

**МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ  
ФЕДЕРАЦИИ**

**ФГАОУ ВО "Новосибирский национальный  
исследовательский государственный университет"**

**Факультет естественных наук**

УТВЕРЖДАЮ

Декан ФЕН НГУ, профессор



Резников В.А.

«29» августа 2014 г.

**Химия твердого тела**

**Программа лекционного курса, семинаров и самостоятельной работы  
студентов**

Курс 3–й, V семестр

Учебно-методический комплекс

Новосибирск 2014

Учебно-методический комплекс предназначен для студентов III курса факультета естественных наук, направление подготовки 020100 «Химия (бакалавр)». В состав пособия включены: программа курса лекций, программа семинарских занятий, структура курса, условия сдачи зачета и порядок сдачи экзамена. Кроме того, приведены примеры задач, предлагаемых на контрольных работах, на зачете и экзамене, примеры теоретических вопросов, задаваемых на экзамене, примеры экзаменационных билетов, перечень рекомендуемой литературы.

#### Составители

Болдырева Е.В., д.х.н., проф., Матвиенко А.А., к.х.н., доц., Дребушак Т.Н., к.х.н., доц.,  
Чижик С.А., к.х.н., ст.преп, Миньков В.С., к.х.н., ст.преп., Матейшина Ю.Г., к.х.н., ст.преп.

© Новосибирский государственный университет, 2014

## Содержание

Аннотация рабочей программы	4
<b>1. Цели освоения дисциплины</b>	5
<b>2. Место дисциплины в структуре ООП</b>	5
<b>3. Компетенции обучающегося, формируемые в результате освоения дисциплины</b>	6
<b>4. Структура и содержание дисциплины</b>	7
Программа курса лекций	8
Программа семинарских занятий	11
<b>5. Образовательные технологии</b>	13
<b>6. Учебно-методическое обеспечение самостоятельной работы студентов. Оценочные средства для текущего контроля успеваемости, промежуточной аттестации по итогам освоения дисциплины</b>	14
Перечень обязательных теоретических вопросов к экзамену по химии твердого тела для получения положительной оценки и примеры дополнительных вопросов, умение ответить на которые необходимо для получения повышенных оценок.	15
Примеры вариантов контрольных работ	17
Примерный вариант задач для получения зачёта	19
Примеры экзаменационных билетов	20
<b>7. Учебно-методическое и информационное обеспечение дисциплины</b>	22
Рекомендованная литература к курсу «химия твердого тела»	22
<b>8. Материально-техническое обеспечение дисциплины</b>	24

## **Аннотация рабочей программы**

Дисциплина «Химия твердого тела» относится к базовой части профессионального (специального) цикла ООП по направлению подготовки «020100 ХИМИЯ» (квалификация (степень) бакалавр). Дисциплина реализуется на Факультете естественных наук Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования "Новосибирский национальный исследовательский государственный университет" (НГУ) кафедрой химии твердого тела.

Содержание дисциплины охватывает круг вопросов, связанных с химией твердого тела: синтез и описание твердых тел, симметрия кристаллических структур, основные понятия кристаллографии и кристаллохимии, представления об экспериментальных методах изучения кристаллических структур, прежде всего это дифракция рентгеновских лучей, нейтронов и электронов, электронная структура твердых тел, связь между физическими свойствами и структурой твердых тел, дефекты в твердых телах, влияние дефектов на физические свойства и реакционную способность, методы контроля реакционной способности твердых тел, термодинамика и кинетика твердофазных реакций.

Дисциплина нацелена на формирование у выпускника общекультурных компетенций: ОК-6, ОК-15; профессиональных компетенций: ПК-1, ПК-2, ПК-3.

Преподавание дисциплины предусматривает следующие формы организации учебного процесса: лекции, семинарские занятия, контрольные работы, домашние задания, консультации, сдача зачета и экзамена, самостоятельная работа студента.

Программой дисциплины предусмотрены следующие виды контроля:

Текущий контроль. Прохождение студентами курса проходит с использованием для промежуточного контроля проверки домашних заданий, решения задач на семинарских занятиях, трех контрольных работ. Преподаватель оценивает уровень подготовки студента к каждому семинарскому занятию. Все контрольные оцениваются баллами. Неудовлетворительная оценка за контрольную работу должна быть исправлена до сдачи зачета путем написания нового варианта контрольной работы. В противном случае студент к зачету не допускается. Получение зачета является допуском на итоговый экзамен. Итоговую оценку за семестр студент получает на устном экзамене.

Итоговый контроль в конце семестра осуществляется путем сдачи устного экзамена, где студент имеет возможность получить любую положительную (или неудовлетворительную) оценку.

Общая трудоемкость дисциплины составляет 5 зачетных единиц, 180 академических часов. Программой дисциплины предусмотрены 51 час лекций, 51 час практических занятий (часть времени которых занимают контрольные работы, проводимые по подгруппам), 6 часов на консультации, сдачу зачета и экзамена, а также 72 часа самостоятельной работы студентов, включая 27 часов на подготовку к экзамену и 5 часов – на подготовку к зачету.

## 1. Цели освоения дисциплины

Основной целью освоения дисциплины «Химия твердого тела» является получение студентами знаний по теоретическим основам химии твердого тела, по экспериментальным методам изучения твердого состояния, овладение навыками решения практических задач в данной области науки.

Данный курс знакомит студентов с основными понятиями химии твердого тела: синтез и описание твердых тел, симметрия кристаллических структур, основные понятия кристаллографии и кристаллохимии, представления об экспериментальных методах изучения кристаллических структур, прежде всего - дифракцией рентгеновских лучей, нейтронов и электронов, электронная структура твердых тел, связь между физическими свойствами и структурой твердых тел, дефекты в твердых телах, влияние дефектов на физические свойства и реакционную способность, методы контроля реакционной способности твердых тел, термодинамика и кинетика твердофазных реакций.

Для достижения поставленной цели выделяются задачи курса: ознакомление студентов с теоретическими основами и современным состоянием раздела науки «химия твердого тела»; ознакомление с экспериментальными методами изучения твердого состояния; обучение работе с литературными источниками; обучение студентов пользоваться полученными знаниями при решении практических задач в области химии твердого тела.

## 2. Место дисциплины в структуре ООП

Дисциплина «Химия твердого тела» является частью профессионального (специального) цикла ООП, базовая часть (обще-professionalные дисциплины), по направлению подготовки «020100 ХИМИЯ», уровень подготовки – «бакалавр».

Дисциплина «Химия твердого тела» опирается на следующие дисциплины данной ООП:

- Физическая химия;
- Неорганическая химия;
- Органическая химия;
- Основы компьютерной грамотности;
- Физика (механика, электродинамика, квантовая механика, молекулярная и статистическая физика);
- Математический анализ;
- Высшая алгебра;
- Теория вероятностей и математическая статистика.

Результаты освоения дисциплины «Химия твердого тела» используются в следующих дисциплинах данной ООП:

- Общая химическая технология;
- Супрамолекулярная химия;
- Специальные дисциплины по специализациям "химия твердого тела и химия материалов", «неорганическая химия», «органическая химия», «физическая химия»: «Кластерные соединения», «Основы кристаллохимии», «Соединения включения», «Функциональные материалы», «Физические методы установления строения органических соединений», «Рентгеновские методы в катализе», «Научные основы приготовления катализаторов», «Кинетика гетерогенных реакций», «Методы кристаллоструктурных исследований», «Термический анализ», «Физико-химическая механика и механохимия», «Химия поверхности», «Физические методы исследования твердых тел», «Введение в физические свойства твердых тел», «Колебательная спектроскопия твердых тел», «Использование синхротронного излучения в дифракционных исследованиях», «Хемометрика».

### 3. Компетенции обучающегося, формируемые в результате освоения дисциплины «Химия твердого тела»:

- **общекультурные компетенции:**
- *использует основные законы естественнонаучных дисциплин в профессиональной деятельности, применяет методы математического анализа и моделирования, теоретического и экспериментального исследования (ОК-6);*
- *обладает способностью в условиях развития науки и техники к критической переоценке накопленного опыта и творческому анализу своих возможностей (ОК-15).*
- **профессиональные компетенции:**
- *понимает сущность и социальную значимость профессии, основных перспектив и проблем, определяющих конкретную область деятельности (ПК-1);*
- *владеет основами теории фундаментальных разделов химии (неорганической, аналитической, органической, физической, химии высокомолекулярных соединений, биохимии, химической технологии) (ПК-2);*
- *обладает способностью применять основные законы химии при обсуждении полученных результатов, в том числе с привлечением информационных баз данных (ПК-3).*

#### **В результате освоения дисциплины обучающийся должен:**

В результате освоения дисциплины обучающийся должен:

- знать основные понятия химии твердого тела, теорию в рамках представленной программы;
- уметь проводить литературный поиск, анализировать химическую информацию, выделяя основные проблемы из области химии твердого тела, предлагать пути их решения;
- владеть навыками решения практических задач химии твердого тела из разделов: описание симметрии кристаллических структур, рентгенография, дефекты в твердых телах, реакционная способность твердых веществ.

#### 4. Структура и содержание дисциплины.

Общая трудоемкость дисциплины составляет 5 зачетных единиц, 180 часов.

№ п/п	Раздел дисциплины	Семестр	Неделя семестра	Виды учебной работы, включая самостоятельную работу студентов и трудоемкость (в часах)						Формы текущего контроля успеваемости (по неделям семестра) Форма промежуточной аттестации (по семестрам)
				Лекция	Семинары	Сам. работа	Зачет	Консультация	Экзамен	
1.1	Введение. Химия твердого тела как раздел химической науки. Описание симметрии кристаллических структур. Часть 1. Закрытые операции симметрии. Точечные группы симметрии. Сочетание операций симметрии. Трансляционная симметрия, решетки Бравэ. Элементарная ячейка. Кристаллические системы (сингонии).	5	1	4	2	2				Мини-контрольная работа в начале семинара (МКР)
1.2	Описание симметрии кристаллических структур. Часть 2. Открытые операции симметрии. Пространственные группы симметрии. Кристаллографические классы. Правильные системы точек. Частные и общие позиции. Симметрия и кратность позиции. Информация в Международных таблицах.	5	2	2	4	2				МКР
1.3	Влияние характера химической связи на структуру кристалла. Основные структурные типы. Полиморфизм и полиморфизм. Плотнейшие и плотные упаковки в монокристаллах, молекулярных, бинарных кристаллах. Описание структур в координационных полиэдрах. Структуры силикатов. Поверхность кристаллов, равновесная форма кристаллов.	5	3	4	2	2				МКР
2.1	Дифракционные методы исследования структуры кристаллов. Основные варианты дифракционных методов. Виды излучения, используемого для дифракционного изучения структуры. Обратная решетка, индексы Миллера. Условия Лауэ. Уравнение Вульфа-Брэггов.	5	4	2	4	4				Контрольная работа 1, во время семинара
2.2	Структурная амплитуда. Условия погасания. Метод порошка, основные принципы. Факторы, определяющие интенсивность рефлексов. Индексирование порошковых дифрактограмм и расчет параметров элементарной ячейки. Влияние на дифракционную картину размера частиц, образования сверхструктур, наноструктур, микронапряжений.	5	5	4	2	2				МКР
2.3	Предсказание кристаллических структур. Некристаллические твердые тела: несовершенные структуры, квазикристаллы, аморфные твердые тела. Жидкие кристаллы.	5	6	2	4	2				МКР
3.1	Точечные дефекты в кристаллах, основные виды. Беспорядок по Френкелю и Шоттки. Равновесная концентрация тепловых точечных дефектов. Точечные дефекты, обусловленные присутствием примесных атомов. Квазихимические равновесия.	5	7	4	2	2				МКР
3.2	Точечные дефекты, обусловленные нестехиометрией кристаллов. Влияние внешней атмосферы на концентрацию точечных дефектов. Основные виды нестехиометрии в оксидах металлов.	5	8	2	4	2				МКР
3.3	Электронное строение металлов и диэлектриков, собственных и примесных полупроводников. Связь электронных свойств оксидов с их нестехиометрией	5	9	4	2	2				МКР
3.4	Диффузия в твердых телах. Основные механизмы диффузии. Диффузия в поле механических напряжений, эффект Горского. Диффузия и химические реакции с участием твердых тел.	5	10	2	4	4				Контрольная работа 2, во время семинара
3.5	Ионная проводимость в кристаллах. Влияние примесных атомов на ионную проводимость. Изотерма Коха-Вагнера. Ионная проводимость суперионников.	5	11	4	2	2				МКР

3.6	Протяженные дефекты, основные виды. Дислокации, контур и вектор Бюргерса. Краевые и винтовые дислокации, основные виды движения.	5	12	2	4	2					МКР
4.1	Реакционная способность твердых веществ, роль идеальной структуры, дефектов, диффузии, механических напряжений. Обратная связь. Управление реакционной способностью твердых веществ.	5	13	4	2	2					МКР
4.2	Пространственное развитие реакций в твердых телах. Факторы, влияющие на него и способы управления. Топохимические и топотаксиальные реакции. Метод предшественника. Влияние предистории твердого образца на его реакционную способность.	5	14	2	4	2					МКР
4.3	Размерные эффекты в химии твердого тела. Нанокристаллы, классификация, особенности строения, условия формирования. Сверхструктуры, модулированные структуры. Паракристаллы. Методы исследования наноматериалов. Методы синтеза нанокристаллических порошков.	5	15	4	2	2					МКР
4.4	Термоаналитические методы в химии твердого тела. Термогравиметрия, термомеханический анализ, дифференциальная сканирующая калориметрия для решения задач химии твердого тела. Электрохимия твердого тела.	5	16	2	4	2					МКР
4.5	Механохимия, особенности механохимических превращений. Три основных направления механохимии. Типы механического воздействия, типы мельниц. Механизмы механохимических реакций. Влияние давления на структуры твердых тел. Металло-органические каркасные структуры - принципы дизайна, применения. Применение химии твердого тела в фармации и материаловедении.	5	17	3	3	4					Контрольная работа 3, во время семинара, см. п. 6
		5	18			5	2				Зачет
		5						2			Консультация
		5				27			2		Экзамен
	Итого часов			51	51	72	2	2	2		Всего 180 час

### Программа курса лекций

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 несоразмерных структур. Сходства и различия в строении кристаллов, квазикристаллов и несоразмерных структур. Возможность существования дальнего порядка при отсутствии трансляционной симметрии. Понятия периода смещения несоразмерных 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, несоизмеримых 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 Р 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 разрыхление 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.

## **Программа семинарских занятий**

### **Сентябрь**

1 неделя

Семинар №1 Понятие симметрии. Элементы симметрии и операции симметрии. Операции симметрии 1-го и 2-го рода. Графические и буквенно-цифровые обозначения. Матричные представления операций симметрии. Преобразования системы координат и координаты симметрично связанных точек. Операторы симметрии: симметрическое преобразование относительно оси, не проходящей через начало координат. Сочетание операций симметрии друг с другом. Сингонии. Точечные группы симметрии. Номенклатура.

2 неделя

Семинар №2 Открытые операции симметрии. Трансляции и пространственная решётка. Группа трансляций. Решетка Бравэ. Элементарная ячейка. Плоскости скользящего отражения и винтовые повороты. Графические, буквенно-цифровые обозначения и матрицы преобразования координат. Сочетание открытых и закрытых элементов симметрии. Пространственные группы симметрии. Номенклатура.

3 неделя

Семинар №3 Изменение названия ромбической ПГС при смене системы координат. Знакомство с Интернациональными таблицами. Чертежи пространственных групп. Вывод операторов симметрии и построение чертежа по символу ПГС. Построение правильной системы точек. Определение кратности общих и частных позиций. Симметрия позиции и симметрия молекулы.

4 неделя

Семинар №4 Определение сингонии, операторов и символа ПГС из проекции элементов симметрии и правильной системы точек. Задание структуры кристалла. Число формульных и структурных единиц. Определение элементов симметрии, символа ПГС из шаровых моделей некоторых известных структур (Cu, Mg, алмаз и т.д.). Определение координационных чисел, длин связей в известных структурах. Индексы узлов, рядов и плоскостей.

## **Октябрь**

1 неделя

Семинар №5 Основные принципы описания кристаллических структур – ионных кристаллов, металлических кристаллов, ковалентных кристаллов, молекулярных кристаллов. Основные структурные типы. Плотнейшие упаковки. Определение коэффициента упаковки, размеров пустот. Описание структур в координационных полиэдрах. Структуры силикатов.

2 неделя

Семинар №6 Контрольная работа №1.

3 неделя

Семинар №7 Дифракция рентгеновского излучения кристаллами. Условия Лауэ. Уравнение Вульфа-Брэгга. Геометрия кристаллической решетки и обратного пространства. Вывод квадратичных форм для любой сингонии. Структурная амплитуда. Вывод правил погасания для центрированных ячеек, для винтовых осей, для плоскостей скользящего отражения.

4 неделя

Семинар №8 Определение ПГС по погасаниям. Метод порошка. Определение числа и индексов рефлексов на порошкограмме кубических веществ. Факторы повторяемости для дифракционных отражений на порошковых рентгенограммах для кристаллов различных сингоний. Индексирование рентгенограмм (пример кубической сингонии).

## **Ноябрь**

1 неделя

Семинар №9 Изменения симметрии и дифракционных картин при фазовых переходах различного рода. Определение рентгеновской плотности. Факторы, определяющие интенсивность рефлексов на дифрактограмме.

2 неделя

Семинар №10 Контрольная работа №2.

3 неделя

Семинар №11 Точечные дефекты в кристаллах. Основные виды. Беспорядок по Френкелю и Шоттки. Обозначения дефектов по Крегеру и Винку. Равновесная концентрация тепловых точечных дефектов.

4 неделя

Семинар №12 Дефекты нестехиометрии. Варианты нестехиометрии (на примере оксидов металлов). Зависимость концентрации дефектов от давления кислорода. Метод Брауэра. Электронное строение нестехиометрических соединений.

## Декабрь

1 неделя

Семинар №13 Влияние примесных атомов на образование дефектов в стехиометрических и нестехиометрических кристаллах. Диффузия в кристаллах. Механизмы диффузии. Коэффициент диффузии. Энергия активации диффузии. Хаотическая диффузия. Направленная диффузия в градиенте концентрации и поле механических напряжений.

2 неделя

Семинар №14 Ионная проводимость. Методы измерения. Параметры, которые можно получить из зависимости ионной проводимости от температуры. Влияние примесей на ионную проводимость. Эффект Коха-Вагнера.

3 неделя

Семинар №15. Диффузия и химические реакции. Роль диффузии и точечных дефектов при реакциях твёрдое + газ и твёрдое + твёрдое. Дислокации в кристаллах.

4 неделя

Семинар №16 Контрольная №3.

## 5. Образовательные технологии

Занятия проводятся в традиционной лекционно-семинарской системе обучения. Часть лекций читаются приглашенными профессорами, крупными специалистами в области химии твердого тела из зарубежных университетов и институтов СО РАН. Кроме того студенты выполняют три самостоятельных задания в семестре, часть заданий предполагает работу в команде, часть заданий выполняется в режиме индивидуального обучения.

Виды/формы образовательных технологий. Наличие обязательных для итоговой аттестации студента контрольных точек принуждает к активной работе студента в течение всего семестра. Для того чтобы заинтересовать студента в подготовке к каждому семинарскому занятию, каждое семинарское занятия начинается с экспресс – миниконтрольной работы, результат которой может существенным образом повлиять на итоговую оценку студента. Обратная связь обеспечивается тем, что лектор находится в постоянном контакте с преподавателями семинарских групп, и может оперативно скорректировать лекционный курс в зависимости от полученных на семинарском занятии и при прохождении контрольных точек результатов в усвоении материала. Семинарские занятия происходят в форме решения задач студентами и дискуссии преподавателя со студентами (аналог «круглого стола», преподавателю в котором отводится роль ведущего), в ходе которых каждый из участников – студенты или преподаватель имеют право задавать вопросы и участвовать в выработке альтернативных решений разбираемых проблем. Таким образом, на всех семинарских занятиях реализуется интерактивная форма обучения. В беседу преподавателя со студентом при желании может вмешиваться любой студент семинарской группы. На семинарских занятиях студент может получить ответы на все интересующие его вопросы по предмету. Лектор также доступен постоянно для консультаций в течение всего семестра, не только непосредственно во время и после лекций.

Следует отметить, что все преподаватели, участвующие в курсе «химия твердого тела» являются профессиональными исследователями в области химии твердого тела. Практические занятия в ряде случаев проводятся лучшими аспирантами кафедры химии твердого тела и ИХТТМ СО РАН, но, как правило, - кандидатами наук, в том числе – молодыми, защитившими диссертации по этой же специальности. В связи с этим, в теоретическом (лекционном) курсе зачастую используются научные результаты, полученные самим лектором, либо его коллегами, а также самые свежие результаты, опубликованные в ведущих международных журналах. Лектор и все остальные преподаватели регулярно участвуют в профильных международных конференциях и школах, и материалы этих школ и конференций активно используются в учебном процессе. Для того чтобы лучше подготовить студентов к реальной научной деятельности, во время лекций и семинаров параллельно с

терминологией на русском языке, дается международно принятая терминология на английском языке. В лекциях используются отдельные слайды и иллюстрации на английском языке, фрагменты записей лекций на английском языке ведущих ученых, например, нобелевских лауреатов Брэгга и Шехтманна. Поскольку гостями кафедры химии твердого тела регулярно являются ведущие российские и зарубежные ученые, они также привлекаются к чтению отдельных лекций в рамках программы курса. Для мотивированных студентов предоставляется возможность углубленно знакомиться с материалом по оригинальной научной литературой, в том числе – на английском языке. В начале лекции студентам демонстрируется небольшой видео- или фото- материал, который основан на реальных экспериментах с участием твердых веществ и их превращений. Студентам предлагается подумать о возможной интерпретации наблюдаемых явлений, с использованием материалов курса и оригинальной научной литературы. Проводятся экскурсии на кафедру химии твердого тела и в ИХТТМ СО РАН, а также в Сибирский центр синхротронного и терагерцового излучения, чтобы познакомить студентов с современными приборами и методами.

Преподаватели, участвующие в проведении курса, регулярно готовят и издают учебно-методические пособия, посвященные различным разделам курса. Эти пособия размещаются и в электронном виде на сайте кафедры. Там же можно найти мультимедийную презентацию лекционного курса, перечень вопросов к экзаменам, примеры типовых задач и объяснение их решения, а также дополнительные материалы, полезные для прохождения курса, и ссылки на полезные сайты, например, сайт Международного союза кристаллографов, а также Бильбао сервера, где можно подробно познакомиться с основными понятиями и терминами, Международными таблицами по кристаллографии. Как продолжение курса «химия твердого тела» можно рассматривать также те лекции, что читаются преподавателями кафедры – сотрудниками ИХТТМ СО РАН в рамках факультативного курса «Горячие точки в химии», на котором прочитывается лекции по актуальным темам, заметную роль в которых играют авторские коллективы СО РАН.

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

При прохождении курса «химия твердого тела» студенты значительную часть времени должны посвящать самостоятельной работе дома, а также работе на семинарских занятиях при консультациях преподавателей. Прохождение контрольных точек (контрольных работ и домашних заданий) организовано таким образом, что текущий контроль охватывает все разделы курса. Итоговая аттестация предусматривает сдачу зачета, по итогам которого осуществляется допуск на устный экзамен, который проводится во время экзаменационных сессий.

Студент имеет право на апелляцию по каждой контрольной работе в течение 7 дней со дня ее проведения (при условии, что работа находится на кафедре). Все вопросы, связанные с изменением оценки, решаются преподавателем, проводившим контрольную работу, а в спорных случаях – лектором.

Работа студента на семинарах оценивается преподавателем, ведущим семинары, по теме текущего семинара, поэтому студенту следует заранее прорабатывать материал к семинару. Студент может получить баллы за выполнение самостоятельных мини-работ и/или за быстрое и правильное решение задач на семинаре (по усмотрению преподавателя). Суммарная оценка за работу на семинарах выставляется преподавателем в конце семестра. Эта оценка известна принимающим устный экзамен и может быть использована в спорных случаях как аргумент в пользу итоговой экзаменационной оценки, выбираемой из двух возможных по результатам собственно ответа на экзамене.

Перечень основной и дополнительной литературы, а также Интернет-ресурсы для подготовки к занятиям и контрольным точкам приведены в п. 7.

**Перечень обязательных теоретических вопросов к экзамену по химии твердого тела для получения положительной оценки и примеры дополнительных вопросов, умение ответить на которые необходимо для получения повышенных оценок**

*I. Перечень вопросов, уверенные ответы на которые необходимы для получения положительной оценки.*

1. Закрытые и открытые операции симметрии. Основные виды. Матрицы преобразования координат. Графические и буквенно-цифровые обозначения. Сочетание операций симметрии друг с другом.
2. Пространственные группы симметрии. Определение. Распределение по кристаллическим системам. Обозначения. Информация в Международных таблицах. Кристаллографический класс. Определение. Примеры.
3. Трансляционная симметрия. Группа трансляций. Решетка Бравэ. Элементарная ячейка. Число формульных единиц в ячейке. Правильные системы точек. Частные и общие позиции. Симметрия позиции. Кратность позиции.
4. Основные понятия, используемые при описании симметрии кристаллов: Пространственная группа симметрии, кристаллографический класс, решетка Бравэ, группа Бравэ, кристаллическая система.
5. Влияние характера химической связи на структуру кристалла. Основные принципы описания кристаллических структур – ионных кристаллов, металлических кристаллов, ковалентных кристаллов, молекулярных кристаллов. Основные структурные типы. Полиморфизм и политипизм.
6. Плотные упаковки в молекулярных, моноатомных, бинарных кристаллах. Структуры шпинелей и перовскитов.
7. Описание структур в координационных полиэдрах. Структуры силикатов.
8. Дифракция рентгеновского излучения кристаллами. Условия Лауэ. Уравнение Вульфа-Брэггов. Структурная амплитуда. Условия погасания. Дифракционные методы исследования структуры кристаллов. Основные варианты дифракционных методов. Виды излучения, используемого для дифракционного изучения структуры кристаллов.
9. Метод порошка. Основные принципы. Уравнение Вульфа-Брэггов. Факторы, определяющие интенсивность рефлексов на дифрактограмме. Фактор повторяемости рефлексов. Информация о структуре, которую дает метод порошка.
10. Индексы Миллера. Индексирование порошковых дифрактограмм (на примере кубической системы). Расчет параметров элементарной ячейки по рентгенографическим данным.
11. Точечные дефекты в кристаллах. Основные виды. Беспорядок по Френкелю и Шоттки. Обозначения дефектов по Креггеру и Винку. Равновесная концентрация тепловых точечных дефектов.
12. Точечные дефекты, обусловленные нестехиометрией кристаллов. Квазихимические равновесия. Обозначения дефектов по Креггеру и Винку. Влияние внешней атмосферы на концентрацию точечных дефектов.
13. Точечные дефекты, обусловленные присутствием примесных атомов. Влияние примеси на концентрацию точечных дефектов в кристаллах, склонных к нестехиометрии.
14. Электронное строение металлов, диэлектриков, собственных и примесных полупроводников. Связь электронных свойств окислов с их нестехиометрией. Основные виды нестехиометрии в оксидах металлов.

15. Диффузия в твердых телах. Основные механизмы диффузии. Выражения для коэффициента диффузии в кристаллах. Энергия активации диффузии. Диффузия в поле механических напряжений – эффект Горского.
16. Ионная проводимость в кристаллах. Влияние примесных атомов на ионную проводимость. Изотерма Коха-Вагнера. Параметры, которые можно получить из температурной зависимости ионной проводимости.
17. Дислокации. Определение. Контур и вектор Бюргерса. Краевые и винтовые дислокации. Энергия дислокации.
18. Дислокации. Основные виды движения дислокаций. Влияние дислокаций на механические свойства твердых тел.
19. Поверхность кристаллов. Чем определяется равновесная форма кристалла?

*II. Примеры вопросов, которые могут быть предложены тем, кто претендует на оценки «4» и «5». Для оценки «4» надо иметь представление о том, что спрашивается. Для оценки «5» надо уметь дать развернутый и глубокий ответ, показав способность применять для ответа весь материал курса в целом.*

1. Диффузия и химические реакции.
2. Роль диффузии и точечных дефектов при реакциях твердое + газ и твердое + твердое.
3. Какие факторы следует учитывать при изучении реакции твердое + твердое? Почему реакции твердое + твердое всегда экзотермичны?
4. Каковы особенности реакций твердое + твердое в системах, где твердые тела – органические молекулярные кристаллы?
5. Какие существуют способы ускорения твердофазных химических реакций?
6. Реакционная способность твердых веществ. Роль идеальной структуры.
7. Реакционная способность твердых веществ. Роль дефектов.
8. Реакционная способность твердых веществ. Роль механических напряжений.
9. Реакционная способность твердых веществ. Роль диффузии.
10. Реакционная способность твердых веществ. Обратная связь.
11. Размерные эффекты в химии твердого тела.
12. Назовите свойства твердых веществ, которые изменяются при уменьшении размера частиц.
13. Что такое размер частиц? Как определить размер частиц сложной морфологии?
14. Чем отличаются "слабые" размерные эффекты от "сильных"?
15. Что такое "квантовые точки"? Почему и как изменяется спектр люминесценции CdS при уменьшении размера частиц?
16. Предложите несколько методов синтеза наноразмерных частиц.
17. Какие наносистемы являются более стабильными - гомогенные или гетерогенные и почему?
18. Ионная проводимость суперионников.
19. Объекты структурного анализа в химии твердого тела. Основные методы исследования каждого из объектов.
20. Нанокристаллы: определение, классификация, особенности строения, условия формирования. Сверхструктуры. Модулированные структуры. Паракристаллы. Основные виды наноматериалов (наносистем). Методы их исследования. Методы синтеза нанокристаллических порошков.
21. Топохимические и топотаксиальные реакции. Метод предшественника. Получение метастабильных форм.
22. Управление реакционной способностью твердых веществ.
23. Применения химии твердого тела в фармации и материаловедении.
24. Влияние предыстории твердого образца на его реакционную способность.



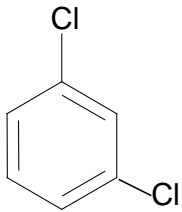
25. Пространственное развитие реакций в твердых телах. Факторы, влияющие на него, и способы управления им.
26. Возможные процессы, инициируемые механическим воздействием на твердые тела и вызывающие химические реакции или полиморфные превращения.
27. Предмет механохимии и три основных направления механохимии.
28. Особенности механохимических превращений
29. Модель Максвелла, время максвелловской релаксации. Твердоподобные и жидкоподобные твердые тела.
30. Типы механического воздействия, типы мельниц, особенности импульсной обработки в шаровых мельницах.
31. Какие физические процессы имеют место при механическом разрушении твердых тел. Разница между измельчением и механической активацией.
32. Локальное повышение температуры давления при ударе. Оценка величин температуры и давления. Модель «hot spot».
33. Кинетический контроль механохимических реакций (Модель Болдырева). Кинетическая теория прочности (уравнение Журкова). Гомолитический и гетеролитический разрыв связи при механическом воздействии. Автоионизационный разрыв связи (модель Закревского).
34. Примеры механохимических реакций.
35. Поверхность кристаллов. В чем суть классической теории роста кристаллов Косселя-Странского? Обоснуйте характерные (крайние) случаи роста зародышей на поверхности хозяина с точки зрения термодинамики. Перечислите основные механизмы формирования частиц и пленок «гостя» на поверхности «хозяина». Какие особенности кристаллической структуры поверхности кристаллов металлов вам известны? Какие особенности кристаллической структуры поверхности ковалентных кристаллов вам известны?
36. Метод атомно-силовой микроскопии (АСМ). Возможности АСМ технологий.

*III. Помимо вопросов предлагается задача, подобная тем, что решались на семинарах и контрольных.*

### **Примеры вариантов контрольных работ**

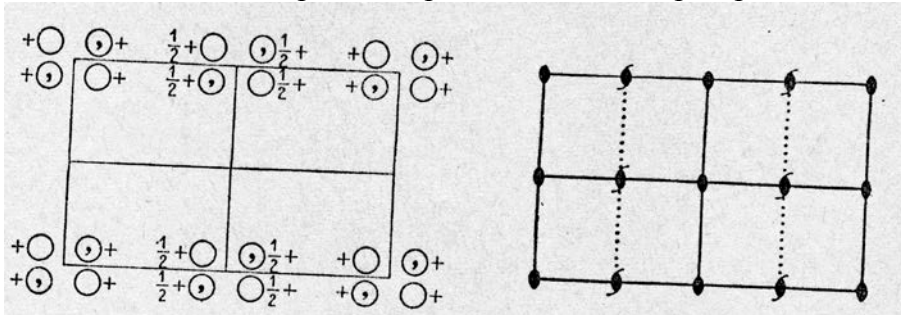
#### Примерный вариант контрольной работы №1

1. В системе координат  $xyz$  группы симметрии имеют символы  $C_{mca}$ ,  $Imm2$ ,  $Pban$ ,  $P\bar{4}3m$ . Какие символы будут иметь те же группы, если произвести смену системы координат  $xyz \rightarrow x'y'z'$  так, как это показано на рисунке?
2. Постройте проекцию всех элементов симметрии группы  $Pbmn$  (в пределах одной элементарной ячейки). Приведите матричное представление генераторов группы и порожденных ими элементов симметрии.  
Известно, что молекулы *мета*-дихлорбензола,  $C_6H_4Cl_2$ , в твердой фазе образуют упорядоченный молекулярный кристалл с этой ПГС. При этом число формульных единиц в элементарной ячейке  $Z = 4$ . Какие позиции (с какой симметрией и кратностью) могут занимать молекулы? Какие позиции они **не** могут занимать? Пояснение: под термином "молекула занимает позицию" имеется в виду, что ее геометрический центр занимает эту позицию.



3. На рисунке представлены проекции элементов симметрии и правильной системы точек на координатную плоскость  $xu$  одной из пространственных кристаллографических групп. Ответьте на следующие вопросы:

1. К какой сингонии относится данная группа?
2. Приведите название ПГС.
3. Напишите матричные представления генераторов.



4. В кристаллической структуре состава  $A_xB_2C_y$  атомы А и С совместно образуют плотнейшую шаровую упаковку, а атомы В занимают  $1/4$  октаэдрических пустот. В другой структуре того же состава упаковку образуют атомы В и С, а атомы А занимают  $1/2$  тетраэдрических пустот. Найти  $x$  и  $y$ .

5. Какие из представленных ниже обозначений ПГС являются неправильными:  $P422$ ,  $Pamd$ ,  $Imbm$ ,  $F2/m$ ,  $Im3m$ ,  $Pnnn$ ,  $Pmnc$ ,  $P222$ ,  $I4/2$ ,  $R3$ ,  $P4/m$ ,  $P36m$ ,  $Fmmm$

### Примерный вариант контрольной работы №2

1. Вы исследуете окисление металлической пластинки ниобия ( $Nb$ ,  $M=93$ ) в кислороде при  $800^\circ C$  с помощью порошковой дифрактометрии ( $\lambda = 2.1 \text{ \AA}$ ). В результате реакции образуется  $NbO$ .

- 1) Определите число и индексы рефлексов, которые будут наблюдаться на порошковой дифрактограмме до и после реакции, если ниобий имеет структурный тип  $\alpha\text{-Fe}$  с  $a=3.3 \text{ \AA}$ , а оксид ниобия ( $NbO$ ) имеет структуру подобную  $NaCl$ ,  $a=4.2 \text{ \AA}$ .
- 2) Рассчитайте положение (угол  $2\theta$ ) и фактор повторяемости первых трех рефлексов до и после реакции.
- 3) Определите толщину слоя  $NbO$  при которой интенсивность рефлексов  $Nb$  уменьшится в 10 раз, если массовые коэффициенты поглощения ( $\mu/\rho$ ) для  $Nb$  и  $O$  соответственно равны 338 и  $32.2 \text{ см}^2/\text{г}$ . Плотность  $NbO$  равна  $7.26 \text{ г}/\text{см}^3$ .

2. На дифрактограмме кристалла, относящегося к ромбической сингонии, отсутствуют рефлексы:

$$\begin{array}{ll} 0kl & k=2n+1 \\ h0l & l=2n+1 \\ hk0 & h=2n+1 \end{array}$$

Определите возможную(ые) ПГС.

3. Можно ли различить следующие соединения на основании анализа элементов симметрии, проявляющихся на лауэграммах? Ответ обоснуйте.



Сфалерит (F43m)	<--->	графит (P6 <sub>3</sub> mc)
Cu <sub>2</sub> O (Pn3m)	<--->	SnI <sub>4</sub> (Pa3)
гипс (C2/c)	<--->	вольфрамит (P2/c)
MoS <sub>2</sub> (P6 <sub>3</sub> /mmc)	<--->	CdI <sub>2</sub> (P 3m)

4. Какой фактор повторяемости имеет рефлекс {203} в тетрагональной (Лауэ-классы **4/m, 4/mmm**), ромбической и моноклинной сингониях (угол моноклинности  $\beta=100^\circ$ )?

5. Дифрактограмма соединения Na<sub>0,8</sub>WO<sub>3</sub> (кубическая сингония), полученная на Cu K<sub>α</sub> - излучении (1.54 Å), содержит рефлексы на следующих углах  $\Theta$ : 11.6; 16.57; 20.38; 23.71; 26.71; 29.5; 34.65°. Проиндицируйте эти рефлексы и рассчитайте параметры элементарной ячейки.

### Примерный вариант контрольной работы №3

1. Определить долю катионных узлов, занятых вакансиями в образце CoO нестехиометрического состава с соотношением Co(III)/Co(II) равным 0.1. Во сколько раз по сравнению с образцом стехиометрического состава изменится плотность (принять, что постоянная решётки не изменяется). Атомная масса кобальта равна 58.93. Определите функциональную зависимость дырочной проводимости оксида от давления кислорода.

2. Оксид кальция CaO допирован одновременно примесями Na<sub>2</sub>O и In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Катионы Na<sup>+</sup> и In<sup>3+</sup> изоморфно замещают Ca<sup>2+</sup> в катионной подрешетке, а их концентрации соответственно равны C<sub>1</sub> и C<sub>2</sub>. Приведите выражения для зависимости концентрации дефектов от концентрации внесенных примесей, если известно, что CaO является стехиометрическим оксидом и дефектен по Шоттке.

3. Почему увеличение давления кислорода над CuO уменьшает проводимость, а в Cu<sub>2</sub>O производит обратный эффект? Напишите уравнения квазихимические уравнения происходящих процессов.

4. Как меняется объём кристалла вследствие образования дефектов:

а) по Шоттки?

б) по Френкелю?

### Примерный вариант задач для получения зачёта<sup>1</sup>

1. Какие из представленных ниже обозначений ПГС являются неправильными: Fddd, Pabc, Immm, P63m, Pmm2, P5, P6/m, Pmm2<sub>1</sub>, P2<sub>1</sub>2a, P1, I4/mmm, P4<sub>5</sub>/m, Pm

2. Какой фактор повторяемости имеет рефлекс {130} в тетрагональной (Лауэ-классы **4/m, 4/mmm**), ромбической и моноклинной сингониях (угол моноклинности  $\gamma=110^\circ$ )?

3. Оксид церия CeO<sub>2</sub> разупорядочен по Френкелю в анионной подрешетке. При допировании его BaO весь барий изоморфно замещает церий. Степени окисления церия, бария и кислорода при этом не меняются. Число переноса катиона в CeO<sub>2</sub> равно нулю. Схематически изобразите, как будет меняться ионная проводимость CeO<sub>2</sub> в зависимости от концентрации BaO. Рассмотреть два случая, когда подвижность межузельного кислорода а) больше б) меньше подвижности кислородной вакансии.

<sup>1</sup> Аналогичные задачи даются на экзамене

## Примеры экзаменационных билетов

### МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Утверждаю: \_\_\_\_\_  
Зав. кафедрой \_\_\_\_\_ **Федеральное агентство по образованию**  
**НОВОСИБИРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ**

Кафедра Химии твердого тела  
Химия твердого тела курс 3

курс \_\_\_\_\_

Название дисциплины

Экзаменационный билет № 1

### Содержание билета

#### Задача

Вы исследуете реакцию металлической пластинки меди с парами цинка при  $800^{\circ}\text{C}$  с помощью порошковой дифрактометрии ( $\lambda=1,6 \text{ \AA}$ ). В результате реакции образуется разупорядоченное соединение состава  $\text{CuZn}$ .

1) Определите число и индексы рефлексов, которые будут наблюдаться на порошковой дифрактограмме до и после реакции, если медь имеет параметр решетки  $a=3,60 \text{ \AA}$ , а образующийся продукт имеет структуру подобную  $\alpha\text{-Fe}$  с  $a=2,94 \text{ \AA}$ .

2) Рассчитайте положение (угол  $2\theta$ ) и фактор повторяемости первых трех рефлексов до и после реакции.

1. Пространственные группы симметрии. Определение. Распределение по кристаллическим системам. Обозначения. Информация в Международных таблицах. Кристаллографический класс. Определение. Примеры.

2. Ионная проводимость в кристаллах. Влияние примесных атомов на ионную проводимость. Изотерма Коха-Вагнера. Параметры, которые можно получить из температурной зависимости ионной проводимости

3. Реакционная способность твердых веществ. Роль идеальной структуры. Роль дефектов. Роль механических напряжений. Роль диффузии. Обратная связь. Влияние предыстории твердого образца на его реакционную способность.

Преподаватель: \_\_\_\_\_ (Ф.И.О.)  
подпись

**МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ  
ФЕДЕРАЦИИ**

Утверждаю: \_\_\_\_\_  
Зав. кафедрой \_\_\_\_\_ **Федеральное агентство по образованию**  
**НОВОСИБИРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ**

Кафедра Химии твердого тела  
Химия твердого тела курс 3

курс \_\_\_\_\_

Название дисциплины

Экзаменационный билет № 2

**Содержание билета**

**Задача.**

Галогенид щелочного металла AX продопирован примесью  $A_2Y$ . Ионы  $Y^{2-}$  изоморфно замещают  $X^-$  в анионной подрешетке. Приведите выражения для зависимости концентрации дефектов от концентрации введенной примеси, если AX дефектен одновременно по Шоттки и Френкелю в анионной подрешетке. Константы образования дефектов равны  $K_{Ш}$  и  $K_{АФ}$ .

1. Закрытые и открытые операции симметрии. Основные виды. Матрицы преобразования координат. Графические и буквенно-цифровые обозначения. Сочетание операций симметрии друг с другом.
2. Метод порошка. Основные принципы. Уравнение Вульфа-Брэгга. Факторы, определяющие интенсивность рефлексов на дифрактограмме. Фактор повторяемости рефлексов. Информация о структуре, которую дает метод порошка.
3. Топохимические и топотаксиальные реакции. Метод предшественника. Получение метастабильных форм.

Преподаватель: \_\_\_\_\_ (Ф.И.О.)  
подпись

## 7. Учебно-методическое и информационное обеспечение дисциплины

### Рекомендованная литература к курсу «химия твердого тела»

#### *Основная литература*

1. Ярославцев А.Б. Химия твердого тела. М., Изд-во Научный мир, 2009.
2. Бокштейн Б.С., Ярославцев А.Б. Диффузия атомов и ионов в твердых телах. М.: МИСИС, 2005.
3. Болдырева Е.В. Описание симметрии кристаллических структур. Изд-во НГУ, 1995 (переиздание 2014).
4. Вест, А. Химия твердого тела. Теория и приложения.: пер. с англ. / А. Вест, –М.: Мир, 1988. Ч. 1. –556 с., Ч. 2. –338 с.
5. Киттель Ч. Введение в физику твердого тела. М., 1978
6. Павлов С.В., Болдырева Е.В. Рентгеновский структурный анализ. Пособие для студентов. Новосибирский государственный университет, 1999, 64 с.

#### *Дополнительная литература*

1. Болдырева Е.В. Сборник заданий и вопросов по курсу «химия твердого тела». Пособие для студентов // Новосибирский государственный университет, 1987.
2. Болдырева Е.В. Иллюстративный материал к курсу «химия твердого тела». Пособие для студентов // Новосибирский государственный университет, 1990.
3. Воробьева, Т. Н. Химия твердого тела: Классический университетский учебник / Т. Н. Воробьева, А. И. Кулак. Т. В. Свиридова. –Мн: БГУ, 2011. – 332 с.
4. Кнотько, А. В. Химия твердого тела: Учеб. пособие для студентов вузов / А. В. Кнотько, И. А. Пресняков, Ю. Д. Третьяков. –М.: Академия, 2006. –304 с.
5. Третьяков, Ю. Д. Введение в химию твердофазных материалов. Классический университетский учебник / Ю. Д. Третьяков, В. И. Путляев. –М.: Наука. 2006. –400 с.
6. Келли и Гровс Г. Кристаллография и дефекты в кристаллах. «Мир», 1979.
7. Пуцаровский Д.Ю. Рентгенография минералов. М.: ЗАО «Геоинформмарк», 2000.
8. Бернштейн Дж. Полиморфизм молекулярных кристаллов / Пер. с англ.; под ред. М.Ю. Антипина, Т.В. Тимофеевой. М.: Наука, 2007.
9. Ашкрофт Н., Мермин Н. Физика твердого тела. «Мир», 1979, т. II
10. Дребущак В.А. Термоэлектричество в термическом анализе и калориметрии: учеб. пособие- Новосибирск: НГУ. - 2009. - 166 с.
11. Бокий Г.Б. Кристаллохимия. «Химия», 1971.
12. Чупрунов Е.В., Хохлов А.Ф., Фадеев М.А. Основы кристаллографии. М., Физматлит, 2006.
13. Бутягин П.Ю. Химическая физика твердого тела. М., изд-во МГУ, 2006.
14. Б.А. Колесов, Раман-спектроскопия в неорганической химии и минералогии, Новосибирск, издательство СО РАН, 2009.
15. Бокштейн Б.С., Ярославцев А.Б. Диффузия атомов и ионов в твердых телах. М., изд-во МИСИС, 2005.
16. Кнотько А.В. Химия твердого тела. Учебное пособие для студ. высш. учеб. заведений. М.: Издательский центр «Академия», 2006.
17. Дж. Най. Физические свойства кристаллов. М.: «Мир», 1967 (и более поздние переиздания).
18. Современная кристаллография т. 4. Физические свойства кристаллов. Под ред. Б.К.Вайнштейна, М.: «Наука», 1981.
19. Франк-Каменецкий Д.А. Основы макрокинетики. Диффузия и теплопередача в

- химической кинетике. 4-е изд., ИД “Интеллект”, 2008.
20. Ляхов Н.З. Кинетика твёрдофазных реакций, вып. 1, Топохимическая кинетика, Новосибирск, НГУ, 1982.
  21. Будников П.П., Гинстлинг А.М. Реакции в смесях твердых веществ. М.: Стройиздат, 1971.
  22. Барре П., Кинетика гетерогенных процессов. М., Мир, 1976.
  23. Фистуль, В. И. Физика и химия твердого тела / В. И. Фистуль В 2-х тт. - М.: Metallurgia, 1995. Т 1. –320 с. Т 2. –480 с.
  24. В.А. Дребушак, Г.Ю. Шведенков. Термический анализ. Пособие для студентов, НОЦ, Новосиб. гос. ун-т, Новосибирск, 2002, 35 с. (и более позднее переиздание).
  25. Китайгородский А.И. Молекулярные кристаллы. М.: Наука, 1971.
  26. Браун, М. Реакции твердых тел: пер. с англ. / М. Браун, Д. Доллимор, А. Галвей. –М.: Мир, 1983. – 360 с.
  27. Новиков И.И., Розин К.М. Кристаллография и дефекты в кристаллической решетке. М.: Наука, 1990.
  28. Порай-Кошиц М.А. Основы структурного анализа химических соединений. М.: Высш. шк., 1989.

### ***Интернет-ресурсы***

1. А.А. Матвиенко, Типовые задачи по химии твердого тела. Дефекты в кристаллах, Учебно-методическое пособие, НГУ, 2011 ([http://htt.nsu.ru/edumaterials/Posobie\\_Deffecty.pdf](http://htt.nsu.ru/edumaterials/Posobie_Deffecty.pdf)).
- 2.Т.Н. Дребушак, Введение в хемометрику, Учебное пособие, НГУ, 2013 ([http://htt.nsu.ru/edumaterials/Posobie\\_Chemometr\\_2013.pdf](http://htt.nsu.ru/edumaterials/Posobie_Chemometr_2013.pdf)).
3. Презентации лекций к курсу «химия твердого тела» на сайте кафедры ([http://www.htt.nsu.ru/?page\\_id=174](http://www.htt.nsu.ru/?page_id=174); [http://www.htt.nsu.ru/?page\\_id=358](http://www.htt.nsu.ru/?page_id=358)).
4. Учебные материалы на сайте Международного союза кристаллографов ([www.iucr.org/](http://www.iucr.org/))
5. Учебные материалы на сайте Кембриджского центра структурных данных ([www.ccdc.cam.ac.uk](http://www.ccdc.cam.ac.uk)).
6. Кристаллографический сервер Бильбао <http://www.cryst.ehu.es/>.
7. Boldyreva E.V. Teaching general chemistry, solid-state chemistry and crystallography in one comprehensive undergraduate course: can the effect be synergistic? J. Appl. Cryst. 2010, vol. 43, Part 5, N. 2, p. 1172-1180

А также журнальные статьи и научные монографии, рекомендованные преподавателями и найденные самостоятельно студентами.


## 8. Материально-техническое обеспечение дисциплины

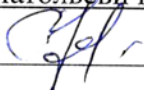
- **Приборы (для демонстрации принципа работы во время экскурсии во внеаудиторное время):**

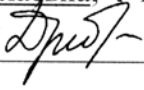
Рентгеновские дифрактометры Oxford Diffraction – Gemini и STOE-IPDS-III с приставками для исследований в условиях переменных температур и давлений, приборы для термического анализа и калориметрии (ДСК, ТГ, ТМА) - ДСК-204, ТГ-207, ТМА202, КР-микроскоп с приставками для исследований в условиях переменных температур и давлений LabRAM HR 800 фирмы HORIBA Jobin Yvon, оптические микроскопы Ломо Полам 213М, Nikon AZ100, МБС-10, оборудование для получения дисперсных частиц Mini Spray Dryer, B-290 (BUCHI Labortechnik, Switzerland).

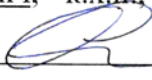
- Компьютеры с необходимым ПО (для демонстрации работы ПО для визуализации и расшифровки структур и Баз структурных данных), мультимедийный проектор, ноутбук, экран для чтения лекций.


Программа составлена в соответствии с требованиями ФГОС ВПО и с ОС ВПО, принятым в ФГАОУ ВО Новосибирский национальный исследовательский государственный университет, с учетом рекомендаций ООП ВПО по направлению «020100 ХИМИЯ».

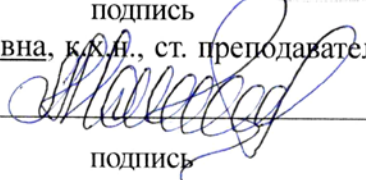
Авторы: Болдырева Елена Владимировна, д.х.н., профессор, зав. кафедрой химии твердого тела ФЕН, г.н.с. ИХТТМ СО РАН   
подпись

Матвиенко Александр Анатольевич, к.х.н., доцент кафедры химии твердого тела ФЕН, с.н.с. ИХТТМ СО РАН   
подпись


Дребушак Татьяна Николаевна, к.х.н., доцент кафедры химии твердого тела ФЕН, н.с. ИХТТМ СО РАН   
подпись

Чирик Станислав Александрович, к.х.н., ст. преподаватель кафедры химии твердого тела ФЕН, н.с. ИХТТМ СО РАН   
подпись

Миньков Василий Сергеевич, к.х.н., ст. преподаватель кафедры химии твердого тела ФЕН, н.с. ИХТТМ СО РАН   
подпись

Матейшина Юлия Григорьевна, к.х.н., ст. преподаватель кафедры химии твердого тела ФЕН, н.с. ИХТТМ СО РАН   
подпись

Программа одобрена на заседании кафедры химии твердого тела  
" 29 " августа 2014 г.

Секретарь кафедры, к.х.н.  Т. Н. Дребушак