Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова»
Факультет наук о материалах

УТВЕРЖДАЮ

И.о. декана факультета наук о материалах,
акад. РАН, профессор

/ Солнцев К.А. /

«28» апреля 2022 г.

ПРОГРАММА-МИНИМУМ

кандидатского экзамена по специальности

1.4.15 Химия твердого тела

Шифр и наименование укрупненной группы научных специальностей:

1.4. Химические науки

Наименование отраслей науки, по которым присуждаются ученые степени: химические науки

Рабочая программа рассмотрена и одобрена
Учебно-методической комиссией факультета
(протокол № 01 от 16 марта 2022 г.)

Москва 2022

I. Описание программы:

Настоящая программа охватывает основополагающие разделы химии твердого тела, основы кристаллического и электронного строения твердых веществ, их реакционную способность, методы синтеза и исследования.

II. Основные разделы и вопросы к экзамену:

1. Общие положения

Специфика химии твердого состояния как раздела химической науки. Общие отличия строения и свойств твердых веществ от газов и жидкостей. Классификация твердых веществ. Кристаллические твердые тела. Монокристаллическое, поликристаллическое и нанокристаллическое состояния твердых веществ. Однофазные и гетерофазные кристаллические тела. Аморфные твердые вещества. Стекла. Некристаллические наночастицы. Микро и мезопористые твердые тела. Жидкие кристаллы. Значение химии твердого состояния для материаловедения и химической технологии.

2. Строение твердых веществ

Строение кристаллических твердых веществ. Понятие о симметрии кристаллической решетки. Кристаллографические пространственные группы симметрии. Типы элементарных ячеек, решетки Бравэ. Молекулярные кристаллы. Кристаллы с ионными и ковалентными решетками. Правила Полинга. Металлы и сплавы. Интерметаллические соединения. Кристаллы с участием водородных и ван-дер-ваальсовых связей. Супрамолекулярные образования. Размеры атомов или ионов. Координационные числа.

Способы организации структур. Структуры с гексагональной и кубической плотнейшими упаковками. Тетрагональная упаковка. Дефекты упаковок, политипизм. Полиэдрическое описание кристаллических структур. Изоморфизм.

Некоторые наиболее важные структурные типы. Структуры каменной соли (NaCl) и хлорида цезия (CsCl), сфалерита и вюрцита (ZnS), флюорита (CaF_2) и антифлюорита (Na_2O). Структурные типы арсенида никеля (NiAs), иодида кадмия (CdI_2) и рутила (TiO_2). Структурные типы перовскита ($CaTiO_3$) и шпинели ($MgAl_2O_4$). Соединения со слоистой структурой. Общие сведения о структурах

силикатов и алюмосиликатов. Соединения внедрения и клатраты. Органические кристаллические структуры.

Твердые растворы замещения, внедрения и вычитания. Изовалентное и гетеровалентное замещение. Нестехиометричные соединения.

Структура аморфных твердых тел. Функция радиального распределения. Нерегулярные плотнейшие упаковки. Описание аморфных структур в полиэдрах. Кластерная модель. Стеклообразное состояние вещества. Факторы, влияющие на стеклообразование.

Кинетическая природа стеклообразования. Ближний порядок. Структурные единицы. Топология сочленения структурных единиц на примере кварцевого стекла.

Структура квазикристаллов. Несоразмерные структуры. Структура жидких кристаллов.

3. Химическая связь и электронное строение твердых веществ

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 термохимические расчеты.

Основы теорий кристаллического поля и поля лигандов применительно к твердым телам. Влияние d-электронов. Энергия стабилизации кристаллическим полем и катионное распределение. Эффект Яна-Теллера. Сравнение тетраэдрического и октаэдрического окружений. Эффект неподеленных электронных пар.

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.

Цепочечные структуры и одномерная проводимость. Двумерные проводники и интеркаляты. Пайерлсовское искажение.

Слабые невалентные взаимодействия в твердых супрамолекулярных образованиях. Наноструктуры, объемные кластеры.

4. Реальная структура кристаллов

Совершенные и несовершенные кристаллы. Типы дефектов. Электронные дефекты. Собственные точечные дефекты.

Термодинамические причины образования точечных дефектов. Дефектообразование и нестехиометрия кристаллов. Дефекты по Шоттки и Френкелю. Примесные точечные дефекты. Нейтральные и заряженные точечные дефекты. Квазихимическая модель описания равновесия точечных дефектов. Взаимодействие точечных дефектов. Ассоциаты дефектов. Центры окраски. Взаимосвязь концентрации примесей и собственных точечных дефектов. Влияние точечных дефектов на свойства неорганических веществ. Методы создания неравновесных концентраций точечных дефектов: закалка, механическое и радиационное воздействие.

Подвижность точечных дефектов. Диффузия и самодиффузия в твердых телах. Основные механизмы самодиффузии. Коэффициент диффузии, энергия активации диффузии. Диффузия, обусловленная градиентом концентраций, законы Фика. Диффузия точечных дефектов в электрическом поле. Уравнение Нернста-Эйнштейна. Методы исследования диффузии. Ионная проводимость. Подвижность, числа переноса. Температурная зависимость ионной проводимости. Собственная и примесная проводимость. Суперионные проводники (твердые электролиты).

Твердые тела со структурной разупорядоченностью. Протяженные дефекты. Структуры кристаллографического сдвига. Дефекты упаковки. Границы блоков и антифазные домены (границы). Гетерогенные включения. Нейтральные и заряженные протяженные дефекты. Дислокации в кристаллах, основные виды. Причины возникновения дислокаций. Движение дислокаций. Влияние дислокаций на свойства кристаллов. Экспериментальные методы исследования дислокаций.

Поверхность как дефект строения твердого тела. Поверхностная энергия кристалла. Искажение структуры и электронного строения в приповерхностных слоях. Роль поверхности в химических реакциях твердых тел. Роль соотношения объем-поверхность в свойствах твердых тел. Общие особенности химии твердых наноразмерных частиц. Экспериментальные методы изучения поверхности.

5. Фазовые переходы в твердых веществах

Термодинамическая классификация фазовых переходов. Стабильные и метастабильные фазы. Представление фазовых переходов на диаграммах состояния. Структурные изменения при фазовых переходах. Изменения структуры с ростом температуры и давления. Мартенситные превращения. Механизмы фазовых переходов.

Кинетика фазовых переходов. Скорость зародышеобразования. Общая скорость превращения, уравнение Аврами. Факторы, влияющие на кинетику фазовых переходов. Мартенситные превращения. Переходы типа порядок-беспорядок.

Несоразмерные фазы. Жидкокристаллическое состояние. Некристаллическое состояние и фазовые переходы в стеклах.

6. Химические реакции твердых веществ

Термодинамические оценки возможности прохождения химических реакций с участием твердых тел. Общие закономерности скорости гетерогенных химических процессов с участием твердых тел. Элементарные кинетические стадии процессов. Роль массопереноса. Процессы, лимитируемые диффузионными и кинетическими стадиями. Роль зародышеобразования в процессах, сопровождающихся образованием твердых продуктов. Термодинамика формирования новой фазы. Критическое пересыщение, критический размер зародыша. Кинетика образования и роста зародышей.

Классификация химических гетерогенных процессов с участием твердых фаз. Термическое разложение твердых фаз с образованием продуктов в различных фазовых состояниях. Распад твердых растворов по спинодальному механизму и механизму роста зародышей. Реакции твердая фаза - твердая фаза, твердая фаза - газ, твердая фаза - жидкость. Примеры. Кинетические особенности процессов в каждом случае.

Основные факторы, влияющие на реакционную способность твердых тел. Роль примесей и дефектов. Химические реакции на поверхности. Методы управления развитием процессов с участием твердых тел. Нетермические способы повышения реакционной способности твердых тел: фотохимические, радиационно-химические, механические и др.

7. Методы синтеза твердых веществ

Термодинамические основы синтеза твердых веществ. P-T-x фазовые диаграммы двухкомпонентных систем как геометрическое представление термодинамических данных. Правило фаз Гиббса. Работа с проекциями и сечениями P-T-x диаграмм. Основные типы конденсированных фазовых диаграмм двухкомпонентных систем: с простой эвтектикой, с образованием конгруэнтно и инконгруэнтно плавящихся промежуточных соединений, с расслаиванием в жидкой фазе, с неограниченными и ограниченными твердыми растворами, с полиморфизмом компонентов и соединений. Конденсированные диаграммы трехкомпонентных систем. Фазовые равновесия в

субсолидусной области. Использование фазовых диаграмм для выбора условий синтеза.

Синтез путем твердофазных реакций. Основные термодинамические и кинетические закономерности. Экспериментальное осуществление, роль температуры. Методы интенсификации твердофазных процессов: диспергирование исходных веществ, методы химической гомогенизации. Совместное соосаждение компонентов из растворов. Криохимический синтез и распылительная сушка. Кристаллизация из гелей. Золь-гель-процесс. Механохимическое стимулирование твердофазных процессов. Основные закономерности и возможности механохимических процессов. Саморазвивающийся высокотемпературный синтез. Твердофазный синтез при высоких давлениях.

Кристаллизация из растворов и расплавов. Использование фазовых диаграмм. Кривые растворимости. Основные кинетические закономерности. Особенности зародышеобразования. Возможность образования метастабильных фаз. Политермические и изотермические процессы синтеза. Экспериментальное оформление. Методы электрохимического синтеза.

Кристаллизация из паровой фазы. Основные термодинамические и кинетические закономерности. Процессы сублимации-конденсации. Управление составом внутри области гомогенности отжигом в паре компонентов. Синтез и очистка веществ с помощью химических транспортных реакций в паровой фазе. Теоретические основы, основные закономерности и возможности.

Гидротермальные методы синтеза твердых веществ. Применение различных физических (ультразвукового, микроволнового и др.) воздействий при синтезе твердофазных веществ.

Выращивание монокристаллов. Общие кинетические особенности. Механизмы роста кристаллов. Выращивание из расплавов и растворов. Методы Чохральского и Бриджмена-Стокбаргера. Зонная плавка. Рост из <раствора в расплаве>. Выращивание из газовой фазы. Химические транспортные реакции. Газоплазменный метод Вернейля.

Получение твердых веществ в виде тонких слоев и пленок. Поликристаллические и эпитаксиальные пленки. Физические методы: лазерная абляция, магнетронное распыление, электронно-лучевое испарение. Химическое осаждение из паровой фазы, использование гидридов, галогенидов, металлорганических соединений. Метод молекулярного наслаивания. Получение пленок из растворов и

расплавов. Жидкофазная эпитаксия. Электрохимическая кристаллизация пленок и покрытий.

Керамика. Основные закономерности и способы спекания. Способы получения твердых аморфных веществ и стекол. Методы получения твердых фаз в наноразмерном состоянии.

8. Методы исследования твердых веществ

Методы изучения кристаллического строения твердых тел. Дифракция рентгеновских лучей. Закон Брэгга, расчет межплоскостных расстояний. Метод порошка, научные основы и применение. Метод Гинье. Индицирование рентгенограмм. Идентификация веществ по рентгенограммам, рентгенофазовый анализ. Общие представления о структурном анализе по порошковым данным. Метод Ритвельда. Рентгенографическое исследование монокристаллов, общие представления о ходе структурного анализа. Получение структурных данных с помощью электронной и нейтронной дифракции. Особенности и возможности методов.

Другие методы изучения строения твердых веществ. Кристаллооптический анализ. Электронная микроскопия: принципы и возможности сканирующей электронной микроскопии, туннельной электронной микроскопии, электронной микроскопии высокого разрешения. Спектральные методы: колебательная спектроскопия, ИК- и КР- спектры; спектроскопия видимого излучения и УФ-спектроскопия; люминесценция; спектроскопия ядерного магнитного резонанса (ЯМР), ядерного квадрупольного резонанса (ЯКР) и электронного парамагнитного резонанса (ЭПР); ядерная γ-резонансная (мессбауэровская) спектроскопия.

Методы определения химического состава. Химический элементный анализ. Рентгенофлуоресцентный анализ. Локальный рентгеноспектральный анализ, масс-спектрометрические методы, атомно-эмиссионная спектроскопия.

Методы исследования поверхности. Оже-электронная спектроскопия, РФЭС, обратное резерфордовское рассеяние. Методы исследования ближнего окружения атомов. Рентгеновская абсорбционная спектроскопия (EXAFS, XANES).

Исследования термических свойств веществ. Дифференциально-термический анализ и дифференциальная сканирующая калориметрия.

Методы исследования электрических и магнитных свойств.

9. Твердофазные материалы

Классификация твердофазных материалов по функциональным свойствам.

Ионная проводимость и твердые электролиты. Суперионные проводники. Катионные проводники. Кислород-ионные проводники. Галогенид-ионные проводники. Применение твердых электролитов (источники тока, топливные элементы, химические датчики).

Полупроводники. Классификация полупроводниковых материалов. Элементарные полупроводники: германий и кремний. Полупроводниковые соединения A3B5 и A2B6. Кристаллохимические особенности. Арсенид галлия. Нитрид галлия. Химические основы легирования полупроводников. Гетероструктуры и сверхрешетки. Основные области применения полупроводников.

Диэлектрики. Химическая и физическая природа диэлектриков. Наведенная и спонтанная поляризация. Сегнетоэлектрики, пироэлектрики и пьезоэлектрики. Примеры. Области применения сегнетоэлектриков, пироэлектриков и пьезоэлектриков.

Магнитные материалы. Функциональные параметры. Классификация магнитных материалов, основные структуры и свойства (металлы и сплавы, оксиды переходных металлов, шпинели, гранаты, перовскиты, гексаферриты). Области применения, взаимосвязь структуры и свойств. Материалы с эффектом гигантского (ГМС) и колоссального (КМС) магнитного сопротивления. Магнетокалорические материалы.

Оптические материалы. Люминесцентные материалы и люминофоры. Фосфоресцирующие материалы. Твердотельные источники лазерного излучения (рубиновый и неодимовый лазеры). Нелинейные оптические материалы. Основные области применения.

Сверхпроводящие материалы. Традиционные (металлы и интерметаллиды) и высокотемпературные (оксиды) сверхпроводники. Взаимосвязь состав - структура - свойство для высокотемпературных сверхпроводников на основе купратов. Области и перспективы применения.

Тугоплавкие материалы. Металлы и сплавы, оксиды, карбиды, бориды, нитриды, силициды. Композиционные материалы, их классификация и методология создания. Металлсодержащие композиционные материалы.

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

Органические функциональные материалы. Основные типы и области применения. Биоматериалы.

III. Критерии оценивания

Критерии и показатели оценивания ответа на экзамене			
Не-удовлетворительно	**Удовлетворительно**	**Хорошо**	**Отлично**
2 балла	**3 балла**	**4 балла**	**5 баллов**
Фрагментарные знания актуальных проблем и тенденций в развитии современной химии твердого тела	Неполные знания актуальных проблем и тенденций в развитии современной химии твердого тела	Сформированные, но содержащие отдельные пробелы знания актуальных проблем и тенденций в развитии современной химии твердого тела	Сформированные и систематические знания актуальных проблем и тенденций в развитии современной химии твердого тела

IV. Рекомендуемая основная литература:

1. Вест А. Химия твердого тела. Теория и приложения. Т. 1, 2. М.: Мир, 1988.
2. Рао Ч.Н.Р., Гопалакришнан Дж. Новые направления в химии твердого тела. Новосибирск, 1990.
3. Третьяков Ю.Д. Твердофазные реакции. М., 1978.
4. Драго Р. Физические методы в химии М.: Мир, 1981.
5. Крегер Ф. Химия несовершенных кристаллов М.: Мир, 1969.
6. Фистуль В.И. Физика и химия твердого тела. Т. 1, 2. М., 1995.
7. А.В. Кнотько, И.А. Пресняков, Ю.Д. Третьяков. Химия твердого тела. М.: Academia. 2006.
8. Третьяков Ю.Д., Путляев В.И. Введение в химию твердофазных материалов. М.: Изд-во Московского университета. 2006.

V. Дополнительная литература:

1. Уэллс А. Структурная неорганическая химия. Т. 1-3. М.: Мир, 1987 - 1988.
2. Ковтуненко П.В. Физическая химия твердого тела. Кристаллы с дефектами. М., 1993.
3. Жуковский В.М., Петров А.Н. Введение в химию твердого тела. Свердловск, 1978.
4. Чеботин В.Н. Физическая химия твердого тела. М.: Химия, 1982.
5. Губанов В.А., Курмаев Э.З., Ивановский А.Л. Квантовая химия твердого тела. М., 1984.

6. Смирнов В.М. Химия наноструктур. Синтез, строение, свойства. СПб., 1996.
7. Фельц А. Аморфные и стеклообразные неорганические твердые тела. М., 1986.

Периодическая литература

Журналы «Успехи химии», «Журнал неорганической химии», «Неорганические материалы», «Кристаллография», «Известия РАН. Серия химическая», «Доклады Академии наук. Серия химия», «Журнал структурной химии», «Координационная химия», Materials Chemistry, Mendeleev Communications, Scientific Reports, Journal of Materials Chemistry, Journal of Alloys and Compounds, Inorganic Chemistry, European Journal of Inorganic Chemistry, Chemistry - A European Journal, Journal of Crystal Growth.

VI. Авторы временной программы:

1. Д.х.н., профессор А.В. Шевельков
2. Д.х.н., профессор Е.А. Гудилин
3. Д.х.н., профессор А.В. Яценко