

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова»
Химический факультет

УТВЕРЖДАЮ
И.о. декана химического факультета,
Чл.-корр. РАН, профессор



/С.Н. Калмыков/

«30» августа 2019 г.

РАБОЧАЯ ПРОГРАММА ДИСЦИПЛИНЫ (МОДУЛЯ)
Физическая химия твердого тела в современном материаловедении

Уровень высшего образования:
Магистратура

Направление подготовки (специальность):
04.04.01 Химия

Направленность (профиль) ОПОП:
Химическая технология

Форма обучения:
очная

Рабочая программа рассмотрена и одобрена
Учебно-методической комиссией факультета
(протокол №3 от 13.05.2019)

Москва 2019

Рабочая программа дисциплины (модуля) разработана в соответствии с самостоятельно установленным МГУ образовательным стандартом (ОС МГУ) для реализуемых основных профессиональных образовательных программ высшего образования по направлению подготовки 04.04.01 «Химия» (программа магистратуры) в редакции приказа МГУ от 30 августа 2019 г., №1033.

Год (годы) приема на обучение 2019/2020, 2020/2021

1. Место дисциплины (модуля) в структуре ООП: вариативная часть ООП, блок ПД.
2. Планируемые результаты обучения по дисциплине, соотнесенные с планируемыми результатами освоения образовательной программы (компетенциями выпускников). Соответствие результатов обучения по данному элементу ОПОП результатам освоения ОПОП (в форме компетенция – индикатор - ЗУВ) указано в Общей характеристике ОПОП.

Компетенция	Индикатор достижения	Планируемые результаты обучения по дисциплине (модулю)
СПК-1.М Способен использовать теоретические основы химической технологии для разработки новых и оптимизации существующих химико-технологических процессов получения веществ и материалов	СПК-1.М.1 Использует теоретические основы химической технологии при разработке новых материалов	Знать сущность основных понятий, терминов, определений, законов, способов получения многофункциональных материалов и Уметь проводить оценку структуры материалов Уметь обрабатывать и интерпретировать полученные экспериментальные результаты, используя современные теории, законы и модели, описывающие физические и химические свойства материалов при различных внешних воздействиях
СПК-2.М Способен обоснованно выбирать и применять современные методы исследования при создании и внедрении новых химических технологий	СПК-2.М.1 Предлагает методы исследования новых материалов, адекватные поставленной задаче	Знать: методы исследования физико-химических свойств многофункциональных материалов, используемых в химии и физике твердого тела и современном материаловедении Владеть современными методами исследования свойств материалов

3. Объем дисциплины (модуля) составляет 4 зачетные единицы, всего 144 часа, из которых 92 часа составляет контактная работа студента с преподавателем (38 часов - занятия лекционного типа, 38 часа – занятия семинарского типа, 12 часов – индивидуальные консультации, 4 часа – промежуточный контроль успеваемости, 52 часа составляет самостоятельная работа студента.

4. Входные требования для освоения дисциплины (модуля), предварительные условия (если есть).
Должны быть освоены общие курсы «Математический анализ», «Общая физика», «Неорганическая химия», «Физическая химия» и «Основы квантовой механики».

5. Содержание дисциплины (модуля), структурированное по темам (разделам) с указанием отведенного на них количества академических или астрономических часов и виды учебных занятий

Наименование и краткое содержание разделов и тем дисциплины (модуля), форма промежуточной аттестации по дисциплине (модулю)	Всего (часы)	В том числе								
		Контактная работа (работа во взаимодействии с преподавателем), часы из них					Самостоятельная работа обучающегося, часы из них			
		Занятия лекционного типа	Занятия семинарского типа	Групповые консультации	Индивидуальные консультации	Учебные занятия, направленные на проведение текущего контроля успеваемости, промежуточной аттестации	Всего	Выполнение домашних заданий	Подготовка рефератов и т.п.	Всего
Раздел 1. Введение. Методы получения монокристаллов.	6	2	2		1		5	1		1
Раздел 2. Описание структуры твердых тел.	10	4	4		1		9	1		1
Раздел 3. Определение структуры кристалла.	10	3	3		1		7	1	2	3
Раздел 4. Химическая связь в твердых телах.	8	3	3		1		7	1		1
Раздел 5. Реальная структура твердых тел.	8	3	3		1		7	1		1
Раздел 6. Тепловые	6	2	2		1		5	1		1

свойства твердых тел.										
Раздел 7. Электроны в твердых телах.	14	6	6		1		13	1		1
Раздел 8. Диффузия в твердых телах.	10	3	3		1		7	1	2	3
Раздел 9. Механические свойства твердых тел.	8	3	3		1		7	1		1
Раздел 10. Аморфные материалы.	10	3	3		1		7	1	2	3
Раздел 11. Сверхпроводимость.	12	4	4		1		9	1	2	3
Раздел 12. Магнитные свойства кристаллов.	6	2	2		1		5	1		1
Промежуточная аттестация <i>экзамен</i>	36					4	4			32
Итого	144	38	38		12	4	92	12	8	52

Программа курса лекций:

1. Предмет и задачи химии и физики твердого тела. История развития научных представлений о природе твердых тел. Химия и физика твердого тела основа современного материаловедения. Выращивание монокристаллов: 1) зонная плавка; 2) метод Чохральского; 3) метод Бриджмена и Стокбаргера; 4) метод Вернея; 5) эпитаксиальный рост тонких пленок; 6) методы с использованием квазигидростатических давлений и гидротермальный синтез; 7) химические и физические методы получения графена и других двумерных кристаллов на основе слоистых неорганических матриц.

2. Классификация твердых тел по характеру расположения атомов: идеальные монокристаллы; монокристаллы с дефектами решетки; поликристаллы; аморфные твердые тела. Геометрическая модель кристалла. Четырнадцать пространственных решеток

Браве. Координационное число. Плотность упаковки. Теорема о сочетании трансляционной симметрии с поворотными осями симметрии n -го порядка. Аллотропия и полиморфизм. Политипия. Изоморфизм. Различные типы полиморфных превращений простых веществ в условиях высокого давления. Открытие квазикристаллов. Симметрия квазикристаллов и мозаики Пенроуза. Жидкие кристаллы. Классификация жидких кристаллов: нематические; смектические; холестерические.

3. Краткая история зарождения кристаллохимии. Открытие рентгеновского излучения. Современные способы генерации рентгеновского излучения. Устройство рентгеновской трубки. Синхротронное излучение. Определение структуры кристалла с использованием дифракционных методов: рентгенография, нейтронография, электронография. Закон Брегга-Вульфа. Экспериментальные дифракционные методы: метод Лауэ; метод вращающегося кристалла; метод Дебая-Шерера. Особенности применения различных дифракционных методов и излучений для исследования структуры твердых тел.

4. Межатомное взаимодействие. Основные типы связей в твердых телах. Силы Ван-дер-Ваальса: дисперсионное взаимодействие, ориентационное взаимодействие, индукционное взаимодействие. Потенциал Леннарда-Джонса. Ионная связь. Формула Борна-Ланде. Ковалентная связь. Металлическая связь. Водородная связь. Эффективные радиусы ионов, ковалентные и металлические радиусы атомов. Электроотрицательность химических элементов. Относительная ионность химического соединения. Сопоставление различных видов связи. Энергия связи.

5. Классификация дефектов по их размерности. Точечные (нульмерные) дефекты вакансии, атомы в междоузлиях, химические примеси и изотопы, ди- и тривакансии и др.; линейные (одномерные) дефекты - дислокации и микротрещины; поверхностные (двухмерные) дефекты границы зерен и двойников, дефекты упаковки, стенки доменов, межфазные границы, поверхность кристалла; объемные (трехмерные) дефекты микропустоты и включения другой фазы. Тепловые точечные дефекты. Дефекты по Френкелю. Дефекты по Шоттке. Равновесная концентрация точечных дефектов по Френкелю и Шоттке. Центры окраски (F, M, R - центры). Радиационные дефекты. Различные способы описания структуры дефектных кристаллов, применяемые в химии твердого тела: способ Крегера; номенклатура Хауффе. Квазихимические реакции в твердых телах. Краевые, винтовые и смешанные дислокации. Контуры и вектор Бюргера. Взаимодействие дислокации с точечными дефектами. Непосредственное наблюдение дефектов твердых тел: ионная, электронная, атомно-силовая микроскопии; метод фотоупругости; метод избирательного травления.

6. Характер колебаний атомов в кристаллической решетке. Тепловые и нулевые колебания. Амплитуда нулевых колебаний. Квантовые кристаллы. Фононы – квазичастицы, описывающие коллективные движения атомов в кристалле. Тепловые колебания атомов в области температур $kT \ll U_{\text{связи}}$ и $kT \sim U_{\text{связи}}$. Температура Дебая, эмпирическая формула Линдемана. Сохранение метастабильных состояний различных фаз твердого тела. Плавление твердых тел. Критерий Линдемана. Плавление наночастиц. Теплоемкость твердых тел. Закон Дюлонга и Пти. Модель Эйнштейна. Теория теплоемкости Дебая. Правило Неймана и Коппа для металлических фаз и гетерогенных сплавов. Учет вклада свободных электронов в теплоемкость твердых тел. Ангармонизм колебаний атомов и тепловое расширение твердых тел. Теплопроводность диэлектриков. Закон Фурье. Зависимость теплопроводности от температуры. Закон Эйнена. Температуропроводность.

7. Уравнение Шредингера для электронов в твердом теле. Адиабатическое приближение Борна-Оппенгеймера. Валентная аппроксимация. Одноэлектронное приближение. Функция Блоха. Динамика электрона в кристаллической решетке. Эффективная масса электрона. Зонная теория твердого тела. Заполнение энергетических зон в диэлектриках, полупроводниках, металлах и полуметаллах. Зона проводимости и валентная зона. Запрещенная зона. Электроны и дырки квазичастицы в твердых телах. Понятие о поверхности Ферми. Классификация твердых тел по электропроводности. Теория металлов Друде-Лоренца. Электропроводность. Закон Видемана-Франца. Число Лорентца. Время релаксации и длина свободного пробега электронов. Подвижность носителей тока. Зависимость теплопроводности металлов от температуры. Синтетические металлы на основе органических солей и интеркалированных соединений графита и дихалькогенидов металлов. Влияние примесей, дефектов, фононов и электрон-электронного взаимодействия на сопротивление твердых тел. Аддитивная природа электросопротивления. Правило Маттисена. Температурная зависимость удельной электропроводности для металлов, диэлектриков и полупроводников. Прыжковая проводимость. Методы определения удельного электросопротивления. Определение ширины запрещенной зоны. Эффект Холла. Определение типа проводимости и концентрации свободных носителей тока в кристаллах. Изменение структуры вещества и типа химической связи под давлением фазовые переходы "диэлектрик - полупроводник - металл". Основы теории перколяции. Методы получения проводящих материалов с низким порогом перколяции.

8. Опыты Аустена. Основные механизмы диффузии в твердых телах: обменный, циклический обменный, вакансионный, междоузельный, междоузельный вытеснения, краудионный. Опыт Киркендала. Модель случайных блужданий. Первый и второй законы Фика. Диффузия из постоянного и непостоянного источника. Экспериментальные методы определения коэффициента диффузии и энергии активации процесса диффузии. Диффузионная сварка различных материалов.

9. Механическое напряжение. Диаграмма деформации. Относительная деформация образца, истинная деформация. Модуль Юнга. Обобщенный закон Гука. Пластические свойства твердых тел. Сжимаемость, восстанавливаемость, упругость. Пластические течения в кристалле и сдвиговые деформации. Остаточные деформации. Фазовые превращения и химические реакции в условиях деформационных нагрузок. Прочность и пластичность металлов под давлением. Получение материалов интенсивной пластической деформацией. Гидроэкструзия. Механические свойства идеальных и реальных кристаллов, вискероов (нитевидных кристаллов). Теоретическая прочность твердых тел. Теория Журкова. Зависимость долговечности твердых тел от величины растягивающего напряжения и температуры. Хрупкое разрушение. Концентраторы напряжений. Теория Гриффитса. Влияние поверхности образца на прочность. Методы изучения механических свойств твердых тел. Микротвердость. Измерение твердости. Твердость по Бринелю, Роквеллу, Моосу, Виккерсу, Людвигу и др. Статистическая и динамическая прочность.

10. Методы получения аморфных материалов: нанесение на подложку путем распыления; различные способы быстрого охлаждения расплава; ионная имплантация. Структура аморфных твердых тел. Модели структуры В.Захариасена и А.А.Лебедева. Энергетический спектр некристаллических твердых тел. Закон Мотта. Особенности перехода в аморфное состояние. Температура стеклования. Физические и химические свойства аморфных полупроводников и металлов. Механические и коррозионные свойства. Электрические и магнитные свойства. Применение аморфных материалов.

11. История открытия явления сверхпроводимости. Температура сверхпроводящего перехода. Основные свойства сверхпроводников: нулевое сопротивление, идеальный диамагнетизм (эффект Мейсснера-Оксенфельда), изотопический эффект, неизменность кристаллической структуры, скачок электронной теплоемкости. Сверхпроводники в периодической системе элементов Д.И. Менделеева. Атомный объем и сверхпроводимость. Эмпирическое правило Маттиаса. Понятие о микроскопической теории сверхпроводимости Бардина-Купера-Шрифера. Электрон-фононное взаимодействие. Куперовские пары. Сверхпроводник в магнитном поле. Фазовые диаграммы сверхпроводников I-го и II-го рода. Критические магнитные поля и критические токи в сверхпроводниках I и II рода. Фазовые диаграммы сверхпроводников. Зависимость температуры сверхпроводящего перехода от давления. Высокотемпературная сверхпроводимость: модели Д. Литтла и В.Л. Гинзбурга. Сверхпроводимость низкоразмерных электронных структур. Экспериментальное открытие "высокотемпературной" сверхпроводящей оксидной керамики, допированных фуллеридах, дибориде магния, пниктидах.

12. Намагниченность, восприимчивость. Природа диамагнетизма, парамагнетизма, ферромагнетизма. Магнитные жидкости.

6. Образовательные технологии.

Используются следующие технологии: лекции-демонстрации и интерактивные лекции. Преподавание дисциплины проводится в форме авторских курсов по программам, которые составлены на основе результатов исследований, проведенных научными школами МГУ. Осуществляется привлечение студентов к научно-исследовательской деятельности.

7. Учебно-методические материалы для самостоятельной работы студентов.

Студентам предоставляются программа курса и план занятий. По теме каждой лекции указывается материал в источниках из списков основной и вспомогательной литературы, а также из интернет-ресурсов. Студентам предоставляются также примеры домашних заданий, контрольных вопросов и список вопросов к экзамену.

8. Ресурсное обеспечение:

- Перечень основной и дополнительной учебной литературы

Со всех компьютеров МГУ организован доступ к полным текстам научных журналов и книг на русском и иностранных языках. Доступ открыт по IP-адресам, логин и пароль не требуются: <http://nbmgu.ru/>

Основная литература:

1. Готтштайн Г. Физико-химические основы материаловедения. - М.: БИНОМ, 2009. - 400с.
2. Бутягин П.Ю. Химическая физика твердого тела. - М.: Изд-во МГУ, 2006. - 272с.
3. Чеботин В.Н. Физическая химия твердого тела. - М.: Химия, 1982. - 320с.
4. Киттель Ч. Введение в физику твердого тела. - М.: Наука, 1978. - 792с.

5. Павлов П.В., Хохлов А.Ф. Физика твердого тела. – М.: Высшая школа, 2000. – 494с.
6. Урусов В.С., Еремин Н.Н. Кристаллохимия. Краткий курс: Учебник. – М.: Изд-во МГУ, 2010. – 256с.
7. Гусев А.И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2005. – 416с.
8. Роуз-Инс А., Родерик Е. Введение в физику сверхпроводимости. – М.: Мир, 1972. – 272с.
9. Вест А. Химия твердого тела и ее приложения. – М.: Мир, 1988. – 558с (Ч.1), 336с (Ч.2).

Дополнительная литература:

1. Шаскольская М.П. Кристаллография. – М.: Высшая школа, 1976. – 391с.
2. Асланов Л.А. Инструментальные методы рентгеноструктурного анализа. – М. МГУ, 1983. 288с.
3. Тонков Е.Ю. Фазовые превращения при высоких давлениях. – М: Металлургия, 1988. – 464с (Т.1), 358с (Т.2).
4. Физические величины: Справочник. Под редакцией Григорьева И.С., Мейлихова Е.З. – М.; Энергоатомиздат, 1991. – 1232с.
5. Мэтьюз Ф., Ролингс Р. Композитные материалы. Механика и технология. – М: Техносфера, 2004. – 408с.
4. Попова С.В., Бенделиани Н.А. Высокие давления. – М.: Наука, 1974. – 170с.
5. Урусов В.С. Теоретическая кристаллохимия. – М.: Изд-во МГУ, 1987. – 275с.
6. Фахльман Б. Химия новых материалов и нанотехнологии. – Долгопрудный: Издательский дом Интеллект, 2011. – 464с.
7. Гантмахер В.Ф. Электроны в неупорядоченных средах. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2005. – 232с.
8. Хенней Н. Химия твердого тела. – М.: Мир, 1971. – 223с.

- Перечень используемых информационных технологий, используемых при осуществлении образовательного процесса, включая программное обеспечение, информационные справочные системы (при необходимости):

Интернет-ресурсы:

1. Materials Today: <http://www.materialstoday.com>
2. Экспресс-бюллетень «ПерсТ» (Перспективные технологии): <http://perst.issp.ras.ru/Control/Inform/perst.htm>
3. Нанотехнологическое сообщество «Нанометр»: <http://www.nanometer.ru>
4. Статьи соросовского образовательного журнала: www.pereplet.ru/cgi/soros/readdb.cgi

Материально-техническое обеспечение: специальных требований нет, занятия проводятся в обычной аудитории, оснащенной доской и мелом (фломастерами)

9. Язык преподавания – русский.

10. Преподаватели.

Ионов Сергей Геннадьевич, профессор, доктор физико-математических наук, ionov@highp.chem.msu.ru, тел. (495)9392057.

Фонды оценочных средств, необходимые для оценки результатов обучения

Образцы оценочных средств для текущего контроля усвоения материала и промежуточной аттестации - экзамена. На экзамене проверяется достижение промежуточных индикаторов компетенций, перечисленных в п.2.

Образцы оценочных средств для текущего контроля усвоения материала.

Примеры домашних заданий

(для решения некоторых задач студент самостоятельно должен найти недостающую информацию в основной или дополнительной литературе):

1. При высоких давлениях в цезии происходит несколько структурных фазовых переходов (Cs1-Cs11-Cs111). Как меняется коэффициент упаковки в фазах высокого давления?
2. В учебнике (4) приведен экспериментальный график изменения относительной длины алюминиевого стержня и относительного изменения параметра кристаллической решетки алюминия от температуры. Запишите в номенклатуре Хауффе квазихимическую реакцию которая приводит к различию КЛТР двумя различными методами. Оцените из этого графика равновесную концентрацию точечных дефектов при температуре 900К.
3. Определить ширину запрещенной зоны полупроводника, если известно, что при повышении температуры от 350 К до 400 К собственная концентрация увеличивается вдвое (считать, что с ростом температуры ширина запрещенной зоны изменяется по линейному закону).
4. Никель имеет энергию образования дефектов Шоттки 1.6 эВ, а дефектов Френкеля – 1.9 эВ. Оцените, во сколько раз будут отличаться концентрации этих дефектов при 900 К
5. Приведите три химических элемента, для которых выполняется закон Дюлонга и Пти, и три элемента, для которых не выполняется. Как это связано с температурой Дебая?
6. Выведите связь между линейными коэффициентами и объемными для монокристаллов: с простой кубической решеткой; с гексагональной решеткой.

Примеры контрольных вопросов

1. В чем различие между веществом и материалом?
2. Что такое квазикристалл?
3. Как дефекты по Шоттки и Френкеля влияют на плотность кристалла?
4. Докажите, что молекула XeF_2 имеет плоскую структуру.

5. Заполнение энергетических зон в полуметаллах и полупроводниках.
6. Может ли эффективная масса электрона (m^*) в твердом теле $m^*=100m_0$.
7. Какие дефекты в основном определяют прочность твердых тел?
8. В чем сущность правила Матиссена?

Перечень вопросов к экзамену:

1. Методы получения монокристаллов. Методы получения аморфных материалов.
2. Классификация твердых тел по характеру расположения атомов.
3. Квазикристаллы и их применение.
4. Определение структуры кристалла с использованием дифракционных методов.
5. Основные типы связей в твердых телах.
6. Аллотропия и полиморфизм. Политипия. Изоморфизм.
7. Полиморфные превращения химических веществ в условиях высокого давления.
8. Определение структуры кристалла с использованием дифракционных методов.
9. Механические свойства твердых тел.
10. Кинетическая (флуктуационная) теория прочности твердых тел.
11. Методы изучения механических свойств твердых тел.
12. Получение материалов интенсивной пластической деформацией.
13. Акустические и оптические фононы.
14. Тепловое расширение кристаллов.
15. Теплоемкость кристалла. Зависимость теплоемкости от температуры. Закон Дюлонга и Пти. Модели Эйнштейна и Дебая для теплоемкости твердых тел.
16. Теплопроводность и температуропроводность твердых тел.
17. Теплопроводность диэлектриков.
19. Теплопроводность металлов.
20. Зонная теория твердого тела.
21. Теория металлов Друде-Лоренца.
22. Методы определения удельного электросопротивления и эффекта Холла в твердых телах.
23. Основы теории перколяции.
24. Синтетические металлы на основе органических солей и интеркалированных соединений графита и дихалькогенидов металлов.
25. Дефекты по Шоттки. Равновесная концентрации дефектов.
26. Дефекты по Френкелю. Температурная зависимость концентрации дефектов.

27. Способы описания дефектных кристаллов квазихимическим методом.
28. Краевые, винтовые и смешанные дислокации.
29. Радиационные дефекты.
30. Дислокации и рост кристаллов. Вискеры.
31. Механизмы диффузии в кристаллах. I-ый и II-ой законы Фика.
32. Эффект Киркендала.
33. Экспериментальные методы измерения коэффициента диффузии.
34. Магнитные свойства кристаллов. Намагниченность, восприимчивость. Природа диамагнетизма, парамагнетизма, ферромагнетизма. Магнитные жидкости.
35. Сверхпроводимость. Основные свойства сверхпроводников.
36. Сверхпроводники 1-го и 2-го рода.
37. Основные положения микроскопической теории сверхпроводимости БКШ (Бардина-Купера-Шрифера).
38. Высокотемпературные сверхпроводники. Модели Д. Литтла и В.Л. Гинзбурга.
39. Технические применения сверхпроводников.

Методические материалы для проведения процедур оценивания результатов обучения

Шкала оценивания знаний, умений и навыков является единой для всех дисциплин (приведена в таблице ниже)

ШКАЛА И КРИТЕРИИ ОЦЕНИВАНИЯ РЕЗУЛЬТАТА ОБУЧЕНИЯ по дисциплине (модулю)				
Оценка	2	3	4	5
Знания	Отсутствие знаний	Фрагментарные знания	Общие, но не структурированные знания	Сформированные систематические знания
Умения	Отсутствие умений	В целом успешное, но не систематическое умение	В целом успешное, но содержащее отдельные пробелы умение (допускает неточности непринципального характера)	Успешное и систематическое умение
Навыки (владения)	Отсутствие навыков	Наличие отдельных навыков	В целом, сформированные навыки, но не в активной форме	Сформированные навыки, применяемые при решении задач

РЕЗУЛЬТАТ ОБУЧЕНИЯ	ФОРМА ОЦЕНИВАНИЯ
---------------------------	-------------------------

по дисциплине (модулю)	
<p>Знать сущность основных понятий, терминов, определений, законов, способов получения многофункциональных материалов</p> <p>Знать: методы исследования физико-химических свойств многофункциональных материалов, используемых в химии и физике твердого тела и современном материаловедении</p>	<p>мероприятия текущего контроля успеваемости, устный опрос на экзамене</p>
<p>Уметь проводить оценку структуры материалов</p> <p>Уметь обрабатывать и интерпретировать полученные экспериментальные результаты, используя современные теории, законы и модели, описывающие физические и химические свойства материалов при различных внешних воздействиях</p>	<p>мероприятия текущего контроля успеваемости, устный опрос на экзамене</p>
<p>Владеть современными методами исследования свойств материалов</p>	<p>мероприятия текущего контроля успеваемости, устный опрос на экзамене</p>