пособие для студентов, обучающихся по спец. 020101 (011000) "Химия" / А.В. Кнотько, И.А. Пресняков, Ю.Д. Третьяков .? Москва : Академия, 2006 .? 301,[1] с

7.3. Интернет-ресурсы:

Избранные главы квантовой химии: доказательства теорем и вывод формул. -

http://e.lanbook.com/books/element.php?pl1_id=50535

Квантовая химия. Молекулы, молекулярные системы и твердые тела -

http://e.lanbook.com/books/element.php?pl1_id=3150

Основы кристаллографии и дефекты кристаллического строения -

<http://znaniium.com/bookread.php?book=441367>

химия твердого тела - <http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2/4998.html>

энциклопедия физики и техники. Поверхность - http://www.femto.com.ua/articles/part_2/2913.html

8. Материально-техническое обеспечение дисциплины(модуля)

Освоение дисциплины "Химия твердого тела" предполагает использование следующего материально-технического обеспечения:

Учебно-методическая литература для данной дисциплины имеется в наличии в электронно-библиотечной системе "БиблиоРоссика", доступ к которой предоставлен студентам. В ЭБС "БиблиоРоссика" представлены коллекции актуальной научной и учебной литературы по гуманитарным наукам, включающие в себя публикации ведущих российских издательств гуманитарной литературы, издания на английском языке ведущих американских и европейских издательств, а также редкие и малотиражные издания российских региональных вузов. ЭБС "БиблиоРоссика" обеспечивает широкий законный доступ к необходимым для образовательного процесса изданиям с использованием инновационных технологий и соответствует всем требованиям федеральных государственных образовательных стандартов высшего профессионального образования (ФГОС ВПО) нового поколения.

Учебно-методическая литература для данной дисциплины имеется в наличии в электронно-библиотечной системе "ZNANIUM.COM", доступ к которой предоставлен студентам. ЭБС "ZNANIUM.COM" содержит произведения крупнейших российских учёных, руководителей государственных органов, преподавателей ведущих вузов страны, высококвалифицированных специалистов в различных сферах бизнеса. Фонд библиотеки сформирован с учетом всех изменений образовательных стандартов и включает учебники, учебные пособия, УМК, монографии, авторефераты, диссертации, энциклопедии, словари и справочники, законодательно-нормативные документы, специальные периодические издания и издания, выпускаемые издательствами вузов. В настоящее время ЭБС ZNANIUM.COM соответствует всем требованиям федеральных государственных образовательных стандартов высшего профессионального образования (ФГОС ВПО) нового поколения.

Учебно-методическая литература для данной дисциплины имеется в наличии в электронно-библиотечной системе Издательства "Лань", доступ к которой предоставлен студентам. ЭБС Издательства "Лань" включает в себя электронные версии книг издательства "Лань" и других ведущих издательств учебной литературы, а также электронные версии периодических изданий по естественным, техническим и гуманитарным наукам. ЭБС Издательства "Лань" обеспечивает доступ к научной, учебной литературе и научным периодическим изданиям по максимальному количеству профильных направлений с соблюдением всех авторских и смежных прав.

- слайды с применением мультимедийной техники;

- раздаточный материал с изображением структуры кристаллов, графиками, схемами приборов, фотографиями

Программа составлена в соответствии с требованиями ФГОС ВПО и учебным планом по направлению 04.04.01 "Химия" и магистерской программе Физико-химические методы исследования в химии .

Автор(ы):

Штырлин В.Г. _____

"__" _____ 201__ г.

Рецензент(ы):

Соломонов Б.Н. _____

"__" _____ 201__ г.