

**Программа курса «Химия твердого тела» для поступающих в аспирантуру  
химического факультета МГУ имени М.В.Ломоносова**

Часть 1. Кристаллическое и электронное строение твердых тел

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

Плотнейшие упаковки и типы пустот. Основные структурные типы, построенные на основе плотнейших упаковок и их взаимосвязь. Структурные типы соединений со стехиометрией AX: NaCl, NiAs, ZnS, CsCl. Описание структур типа корунда, рутила, флюорита, ReO<sub>3</sub> и их производных (семейство голландитов, пироклор, неорганические бронзы.)

Структуры сложных оксидов со стехиометрией AB<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (шпинель и оливин) и ABO<sub>3</sub> (перовскит и ильменит). Факторы, определяющие структуру шпинелей и перовскитов. Особенности строения силикатов.

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

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

Зонная структура кристаллов. Образование зон в результате перекрывания орбиталей. Уровень Ферми. Химический потенциал. Заселенность зон, ее влияние на электрофизические свойства кристаллов. Валентная зона, запрещенная зона, зона проводимости. Металлы и диэлектрики. Собственные и примесные полупроводники.

Электронная и дырочная проводимость. Общие представления о методах расчета зонной структуры кристаллов. Границы применимости зонной модели.

## Часть 2. Фазовые диаграммы, фазовые переходы

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

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

## Часть 3. Методы синтеза твердых тел

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

Гидротермальный синтез. Синтез с использованием сверхкритических растворителей.

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

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

#### Часть 4. Методы изучения состава и структуры твердых тел.

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

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

Электрон-электронные взаимодействия. Оже-электронная спектроскопия. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия. Анализ состава поверхности твердых тел. Спектральные методы: колебательная спектроскопия, ИК- и КР- спектры; спектроскопия видимого излучения и УФ-спектроскопия. Спектроскопия ядерного магнитного резонанса (ЯМР), масс-спектрометрические методы.

Термический анализ.

#### Часть 5. Функциональные материалы

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

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

Магнитные свойства твердых тел и магнитные материалы. Фундаментальные и функциональные параметры. Структурная чувствительность магнитных свойств. Классификация магнитных материалов, основные структуры и свойства (металлы и

сплавы, оксиды переходных металлов, магнитная керамика: шпинели, гранаты, перовскиты, гексаферриты). Применения.

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

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

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

## **Литература**

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