

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт химии твердого тела и механохимии
Сибирского отделения Российской академии наук

ХИМИЯ ТВЕРДОГО ТЕЛА

**Программа вступительных испытаний при приеме
в аспирантуру**

Новосибирск

2022

1. Введение. Предмет химии твёрдого состояния. Место химии твёрдого состояния среди других химических дисциплин. Препаративная, аналитическая и физическая химия твёрдого состояния. Особенности химических реакций с участием соединений в твёрдом состоянии. Значение химии твёрдого состояния для практики. Связь химии твёрдого состояния с физикой и биологией.

2. Строение твёрдых тел.

2.1. Строение кристаллов. Трансляционная симметрия как характеристический признак кристаллических структур. Группа трансляций. Решётка Бравэ. Группа Бравэ. Сингония группы Бравэ. Элементарная ячейка.

2.2. Другие (помимо трансляций) элементы симметрии кристаллических структур. Закрытые и открытые операции симметрии. Требования совместимости с трансляционной симметрией. Символьные и графические обозначения элементов симметрии. Матрицы преобразования координат под действием операций симметрии. Точечные и пространственные группы симметрии. Обозначения групп симметрии. Симморфные и асимморфные группы. Кристаллографический класс. Сингония кристаллической структуры. Позиции Вайкоффа. Понятия структурного класса и заполнения орбит по-Зоркому. Симметрия решётки Бравэ и симметрия структуры: общее и различия. Псевдосимметрия. Гиперсимметрия. Сверхструктура. Изменения симметрии структур при деформациях, вызываемых внешними воздействиями, а также в результате фазовых переходов или химических реакций.

2.3. Симметрия некристаллических твёрдых тел - квазикристаллов и несоизометрических структур. Сходства и различия в строении кристаллов, квазикристаллов и несоизометрических структур. Возможность существования дальнего порядка при отсутствии трансляционной симметрии. Понятия периода смещения несоизометрических структур. Использование последовательности Фибоначчи, мозаик Пенроуза и процедур "проецирования и сечения периодической структуры" для описания структур

квазикристаллов. Структура аморфных твёрдых тел. Понятия ближнего и дальнего порядка. Функция радиального распределения. Сопоставление её с функцией Паттерсона. Построение многогранников Вороного.

3. Дифракционные методы исследования твёрдых тел.

3.1. Аналогии между оптической дифракцией на дифракционных решётках и дифракцией различных видов излучений на структурах твёрдых тел. Виды излучений, используемых для дифракционного исследования структур твёрдых тел. Условия конструктивной интерференции излучения, рассеянного двумя атомами. Различные варианты суммирования результатов многочисленных “парных интерференций” в случаях: аморфных твёрдых тел жидкостей; периодических кристаллических структур, твёрдых растворов, квазикристаллов, несоизмерных структур. Влияние размера исследуемой частицы на дифракционную картину. Влияние (тепловых) атомных смещений на дифракционную картину.

3.2. Векторное условие дифракции. Понятие обратной решётки. Сфера Эвальда. Условия Эвальда. Уравнение Вульфа-Брэггов. Различные варианты реализации дифракционных экспериментов: метод порошка, монокристалльные методы. Особенности использования различных видов излучения для исследования.

3.3. Факторы, влияющие на положение, интенсивность и форму дифракционных максимумов. Расчёт дифракционной картины для известной структуры. Понятие о методах решения обратной задачи: расшифровки структуры по дифракционной картине. Нахождение из дифракционных данных сингонии группы Бравэ и сингонии кристаллической структуры, Лауэ-класса, группы Бравэ, пространственной группы симметрии, а также координат атомов. Монокристалльные и порошковые методы расшифровки кристаллических структур. Понятие об анализе структур макромолекул и биологических молекул.

3.4. Дифракционные методы как современный инструмент аналитической и физической химии. Информация о строении органических и биологических молекул, а также координационных соединений, о распределении электронной плотности, о

химических связях, о специфических взаимодействиях, о динамике атомов и группировок атомов в твёрдых телах из дифракционных экспериментов. Эксперименты в условиях высоких и низких температур, высоких давлений, с использованием различных внешних сред. Использование синхротронного излучения.

4. Различные способы описания структур твёрдых тел.

4.1. Необходимость использования различных приёмов описания структур твёрдых тел для различных целей, таких как: сравнение структур различных соединений и различных полиморфных модификаций одного и того же соединения; исследование химических связей и специфических взаимодействий в кристаллах; прослеживание эволюции структуры при искажениях в результате внешних воздействий, а также фазовых переходах и химических превращениях; исследование взаимосвязей “кристаллическая структура - физическое свойство” и “кристаллическая структура - химическая реакционная способность”.

4.2. Метод построения многогранников Вороного. Его использование для поиска ближайших соседей в структурах, анализа координационных геометрий, специфических контактов, сравнения различных структур и анализа эволюции одной и той же структуры при искажениях под действием изменений температуры, давления или химической реакции.

4.3. Выделение координационных полиэдров в структурах твёрдых тел. Методы и степень условности выделения координационных полиэдров в структурах твёрдых тел. Основные виды полиэдров, выделяемых в структурах оксидов, халькогенидов, галогенидов, силикатов. Координационные полиэдры в кристаллических и некристаллических структурах. Связь структур некристаллических твёрдых тел со способами их получения.

Сравнение координационных полиэдров, выделяемых в твёрдых телах, и координационных полиэдров в молекулах. Выявление степеней окисления и электронного состояния атомов, входящих в структуру, и получение информации о химических связях в твёрдых телах на основании анализа координационных полиэдров.

Описание всей структуры твёрдого тела как совокупности координационных полиэдров, заполняющих объём а) с образованием пустот; б) полностью (без пустот). Представление кристаллической структуры в виде полиэдров для объяснения нестехиометрии соединения. Понятие о сдвиговых структурах. Представление структуры в полиэдрах для описания распределения “свободного пространства” (каналов, полостей) в структуре. Структуры цеолитов, соединения типа “гость-хозяин”.

4.4. Описание структур твёрдых тел через плотные упаковки частиц. Условность понятий “размера” и “формы” атомов, ионов, молекул. Возможности и ограничения различных методов их оценки из экспериментальных данных и теоретических расчётов. Существующие системы атомных и ионных радиусов, а также инкрементов отдельных атомных группировок и целых молекул.

Определение “плотнейшей” и “плотных” упаковок применительно к структурам твёрдых тел. Основные виды упаковок, встречающиеся в твёрдых телах. Основные типы упаковок шаров одного сорта: регулярные и нерегулярные упаковки, понятия слойности упаковки, дефекта упаковки. Виды кристаллических и некристаллических структур, успешно описываемых как плотнейшие упаковки одинаковых шаров. Упаковки шаров разных размеров: факторы, определяющие тип упаковки и мотив заполнения пустот. Структуры соединений, описываемых как плотнейшие упаковки различных шаров (в том числе, шпинели и перовскиты). Упаковки частиц сложной формы. Описание структур молекулярных кристаллов как плотнейших и плотных упаковок.

Понятие “коэффициента упаковки”. Выявление полостей и каналов в структурах с “плотными” и “плотнейшими” упаковками.

4.5. Выявление сеток связей в твёрдых телах. Понятия внутри- и межмолекулярных связей, условия, при которых возможно оперировать ими применительно к твёрдым телам. Понятия специфических контактов и специфических взаимодействий. Водородные связи. Слабые нековалентные взаимодействия. Значение выделения сеток связей и структурообразующих “синтонов” для инженерии кристаллов, материаловедения, биомиметической (биоимитационной) химии, для сравнения структур, для прогнозирования свойств твёрдых тел и их поведения в химических реакций.

5. Взаимосвязь “структура-физическое свойство”. Взаимосвязь “структура - химическая реакционная способность”.

5.1. Понятие “физического свойства”. Физические свойства индивидуальных молекул. Физические свойства, существующие только для ансамблей молекул, но не индивидуальных молекул. Физические свойства, характерные только для твёрдых тел. Физические свойства, характерные только для кристаллов.

Анизотропия физических свойств кристаллов и симметрия кристаллической структуры. Принцип Кюри. Принцип Неймана. Необходимые условия существования определённого свойства. Проблемы поиска достаточных условий существования свойства. Приёмы, используемые в современном материаловедении при целенаправленном создании новых материалов (materials engineering): использование различных способов представления структуры, выделение структурообразующих синтонов, crystal engineering, использование карт сортировок структур (structural sorting diagrams).

Влияние кристаллической структуры на химическую реакционную способность твёрдых веществ. Топохимический принцип. Эпитаксиальные и топотаксиальные реакции. Препаративные методы “мягкой химии”, в том числе “метод предшественника”. Получение твёрдых соединений в метастабильных состояниях.

6. Электронное строение твёрдых тел.

Основные типы химических связей в твёрдых телах. Различные подходы к описанию электронного строения твёрдых тел. Модели свободных и слабо связанных электронов. Метод кристаллических орбиталей.

Роль трансляционной симметрии. Функции Блоха. Локальные энергетические уровни и энергетические зоны. Изоляторы, собственные и примесные полупроводники, металлы. “Синтетические” металлы на основе органических и координационных соединений. Понятие дырки. К-пространство. Зоны Бриллюэна. Энергия Ферми, поверхность Ферми. Связывание и рарыхление в зонах. Пайерлсовская неустойчивость. Электронное строение некристаллических твёрдых тел.

Понятие об экспериментальных и расчётных методах исследования электронного строения твёрдых тел. Спектроскопия. Исследования распределения электронной плотности в кристаллах прецизионными дифракционными методами. Исследование проводимости.

7. Колебания атомов в твёрдых телах.

Влияние симметрии структуры на колебательный спектр кристаллов. Позиционная симметрия и колебания молекул в молекулярных кристаллах. Давыдовское расщепление. Трансляционная симметрия и колебательный спектр. Понятие фонона. Акустические и оптические фононы.

8. Различные виды дефектов в кристаллах.

8.1. Точечные дефекты в кристаллах. Собственные и примесные дефекты. Центры окраски. Обозначения Крёгера. Связь наличия точечных дефектов с нестехиометрией. Методы изменения концентрации точечных дефектов в кристаллах. Допирование. Влияние температуры и окружающей среды на равновесия точечных дефектов в кристаллах. Квазихимические равновесия. Диффузия. Диффузия в поле механических напряжений (эффект Горского). Ионная проводимость, в том числе суперионная проводимость. Собственная и примесная проводимость. Влияние температуры и допирования. Изотерма Коха-Вагнера. Структурные искажения вблизи точечных дефектов. Экспериментальное исследование точечных дефектов в твёрдых телах (электрофизические, спектроскопические, дифракционные методы). Влияние точечных дефектов на реакции с участием твёрдых тел.

8.2. Дислокации в кристаллах. Понятие дислокации и дисклинации. Основные виды дислокаций, краевые, винтовые, смешанные дислокации, дислокационные петли. Вектор Бюргерса. Энергия дислокации. Взаимодействия между дислокациями. Образование дислокационных сеток, полигонизация. Дислокационные стенки. Взаимодействия дислокаций с примесями и собственными точечными дефектами. Структурные искажения в области дислокаций. Основные виды движения дислокаций, влияние примесей и собственных точечных дефектов на движение дислокаций. Барьер

Пайерлса-Набарро. Влияние дислокаций на физические свойства кристаллов и на их поведение в химических реакциях. Травление и декорирование дислокаций. Экспериментальные методы изучения дислокаций.

8.3 Поверхность кристалла. Строение поверхности, поверхностные состояния. Экспериментальные методы исследования поверхностей. Физические и химические свойства твёрдых тел, определяемые их поверхностью. Влияние объёмных свойств на процессы на поверхности и поверхностных свойств на процессы в объёме.

9. Пространственное развитие реакций в твёрдых телах. Причины гетерогенного протекания процессов. Локализация и автолокализация твердофазных реакций. Реакционная зона. Реакции в смесях порошков. Понятие о проблемах исследования кинетики гетерогенных реакций.

10. Практические приложения химии твёрдого состояния. Целенаправленный синтез и модификация материалов, лекарственных препаратов, необычных соединений. Управление реакциями с участием твёрдых тел.

Рекомендуемая литература:

1. Ашкрофт Н., Мермин Н. Физика твердого тела. «Мир», 1979, т. II
2. Барре П. Кинетика гетерогенных реакций. «ИЛ», 1976
3. Бокий Г.Б. Кристаллохимия. «Химия», 1971.
4. Бокштейн Б.С., Ярославцев А.Б. Диффузия атомов и ионов в твердых телах. М.: МИСИС, 2005.
5. Болдырева Е.В. Описание симметрии кристаллических структур. Изд-во НГУ, 1995.
6. Витайкин Б.Е. Физика твердого тела. Учебное пособие. 2-е изд., стер. М.: Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2008.
7. Григорьева Т.Ф., Барина А.П., Ляхов Н.З. Механохимический синтез в металлических системах. Новосибирск: Параллель. 2008
8. Гусев А.И. Нестехиометрия, беспорядок, ближний и дальний порядок в твердом теле. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2007.
9. Келли и Гровс Г. Кристаллография и дефекты в кристаллах. «Мир», 1979.
10. Киттель Ч. Введение в физику твердого тела. М., 1978
11. Кнотько А.В. Химия твердого тела. Учебное пособие для студ. высш. учеб. заведений. М.: Издательский центр «Академия», 2006.
12. Князева А.Г. Термодинамика фазовых переходов в простых и сложных средах (учебное пособие). Томск: Изд-во НТЛ, 2001.
13. Полубояров В.А., Андриюшкова О.В., Паули И.А., Коротаева З.А. Механохимия создания материалов с заданными свойствами (учебное пособие). Новосибирск: Изд-во НГТУ, 2007.
14. Русанов А.И. Термодинамические основы механохимии. СПб.: Наука, 2006.
15. Скрипов В.П., Файзуллин М.З. Фазовые переходы кристалл – жидкость – пар и термодинамическое подобие. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2003.
16. Третьяков Ю.Д. Твердофазные реакции. «Химия», 1978
17. Уваров Н.Ф. Композиционные твердые электролиты. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2008.
18. Физические методы исследования неорганических веществ. Учебное пособие для студ. высш. учеб. заведений. Т.Г. Баличева и др. Под ред. А.Б. Никольского. М.: Издательский центр «Академия», 2006.