

**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, ReO₃ и их производных (семейство голландитов, пироклор, неорганические бронзы.)

Структуры сложных оксидов со стехиометрией AB₂O₄ (шпинель и оливин) и ABO₃ (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.