

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



подписано электронно-цифровой подписью

**Программа дисциплины**  
Химия твердого тела БЗ.ДВ.2

Направление подготовки: 020100.62 - Химия

Профиль подготовки: Неорганическая химия

Квалификация выпускника: бакалавр

Форма обучения: очное

Язык обучения: русский

**Автор(ы):**

Штырлин В.Г.

**Рецензент(ы):**

Улахович Н.А.

**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 710714

Казань  
2014

## 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.Shtyrlyn@kpfu.ru

### 1. Цели освоения дисциплины

- 1) Формирование цельного представления о химии твердого тела как части современной интегральной науки о твердом теле, которая включает также физику твердого тела и материаловедение.
- 2) Творческое усвоение фундаментальных концепций химии твердого тела, как устоявшихся, так и современных, которые существенны для формирования мировоззрения специалистов-химиков и восприятия формирующейся методологии исследования сложных конденсированных химических систем.
- 3) Гармонизация теоретического и практического мышления студентов путем сочетания научных концепций описания структуры, свойств и реакционной способности твердых тел с рассмотрением методов их исследования и практического применения новых материалов.
- 4) Развитие навыков решения практических задач в области химии твердого тела и создания современных материалов для ведущих отраслей промышленности - электроники, связи, машиностроения.

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

Данная учебная дисциплина включена в раздел " БЗ.ДВ.2 Профессиональный" основной образовательной программы 020100.62 Химия и относится к дисциплинам по выбору. Осваивается на 4 курсе, 7 семестр.

Данная дисциплина (по выбору) относится к профессиональному разделу дисциплин и тесно связана также с общими математическими и естественно-научными дисциплинами и общепрофессиональными дисциплинами. Освоение этой дисциплины требует предварительной физико-математической подготовки по широкому спектру курсов, читаемых в Химическом институте им. А.М. Бутлерова в необходимом объеме. Основы химии твердого тела существенны для глубокого освоения курсов "Неорганическая химия", "Координационная химия", "Органическая химия". По отношению к этим курсам "Основы химии твердого тела" выступают как последующая, интегральная, междисциплинарная дисциплина.

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

В результате освоения дисциплины формируются следующие компетенции:

Шифр компетенции	Расшифровка приобретаемой компетенции
ПК-1 (профессиональные компетенции)	понимает сущность и социальную значимость профессии, основных перспектив и проблем, определяющих конкретную область деятельности

В результате освоения дисциплины студент:

#### 1. должен знать:

основы строения твердых тел, симметрии кристаллов, методы синтеза твердых веществ, механизмы твердофазных реакций; типы и природу фазовых превращений твердых тел, типы и роль дефектов в твердых телах, взаимосвязи 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 твердых тел.

3. должен владеть:

навыками применения концепций и методов химии твердого тела к анализу синтезируемых в Химическом институте им. А.М. Бутлерова твердофазных материалов и к обсуждению кристаллохимической информации в книжных и журнальных изданиях.

4. должен демонстрировать способность и готовность:

применения концепций и методов химии твердого тела к анализу синтезируемых в Химическом институте им. А.М. Бутлерова твердофазных материалов и к обсуждению кристаллохимической информации в книжных и журнальных изданиях.

#### 4. Структура и содержание дисциплины/ модуля

Общая трудоемкость дисциплины составляет 2 зачетных(ые) единиц(ы) 72 часа(ов).

Форма промежуточного контроля дисциплины зачет в 7 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. Тема 1: Строение твердых тел. Симметрия кристаллов. Химическая связь в твердых телах.	7	1	2	0	0	домашнее задание
2.	Тема 2. Систематика структур неорганических соединений. Силикаты и алюмосиликаты.	7	2	2	0	0	домашнее задание
3.	Тема 3. Несвязывающие взаимодействия в ионных кристаллах. Политипизм. Органические кристаллы.	7	3	2	0	0	домашнее задание
4.	Тема 4. Соединения включения и клатраты.	7	4	2	0	0	домашнее задание

N	Раздел Дисциплины/ Модуля	Семестр	Неделя семестра	Виды и часы аудиторной работы, их трудоемкость (в часах)			Текущие формы контроля
				Лекции	Практические занятия	Лабораторные работы	
5.	Тема 5. Аморфные твердые тела. Квазикристаллы.	7	5	2	0	0	домашнее задание
6.	Тема 6. Квазичастицы в кристаллах: фононы, магноны, экситоны, поляроны, солитоны.	7	6	2	0	0	домашнее задание
7.	Тема 7. Тема 2: Методы исследования кристаллов. Рентгеновская, электронная и нейтронная дифракция. Электронная микроскопия. Рентгеновская адсорбционная спектроскопия (EXAFS и XANES).	7	7	2	0	0	домашнее задание
8.	Тема 8. Электронная спектроскопия. Спектроскопия ЯМР и ЭПР. Адсорбционная, флуоресцентная, ИК- и КР-спектроскопия. Зондовая микроскопия.	7	8	2	0	0	домашнее задание
9.	Тема 9. Тема 3: Методы синтеза твердых веществ. Получение неорганических материалов керамическими, химическими и дуговыми методами, применение высокого давления, настольного плавления и химического осаждения из газовой фазы.	7	9	2	0	0	тестирование

N	Раздел Дисциплины/ Модуля	Семестр	Неделя семестра	Виды и часы аудиторной работы, их трудоемкость (в часах)			Текущие формы контроля
				Лекции	Практические занятия	Лабораторные работы	
10.	Тема 10. Особенности синтеза органических твердых тел. Синтез наноматериалов. Получение аморфных веществ. Общие методы выращивания крупных кристаллов.	7	10	2	0	0	домашнее задание
11.	Тема 11. Тема 4: Фазовые превращения. Термодинамика фазовых переходов. Мягкие моды. Критические явления. Структурные изменения при фазовых превращениях. Основные механизмы фазовых переходов.	7	11	2	0	0	домашнее задание
12.	Тема 12. Несоразмерные фазы. Кооперативный эффект Яна-Теллера. Переходы между спиновыми состояниями. Мезофазы. Пластическое кристаллическое состояние. Жидкие кристаллы. Фазовые переходы в стеклах.	7	12	2	0	0	домашнее задание
13.	Тема 13. Тема 5: Дефекты в твердых телах. Точечные дефекты. Параэлектрические и молекулярные примеси. Центры окраски. Дислокации. Планарные дефекты.	7	13	2	0	0	домашнее задание

N	Раздел Дисциплины/ Модуля	Семестр	Неделя семестра	Виды и часы аудиторной работы, их трудоемкость (в часах)			Текущие формы контроля
				Лекции	Практические занятия	Лабораторные работы	
14.	Тема 14. Взаимодействие дефектов. Упорядочение точечных дефектов и сверхструктуры. Кристаллографический сдвиг. Блочные и бесконечно адаптивные структуры. Прораствание кристаллов.	7	14	2	0	0	домашнее задание
15.	Тема 15. Тема 6: Взаимосвязь между структурой и свойствами кристаллов. Описание электронной структуры твердых тел. Магнитные свойства кристаллов. Электрические свойства твердых тел.	7	15	2	0	0	домашнее задание
16.	Тема 16. Сверхпроводимость. Диэлектрические и оптические свойства кристаллов. Переходы металл-неметалл. Смешанно-валентные соединения. Ферроики. Особенности аморфных тел и жидких кристаллов.	7	16	2	0	0	домашнее задание
17.	Тема 17. Тема 7: Твердофазные реакции. Классификация твердофазных реакций. Механизмы важнейших твердофазных реакций.	7	17	2	0	0	домашнее задание

N	Раздел Дисциплины/ Модуля	Семестр	Неделя семестра	Виды и часы аудиторной работы, их трудоемкость (в часах)			Текущие формы контроля
				Лекции	Практические занятия	Лабораторные работы	
18.	Тема 18. Диффузия в твердых телах. Кинетические модели и уравнения изотермической кинетики. Активное состояние реагентов и его роль в твердофазных процессах. Гетерогенный катализ.	7	18	2	0	0	контрольная работа
	Тема . Итоговая форма контроля	7		0	0	0	зачет
	Итого			36	0	0	

## 4.2 Содержание дисциплины

### Тема 1. Тема 1: Строение твердых тел. Симметрия кристаллов. Химическая связь в твердых телах.

#### **лекционное занятие (2 часа(ов)):**

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.

### Тема 2. Систематика структур неорганических соединений. Силикаты и алюмосиликаты.

#### **лекционное занятие (2 часа(ов)):**

Введение в предмет. Типы связи в твердых телах. Ионные кристаллы. Уравнения Борна-Майера и Борна-Ланде. Постоянная Маделунга и маделунговский потенциал ионов. Ко-валентные кристаллы. Алмазоподобные структуры, соединения типа ANB<sub>3</sub>-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.

### Тема 3. Несвязывающие взаимодействия в ионных кристаллах. Политипизм.

#### **Органические кристаллы.**

#### **лекционное занятие (2 часа(ов)):**



Модель жестких сфер. Кубическая и гексагональная плотнейшие упаковки.

Объемно-центрированная 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 эквации. Структуры соединений типа АВ: структура каменной соли (хлорида натрия), структура хлорида цезия, структура цинковой обманки (сфалерита), структура вюрцита, структура арсенида никеля, структура иодида таллия, структуры  $\alpha$ - и  $\beta$ -оксида свинца, структура сульфида ртути (киновари), структура оксида меди(II), структуры оксидов (сульфидов) палладия(II) и платины(II). Структуры соединений типа АВ<sub>2</sub>: структура флюорита (фторида кальция), антифлюоритная структура, структура рутила (оксида титана(IV)), структуры диоксида кремния ( $\beta$ -кristобалита,  $\beta$ -тридимита,  $\beta$ -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 А<sub>2</sub>В<sub>3</sub>: ионные структуры - структура корунда (оксида алюминия), структура ильменита (титаната железа(II)), структуры А-, В- и С-редкоземельного оксида, структуры оксида висмута(III), ковалентные структуры ? структуры теллурида и сульфида висмута(III).

#### **Тема 4. Соединения включения и клатраты.**

##### **лекционное занятие (2 часа(ов)):**

Структуры соединений типа АВ<sub>3</sub>: структура оксида рения(VI), структура фторида палладия(III), антиструктура ReO<sub>3</sub>, структура тисонита (LnF<sub>3</sub>, AcF<sub>3</sub>). Структуры соединений типа АВХ<sub>3</sub>: перовскиты. Структуры соединений типа А<sub>2</sub>ВХ<sub>4</sub>: K<sub>2</sub>NiF<sub>4</sub>. Структуры соединений типа АВ<sub>2</sub>О<sub>4</sub>: шпинели и ?обращенные? шпинели. Структуры соединений типа А<sub>2</sub>В<sub>2</sub>О<sub>7</sub>: пироксены. 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<sub>3</sub>O<sub>9</sub><sup>6-</sup>, пироксены, амфиболы. Филло-силикаты, глинистые минералы, каолинит, тальк-пирофиллит, тальк, слюды.

#### **Тема 5. Аморфные твердые тела. Квазикристаллы.**

##### **лекционное занятие (2 часа(ов)):**

Трехмерные силикаты и алюмосиликаты: полевые шпаты, ультрамарины, цеолиты, со-далитовая клетка, новые аналоги цеолитов, темплатный синтез микропористых и мезо-пористых твердых тел. Изо- и гетерополиметаллаты, структура Кеггина, додека- и ди-гидрододекавольфраматы, 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 Кагоме); структуры из упаковок стержней или нитей. Возможности метода МО для описания кристаллических структур. Политипизм: политипы ZnS, CdI<sub>2</sub>, PbI<sub>2</sub>, слоистых дихалько-генидов, силикатов, перовскитов.

#### **Тема 6. Квазичастицы в кристаллах: фононы, магноны, экситоны, поляроны, солитоны.**

##### **лекционное занятие (2 часа(ов)):**

Трехмерные силикаты и алюмосиликаты: полевые шпаты, ультрамарины, цеолиты, со-далитовая клетка, новые аналоги цеолитов, темплатный синтез микропористых и мезо-пористых твердых тел. Изо- и гетерополиметаллаты, структура Кеггина, додека- и ди-гидрододекавольфраматы, 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 Кагоме); структуры из упаковок стержней или нитей. Возможности метода МО для описания кристаллических структур. Политипизм: политипы ZnS, CdI<sub>2</sub>, PbI<sub>2</sub>, слоистых дихалько-генидов, силикатов, перовскитов.

**Тема 7. Тема 2: Методы исследования кристаллов. Рентгеновская, электронная и нейтронная дифракция. Электронная микроскопия. Рентгеновская адсорбционная спектроскопия (EXAFS и XANES).**

**лекционное занятие (2 часа(ов)):**

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.

**Тема 8. Электронная спектроскопия. Спектроскопия ЯМР и ЭПР. Адсорбционная, флуоресцентная, ИК- и КР-спектроскопия. Зондовая микроскопия.**

**лекционное занятие (2 часа(ов)):**

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 9. Тема 3: Методы синтеза твердых веществ. Получение неорганических материалов керамическими, химическими и дугowymi методами, применение высокого давления, настельного плавления и химического осаждения из газовой фазы.**

**лекционное занятие (2 часа(ов)):**

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 газовой фазы 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 поли-меризацией; монодиспергирование с рестэкинггом, 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'a. 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 высоко-валентных состояний; в) подавление сегнетоэлектрического смещения катионов; г) изменение предпочтительных позиций катионов; д) снижение поляризации 6s<sup>2</sup>-электронов. Синтезы под высоким давлением веществ с необычными степенями окисления и спиновыми состояниями переходных металлов. Ускорение реакций под давлением.

### **Тема 10. Особенности синтеза органических твердых тел. Синтез наноматериалов. Получение аморфных веществ. Общие методы выращивания крупных кристаллов.**

#### **лекционное занятие (2 часа(ов)):**

Получение неорганических материалов дугowymi методами: однодуговой метод, трех-дуговой 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 электролитов. 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 Бриджме-на-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 11. Тема 4: Фазовые превращения. Термодинамика фазовых переходов. Мягкие моды. Критические явления. Структурные изменения при фазовых превращениях. Основные механизмы фазовых переходов.**

### **лекционное занятие (2 часа(ов)):**

Определение понятия ?фазовый переход?. Термодинамика фазовых переходов: фазо-вые переходы первого и второго рода. Теория фазовых переходов Ландау, параметр порядка, изменение симметрии при фазовых переходах. Мягкие моды и роль флуктуа-ций при фазовых переходах. Спектры рассеяния нейтронов и света вблизи фазовых пе-реходов (центральные пики). Критические явления и критические индексы. Классифи-кация фазовых переходов в терминах размерности системы и параметра порядка. Структурные изменения при фазовых превращениях. Классификация фазовых перехо-дов по Бургеру: а) переходы, затрагивающие первую координационную сферу ? рекон-структивные (медленные) и дилатационные (быстрые); б) переходы, затрагивающие вторую и последующие координационные сферы ? реконструктивные (медленные) и диспласивные (быстрые). Ферро- и антиферродисторсионные переходы. Основные ме-ханизмы фазовых переходов: а) переходы зародышеобразования и роста; б) переходы порядок-беспорядок; в) мартенситные переходы. Спинодальное и эвтектоидное разло-жение твердых тел. Особенности фазовых переходов в органических твердых телах, переходы в пара-дихлорбензоле и малоновой кислоте.

## **Тема 12. Несоразмерные фазы. Кооперативный эффект Яна-Теллера. Переходы между спиновыми состояниями. Мезофазы. Пластическое кристаллическое состояние. Жидкие кристаллы. Фазовые переходы в стеклах.**

### **лекционное занятие (2 часа(ов)):**

Несоразмерные фазы. Способы формирования несоразмерности фаз: а) составная несо-размерность; б) диспласивная несоразмерность; в) самоупорядочение дефектов. Обра-зование 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. Кооператив-ный эффект Яна-Теллера в РЗЭ-цирконах, шпинелях и перовскитах. Переходы между спиновыми состояниями в соединениях железа(II, III) и кобальта(III), влияние на тем-пературу перехода давления и допирования. Мезофазы. Пластическое кристаллическое состояние. Жидкие кристаллы: нематические, холестерические и смектические фазы. Особенности смектических фаз. Параметр порядка в жидкокристаллических фазах. Эн-тальпия перехода в жидкокристаллическое состояние. Квазижидкие кристаллы. Фазо-вые переходы в стеклах. Температура стеклования ( $T_g$ ) и температура термодинамиче-ского перехода в стекла ( $T_0$ ). Парадокс Козмана (Kauzman?а) и его решение. Конфигу-рационная энтропия в стеклах. Стеклокристаллы, дипольные стекла, замороженное жидкокристаллическое состояние. Практическое применение фазовых переходов.

## **Тема 13. Тема 5: Дефекты в твердых телах. Точечные дефекты. Параэлектрические и молекулярные примеси. Центры окраски. Дислокации. Планарные дефекты.**

### **лекционное занятие (2 часа(ов)):**

Четыре типа дефектов в твердых телах. Нестехиометрические соединения и твердые рас-творы как их модели. Точечные дефекты: пары по Шоттки, дефекты по Френкелю, алио-валентные примеси, ? и их роль в электропроводности. Оценки энергий образования пар по Шоттки и ионной миграции. Равновесие точечных дефектов и квазихимические реак-ции в применении к оксидам и галогенидам металлов. Параэлектрические и молекуляр-ные 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 дислока-ции Франка и Шокли. Роль дислокаций в химических реакциях. Планарные дефекты: ко-герентные, некогерентные и полукогерентные границы раздела. Дефекты упаковки ГЦК или ГПУ, границы двойников, коинсидентные, антифазные и доменные границы.

## **Тема 14. Взаимодействие дефектов. Упорядочение точечных дефектов и сверхструктуры. Кристаллографический сдвиг. Блочные и бесконечно адаптивные структуры. Прораствание кристаллов.**

### **лекционное 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  $\text{ReO}_3$  и  $\text{TiO}_2$ . Блочные структуры. Блочные структуры оксидов ниобия. Бесконечно адаптивные структуры с плоскостями и без плоскостей кристаллографического сдвига. Прорастание кристаллов: периодическое и непериодическое прорастание. Типы дефектов в перовскитных оксидах  $\text{ABO}_3$ : вакансии в позициях А, аниондефицитная и анионизбыточная нестехиометричность.

**Тема 15. Тема 6: Взаимосвязь между структурой и свойствами кристаллов. Описание электронной структуры твердых тел. Магнитные свойства кристаллов. Электрические свойства твердых тел.**

**лекционное занятие (2 часа(ов)):**

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-Флекковский 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, микромагнетизм 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 Ха-вена. 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.

**Тема 16. Сверхпроводимость. Диэлектрические и оптические свойства кристаллов. Переходы металл-неметалл. Смешанно-валентные соединения. Ферроики. Особенности аморфных тел и жидких кристаллов.**

**лекционное 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 (межзональные 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 ( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ). 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 Покелса и Керра. Особенности жидких кристаллов, анизотропия показателя преломления, диэлектрической константы и ориентационной упругости.

### **Тема 17. Тема 7: Твердофазные реакции. Классификация твердофазных реакций. Механизмы важнейших твердофазных реакций.**

#### **лекционное занятие (2 часа(ов)):**

Типы твердофазных реакций. Лимитирующие стадии твердофазных реакций, эффект Хед-вала. 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.

### **Тема 18. Диффузия в твердых телах. Кинетические модели и уравнения изотермической кинетики. Активное состояние реагентов и его роль в твердофазных процессах. Гетерогенный катализ.**

#### **лекционное 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  $\text{H}_2$ , 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  $\text{H}^+/\text{ZSM-5}$ .

## 4.3 Структура и содержание самостоятельной работы дисциплины (модуля)

№	Раздел Дисциплины	Семестр	Неделя семестра	Виды самостоятельной работы студентов	Трудоемкость (в часах)	Формы контроля самостоятельной работы
1.	Тема 1. Тема 1: Строение твердых тел. Симметрия кристаллов. Химическая связь в твердых телах.	7	1	подготовка домашнего задания	2	домашнее задание
2.	Тема 2. Систематика структур неорганических соединений. Силикаты и алюмосиликаты.	7	2	подготовка домашнего задания	2	домашнее задание
3.	Тема 3. Несвязывающие взаимодействия в ионных кристаллах. Политипизм. Органические кристаллы.	7	3	подготовка домашнего задания	2	домашнее задание
4.	Тема 4. Соединения включения и клатраты.	7	4	подготовка домашнего задания	2	домашнее задание
5.	Тема 5. Аморфные твердые тела. Квазикристаллы.	7	5	подготовка домашнего задания	2	домашнее задание
6.	Тема 6. Квазичастицы в кристаллах: фононы, магноны, экситоны, поляроны, солитоны.	7	6	подготовка домашнего задания	2	домашнее задание
7.	Тема 7. Тема 2: Методы исследования кристаллов. Рентгеновская, электронная и нейтронная дифракция. Электронная микроскопия. Рентгеновская адсорбционная спектроскопия (EXAFS и XANES).	7	7	подготовка домашнего задания	2	домашнее задание
8.	Тема 8. Электронная спектроскопия. Спектроскопия ЯМР и ЭПР. Адсорбционная, флуоресцентная, ИК- и КР-спектроскопия. Зондовая микроскопия.	7	8	подготовка домашнего задания	2	домашнее задание

N	Раздел Дисциплины	Семестр	Неделя семестра	Виды самостоятельной работы студентов	Трудоемкость (в часах)	Формы контроля самостоятельной работы
9.	Тема 9. Тема 3: Методы синтеза твердых веществ. Получение неорганических материалов керамическими, химическими и дугowymi методами, применение высокого давления, настыльного плавления и химического осаждения из газовой фазы.	7	9	подготовка к тестированию	2	тестирование
10.	Тема 10. Особенности синтеза органических твердых тел. Синтез наноматериалов. Получение аморфных веществ. Общие методы выращивания крупных кристаллов.	7	10	подготовка домашнего задания	2	домашнее задание
11.	Тема 11. Тема 4: Фазовые превращения. Термодинамика фазовых переходов. Мягкие моды. Критические явления. Структурные изменения при фазовых превращениях. Основные механизмы фазовых переходов.	7	11	подготовка домашнего задания	2	домашнее задание
12.	Тема 12. Несоразмерные фазы. Кооперативный эффект Яна-Теллера. Переходы между спиновыми состояниями. Мезофазы. Пластическое кристаллическое состояние. Жидкие кристаллы. Фазовые переходы в стеклах.	7	12	подготовка домашнего задания	2	домашнее задание



N	Раздел Дисциплины	Семестр	Неделя семестра	Виды самостоятельной работы студентов	Трудоемкость (в часах)	Формы контроля самостоятельной работы
13.	Тема 13. Тема 5: Дефекты в твердых телах. Точечные дефекты. Параэлектрические и молекулярные примеси. Центры окраски. Дислокации. Планарные дефекты.	7	13	подготовка домашнего задания	2	домашнее задание
14.	Тема 14. Взаимодействие дефектов. Упорядочение точечных дефектов и сверхструктуры. Кристаллографический сдвиг. Блочные и бесконечно адаптивные структуры. Прорастание кристаллов.	7	14	подготовка домашнего задания	2	домашнее задание
15.	Тема 15. Тема 6: Взаимосвязь между структурой и свойствами кристаллов. Описание электронной структуры твердых тел. Магнитные свойства кристаллов. Электрические свойства твердых тел.	7	15	подготовка домашнего задания	2	домашнее задание
16.	Тема 16. Сверхпроводимость. Диэлектрические и оптические свойства кристаллов. Переходы металл-неметалл. Смешанно-валентные соединения. Ферроики. Особенности аморфных тел и жидких кристаллов.	7	16	подготовка домашнего задания	2	домашнее задание

N	Раздел Дисциплины	Семестр	Неделя семестра	Виды самостоятельной работы студентов	Трудоемкость (в часах)	Формы контроля самостоятельной работы
17.	Тема 17. Тема 7: Твердофазные реакции. Классификация твердофазных реакций. Механизмы важнейших твердофазных реакций.	7	17	подготовка домашнего задания	2	домашнее задание
18.	Тема 18. Диффузия в твердых телах. Кинетические модели и уравнения изотермической кинетики. Активное состояние реагентов и его роль в твердофазных процессах. Гетерогенный катализ.	7	18	подготовка к контрольной работе	2	контрольная работа
	Итого				36	

### 5. Образовательные технологии, включая интерактивные формы обучения

Каждая лекция сопровождается демонстрацией иллюстративных материалов с использованием проекционной техники и обязательными записями на доске. Некоторая часть лекционного курса проводится в режиме диалога учитель-ученик. После завершения каждой лекции студенты получают домашние задания и все иллюстрации прошедшей лекции в электронной форме, а также наиболее важные материалы курса в печатном виде. Ввиду ограниченности аудиторных занятий и большого объема самостоятельной работы студентам предоставляется возможность консультироваться с лектором в назначенное внеаудиторное время.

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

#### Тема 1. Тема 1: Строение твердых тел. Симметрия кристаллов. Химическая связь в твердых телах.

домашнее задание , 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.

#### Тема 2. Систематика структур неорганических соединений. Силикаты и алюмосиликаты.

домашнее задание , примерные вопросы:

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 Леннард-Джонса и парные атом-атомные потенциалы Китайгородского. Охарактеризовать значение водородной связи в живой природе. Описать базовые структуры соединений  $A_2B_3$ ,  $AB_3$ ,  $ABX_3$ ,  $A_2BX_4$ ,  $AB_2O_4$  (шпинели и ?обращенные? шпинели),  $A_2B_2O_7$  (пироклоры), 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  $Si_3O_9^{6-}$ , пироксены, амфиболы, филлосиликаты, глинистые минералы, слюды.

### **Тема 3. Несвязывающие взаимодействия в ионных кристаллах. Политипизм. Органические кристаллы.**

домашнее задание , примерные вопросы:

Рассмотреть трехмерные силикаты и алюмосиликаты, включая полевые шпаты, ультра-марины, 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  $ZnS$ ,  $CdI_2$ ,  $PbI_2$ , 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.

### **Тема 4. Соединения включения и клатраты.**

домашнее задание , примерные вопросы:

Описать комплексы с переносом заряда, соединения включения и клатраты.

### **Тема 5. Аморфные твердые тела. Квазикристаллы.**

домашнее задание , примерные вопросы:

Рассмотреть особенности аморфных твердых тел и описать их структуры в моделях непрерывной беспорядочной сетки (ковалентные стекла), беспорядочной упаковки жестких сфер (металлические стекла), беспорядочной спирали (полимерные стекла).

### **Тема 6. Квазичастицы в кристаллах: фононы, магноны, экситоны, поляроны, солитоны.**

домашнее задание , примерные вопросы:

Рассмотреть понятие квазикристаллов и способы их упаковки. Охарактеризовать квазичастицы в кристаллах: фононы, магноны, экситоны, поляроны, солитоны.

### **Тема 7. Методы исследования кристаллов. Рентгеновская, электронная и нейтронная дифракция. Электронная микроскопия. Рентгеновская адсорбционная спектроскопия (EXAFS и XANES).**

домашнее задание , 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.

## **Тема 8. Электронная спектроскопия. Спектроскопия ЯМР и ЭПР. Адсорбционная, флуоресцентная, ИК- и КР-спектроскопия. Зондовая микроскопия.**

домашнее задание , примерные вопросы:

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 ад-сорбционной 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 9. Тема 3: Методы синтеза твердых веществ. Получение неорганических материалов керамическими, химическими и дугowymi методами, применение высокого давления, настельного плавления и химического осаждения из газовой фазы.**

тестирование , примерные вопросы:

Примеры вопросов из билетов к тестированию: 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 высокоэнтальпийных 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 рестэкинг, 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, настельное плавление. Рассмотреть метод химического осаждения из газовой фазы (CVD) и его

## **Тема 10. Особенности синтеза органических твердых тел. Синтез наноматериалов. Получение аморфных веществ. Общие методы выращивания крупных кристаллов.**

домашнее задание , примерные вопросы:

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 электронидов. 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 11. Тема 4: Фазовые превращения. Термодинамика фазовых переходов. Мягкие моды. Критические явления. Структурные изменения при фазовых превращениях. Основные механизмы фазовых переходов.**

домашнее задание , 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 классификацию 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 заро-дышеобразования и роста; б) переходы порядок-беспорядок; в) мартенситные переходы. Рассмотреть спиновое и эвтектоидное разложение твердых тел. Привести примеры, иллюстрирующие особенности фазовых переходов в органических твердых телах.

### **Тема 12. Несоразмерные фазы. Кооперативный эффект Яна-Теллера. Переходы между спиновыми состояниями. Мезофазы. Пластическое кристаллическое состояние. Жидкие кристаллы. Фазовые переходы в стеклах.**

домашнее задание , примерные вопросы:

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'a) и предложить его решение. Рассмотреть конфигурационную энтропию в стеклах. Описать стеклокристаллы, дипольные стекла, замороженное жидкокристаллическое состояние. Привести примеры практического применения фазовых переходов.

### **Тема 13. Тема 5: Дефекты в твердых телах. Точечные дефекты. Параэлектрические и молекулярные примеси. Центры окраски. Дислокации. Планарные дефекты.**

домашнее задание , 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<sup>+</sup>, F<sup>-</sup>, F<sup>3-</sup>, R- и VK-центры. Дать определение дислокациям - краевым и винтовым. Определить вектор и контур Бюргерса. 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, коинсидентные, антифазные и доменные границы.

### **Тема 14. Взаимодействие дефектов. Упорядочение точечных дефектов и сверхструктуры. Кристаллографический сдвиг. Блочные и бесконечно адаптивные структуры. Прораствание кристаллов.**

домашнее задание , примерные вопросы:

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  $\text{ReO}_3$  и  $\text{TiO}_2$ . Описать блочные структуры на примере оксидов ниобия. Рассмотреть бесконечно адаптивные структуры с плоскостями и без плоскостей кристаллографического сдвига. Описать прорастание кристаллов: периодическое и непериодическое прорастание. Охарактеризовать типы дефектов в перовскитных оксидах  $\text{ABO}_3$ .

**Тема 15. Тема 6: Взаимосвязь между структурой и свойствами кристаллов. Описание электронной структуры твердых тел. Магнитные свойства кристаллов. Электрические свойства твердых тел.**

домашнее задание , 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 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, миктомагнетизма 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).

**Тема 16. Сверхпроводимость. Диэлектрические и оптические свойства кристаллов. Переходы металл-неметалл. Смешанно-валентные соединения. Ферроики. Особенности аморфных тел и жидких кристаллов.**

домашнее задание , примерные вопросы:

Рассмотреть высокотемпературные оксидные сверхпроводники: структурные особенности купратных сверхпроводников и механизм сверхпроводимости в купратах. Рассмотреть диэлектрические свойства твердых тел. Записать уравнения для поляризации среды, уравнение Клаузиуса-Моссотти, комплексной диэлектрической проницаемости, статической и оптической диэлектрических констант, закона Кюри-Вейса. Описать взаимосвязь между константой распространения электромагнитной волны, ди-электрической проницаемостью среды и действительной и мнимой частью показателя преломления. Охарактеризовать оптические свойства твердых тел: поглощение слабо-связанных электронов, поглощение сильносвязанных электронов, переходы от донорных и акцепторных примесей в полупроводниках, полосы поглощения от экситонов, рекомбинацию пар электрон-дырка с порождением фонона и люминесценцией. Описать неупругое рассеяние излучения в твердых телах, эффект Рамана. Рассмотреть лазерное излучение, рубиновый лазер и лазеры на полупроводниковых диодах. Рассмотреть нелинейные зависимости поляризации от электрического поля в лазерных лучах, генерацию вторых гармоник. Рассмотреть классификацию переходов 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. Дать понятие андерсоновской локализации. Рассмотреть механизм проводимости со скачками переменной длины (VRH). Привести критерии перехода металл-неметалл по Хаббарду, Мотту и Герцфельду. Рассмотреть смешанно-валентные соединения и три их класса в зависимости от коэффициента валентной делокализации. Привести формулу соли Крейтца-Таубе. Рассмотреть низкоразмерные твердые тела: цепочечные и слоистые соединения, красную соль Вольфрама. Дать определение ферроиков, включая ферроэлектрики (сегнетоэлектрики), ферромагнетики, ферроэластики (сегнетоэластики). Указать отличия первичных и вторичных ферроиков, дать выражение свободной энергии для ферроиков. Определить собственные и несобственные ферроики. Рассмотреть ферроэлектрики, пьезоэлектрики, пироэлектрики, антиферроэлектрики, фазовые переходы в титанате бария. Рассмотреть электрооптические материалы, эффекты Покелса и Керра. Охарактеризовать особенности аморфных тел и жидких кристаллов.

### **Тема 17. Тема 7: Твердофазные реакции. Классификация твердофазных реакций. Механизмы важнейших твердофазных реакций.**

домашнее задание , 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.

### **Тема 18. Диффузия в твердых телах. Кинетические модели и уравнения изотермической кинетики. Активное состояние реагентов и его роль в твердофазных процессах. Гетерогенный катализ.**

контрольная работа , примерные вопросы:

Примеры билетов к контрольной работе даны в разделе Прочее.

### **Тема . Итоговая форма контроля**

Примерные вопросы к зачету:

ПРИМЕРЫ БИЛЕТОВ к контрольной работе

#### 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. Объемцентрированная 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.

ПРИМЕРЫ БИЛЕТОВ к зачету

Билет ♦ 1

1. Симметрия кристаллов.
2. Реакции твердое-газ, твердое-твердое и твердое-жидкость.
3. Типы структур неорганических соединений состава АВ.

---

Билет ♦ 2

1. Химическая связь в твердых телах.
2. Реакции органических твердых веществ.
3. Структурные типы неорганических соединений состава  $A_2B_3$  и  $AB_3$ .

---

Билет ♦ 3

1. Рентгеновская, электронная и нейтронная дифракция в исследовании твердых тел.
  2. Переходы металл-неметалл между делокализованными состояниями, моттовские и андерсоновские переходы.
  3. Типы структур неорганических соединений состава  $AB_2$ .
- 

**7.1. Основная литература:**

1. Кнотько А.В. Химия твердого тела / А.В. Кнотько, И.А. Пресняков, Ю.Д. Третьяков. - М.: Изд. центр "Академия", 2006. - 304 с.
2. Гусев А.И. Нестехиометрия, беспорядок, ближний и дальний порядок в твердом теле. [Электронный ресурс]. - М.: Физматлит, 2007. - 856 с.

Режим доступа: [http://e.lanbook.com/books/element.php?pl1\\_id=2681](http://e.lanbook.com/books/element.php?pl1_id=2681)

3. Гельфман М.И., Юстратов В.П. Неорганическая химия. [Электронный ресурс] - 2-е изд. - Санкт-Петербург: Лань, 2009. - 528 с.

Режим доступа: [http://e.lanbook.com/books/element.php?pl1\\_cid=25&pl1\\_id=4032](http://e.lanbook.com/books/element.php?pl1_cid=25&pl1_id=4032)

## 7.2. Дополнительная литература:

1. Общая и неорганическая химия: учебное пособие для самостоятельной работы студентов / Казан. федер. ун-т; [науч. ред.: д.х.н., проф. Ф. В. Девятов, д.х.н., проф. Н. А. Улахович].?Казань: [Казанский университет], 2011.?.; 21. Ч. 1: Общая химия / [сост.: Р. Р. Амиров и др.].?2011.?.142 с.
2. Общая и неорганическая химия: учебное пособие для самостоятельной работы студентов / Казан. федер. ун-т; [науч. ред.: д.х.н., проф. Ф. В. Девятов, д.х.н., проф. Н. А. Улахович].?Казань: [Казанский университет], 2011.?.; 21. Ч. 2: Химия элементов / [сост.: Г. А. Боос и др.].?2011.?.140 с.

## 7.3. Интернет-ресурсы:

1. Сайт Книги по химии - Химия твердого тела - <http://chemistry-chemists.com/Uchebniki/Chemistry-books-Solid-state.html>
2. Сайт Химик. Химия твердого тела - <http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2/4998.html>
3. Сайт ?Твердофазные реакции? - [http://pcrnasm.narod.ru/solid-phase\\_reactions.pdf](http://pcrnasm.narod.ru/solid-phase_reactions.pdf)
4. Сайт ?Постнаука. Химия твердого тела? - <http://postnauka.ru/themes/himiya-tverdogo-tela>
5. Сайт Твердофазные реакции - <http://dic.academic.ru/dic.nsf/es/89815/ТВЕРДОФАЗНЫЕ>

## 8. Материально-техническое обеспечение дисциплины(модуля)

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

Мультимедийная аудитория, вместимостью более 60 человек. Мультимедийная аудитория состоит из интегрированных инженерных систем с единой системой управления, оснащенная современными средствами воспроизведения и визуализации любой видео и аудио информации, получения и передачи электронных документов. Типовая комплектация мультимедийной аудитории состоит из: мультимедийного проектора, автоматизированного проекционного экрана, акустической системы, а также интерактивной трибуны преподавателя, включающей тач-скрин монитор с диагональю не менее 22 дюймов, персональный компьютер (с техническими характеристиками не ниже Intel Core i3-2100, DDR3 4096Mb, 500Gb), конференц-микрофон, беспроводной микрофон, блок управления оборудованием, интерфейсы подключения: USB, audio, HDMI. Интерактивная трибуна преподавателя является ключевым элементом управления, объединяющим все устройства в единую систему, и служит полноценным рабочим местом преподавателя. Преподаватель имеет возможность легко управлять всей системой, не отходя от трибуны, что позволяет проводить лекции, практические занятия, презентации, вебинары, конференции и другие виды аудиторной нагрузки обучающихся в удобной и доступной для них форме с применением современных интерактивных средств обучения, в том числе с использованием в процессе обучения всех корпоративных ресурсов. Мультимедийная аудитория также оснащена широкополосным доступом в сеть интернет. Компьютерное оборудование имеет соответствующее лицензионное программное обеспечение.

Дисциплина обеспечена компьютерами, проекционной техникой, сканером, принтером, печатными изданиями и электронными копиями основных учебников, а также базами данных и Интернет-ресурсами.

Программа составлена в соответствии с требованиями ФГОС ВПО и учебным планом по направлению 020100.62 "Химия" и профилю подготовки Неорганическая химия .

Автор(ы):

Штырлин В.Г. \_\_\_\_\_

"\_\_" \_\_\_\_\_ 201\_\_ г.

Рецензент(ы):

Улахович Н.А. \_\_\_\_\_

"\_\_" \_\_\_\_\_ 201\_\_ г.