

Міністерство освіти і науки України

Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна

Кафедра хімічного матеріалознавства

Кафедра прикладної хімії

“ЗАТВЕРДЖУЮ”

Декан хімічного факультету



Калугін О.М.

“31” серпня 2023 р.

Робоча програма навчальної дисципліни

ТЕОРЕТИЧНІ МЕТОДИ ХІМІЇ ПОВЕРХНІ ТА ТВЕРДОГО ТІЛА

рівень вищої освіти магістр

галузь знань 10 Природничі науки

спеціальність 102 Хімія

освітня програма освітня-професійна програма “Хімія”

вид дисципліни за вибором

факультет хімічний

2023/ 2024 навчальний рік

Програму рекомендовано до затвердження вченою радою хімічного факультету
“ 30 ” серпня 2023 року, протокол № 8

РОЗРОБНИКИ ПРОГРАМИ:

Черановський В. О., доктор фізико-математичних наук, професор кафедри прикладної хімії

Коробов О. І., доктор хімічних наук, професор кафедри хімічного матеріалознавства

Програму схвалено на засіданні кафедри прикладної хімії

“ 29 ” серпня 2023 року, протокол № 1


Завідувач кафедри прикладної хімії


_____ Валентин ЧЕБАНОВ
(підпис)

Програму схвалено на засіданні кафедри хімічного матеріалознавства


“ 29 ” серпня 2023 року, протокол № 1

Завідувач кафедри хімічного матеріалознавства


_____ Олександр КОРОБОВ
(підпис)

Програму погоджено з гарантом освітньо-професійної програми “Хімія”


Гарант освітньо-професійної програми “Хімія”


_____ Андрій ДОРОШЕНКО
(підпис)

Програму погоджено науково-методичною комісією хімічного факультету

“ 29 ” серпня 2023 року, протокол № 1

Голова науково-методичної комісії хімічного факультету


_____ Павло ЄФІМОВ
(підпис)

ВСТУП

Програма навчальної дисципліни «Теоретичні методи хімії поверхні та твердого тіла» складена відповідно до освітньо-професійної (освітньо-наукової) програми підготовки магістрів;

спеціальність: 102 – хімія.

1. Опис навчальної дисципліни

1.1. Мета викладання навчальної дисципліни

Надати студентам уявлення про сучасний стан квантової хімії та статистичної термодинаміки твердого тіла з наголосом на теорію наноструктурованих матеріалів, а також низки фундаментальних проблем, які пов'язані з теоретичними дослідженнями в галузі хімії поверхні. Цей курс є одним з замикаючих курсів блоку "Комп'ютерна хімія і молекулярний дизайн" і зорієнтований на використання знань, які студенти отримали раніше, в цій досить складній галузі теоретичної хімії.

1.2. Основні завдання вивчення дисципліни

- Надати студентам уявлення про сучасний стан квантової хімії твердого тіла з наголосом на теорію наноструктурованих матеріалів.
- Мотивація студентів до вивчення сучасних проблем і результатів хімії поверхні, зокрема експериментальних та теоретичних підходів до дослідження модельних та реальних поверхонь різного типу, а також особливостей перебігу реакцій на різних поверхнях.
- Формування уявлень про основні варіанти та особливості взаємодії молекули з поверхнею, а також основні стадії хімічної реакції на поверхні.
- Висвітлення особливостей методів Монте Карло при дослідженні кінетики хімічних реакцій на поверхні.
- Розвиток навичок роботи з сучасною оглядовою літературою.

Вивчення дисципліни розвиває наступні загальні та фахові компетентності:

ЗК1. Знання та розуміння предметної області та розуміння професійної діяльності

ЗК 2. Здатність вчитися і оволодівати сучасними знаннями.

ЗК 3. Здатність до абстрактного мислення, аналізу та синтезу.

ЗК 4. Здатність застосовувати знання у практичних ситуаціях.

ЗК 5. Здатність до адаптації та дії в новій ситуації.

ЗК 6. Здатність генерувати нові ідеї (креативність).

ЗК 7. Здатність використовувати інформаційні та комунікаційні технології.

ЗК 8. Здатність оцінювати та забезпечувати якість виконуваних робіт.

ЗК 9. Здатність спілкуватися з представниками інших професійних груп різного рівня (з експертами з інших галузей знань/видів економічної діяльності).

ЗК 10. Здатність спілкуватися англійською та (за можливості) іншою іноземною мовою, як усно, так і письмово.

ЗК 11. Здатність діяти на основі етичних міркувань (мотивів).

ЗК 12. Здатність працювати автономно.

ЗК 13. Здатність до активного збереження довкілля.

ЗК 14. Здатність до пошуку, критичного аналізу та обробки інформації з різних джерел.

ФК 1. Здатність використовувати закони, теорії та концепції хімії у поєднанні із відповідними математичними інструментами для опису природних явищ.

ФК 2. Здатність будувати адекватні моделі хімічних явищ, досліджувати їх для отримання нових висновків та поглиблення розуміння природи, в тому числі з використанням методів молекулярного, математичного і комп'ютерного моделювання.

ФК 3. Здатність організовувати, планувати та реалізовувати хімічний експеримент.

ФК 4. Здатність інтерпретувати, об'єктивно оцінювати і презентувати результати свого дослідження.

ФК 5. Здатність застосовувати методи комп'ютерного моделювання для вирішення наукових, хіміко-технологічних проблем та проблем хімічного матеріалознавства.

ФК 6. Здатність здобувати нові знання в галузі хімії та інтегрувати їх із уже наявними.

ФК 7. Здатність дотримуватися етичних стандартів досліджень і професійної діяльності в галузі хімії (академічна доброчесність, ризики для людей і довкілля тощо).

ФК 15. Здатність проводити хімічний аналіз і контролю якості об'єктів довкілля.

1.3. Кількість кредитів: 4

1.4. Загальна кількість годин: 120

1.5. Характеристика навчальної дисципліни	
За вибором	
Денна форма навчання	Заочна (дистанційна) форма навчання
Рік підготовки	
1-й	1-й
Семестр	
2-й	2-й
Лекції	
32 год.	10 год.
Практичні, семінарські заняття	
Не передбачені	
Лабораторні заняття	
Не передбачені	Не передбачені
Самостійна робота	
88 год.	110 год.
Індивідуальні завдання	
Не передбачені	

1.6. Заплановані результати навчання

Знати: Традиційні і нові напрямки в квантовій хімії твердого тіла, такі як метод Хюкеля, зонна теорія твердого тіла, гамільтоніан Хабарда та метод валентних зв'язків; особливості термодинамічних характеристик низькорозмірних квантових систем; традиційні і нові напрямки в хімії поверхні; модельні уявлення про границі розділу твердого тіла і поверхні; особливості кристалографії та кристалохімії поверхні; основні теоретичні підходи до моделювання структурних та електронних властивостей чистої поверхні; моделі фізичної та хімічної адсорбції; метод Монте-Карло; геометрико-ймовірнісні моделі; наноструктуровані поверхні.

Вміти: Проводити аналітичні розрахунки електронної будови простих одновимірних і двовимірних кристалічних структур у рамках метода Хюкеля та інтерпретувати результати розрахунків. Орієнтуватися в сучасній літературі з хімії поверхні та сучасних засобах моделювання. Грамотно інтерпретувати результати сучасних досліджень (незрідка комбінованих, теоретичних та експериментальних) перебігу хімічних реакцій на поверхнях різного типу.

P1. Знати та розуміти наукові концепції та сучасні теорії хімії, а також фундаментальні основи суміжних наук.

P2. Глибоко розуміти основні факти, концепції, принципи і теорії, щостосуються предметної області, опанованої у ході магістерської програми, використовувати їх для

розв'язання складних задач і проблем, а також проведення досліджень з відповідного напрямку хімії.

P3. Застосовувати отримані знання і розуміння для вирішення нових якісних та кількісних задач хімії.

P4. Синтезувати хімічні сполуки із заданими властивостями, аналізувати їх і оцінювати відповідність заданим вимогам.

P5. Володіти методами комп'ютерного моделювання структури, параметрів і динаміки хімічних систем.

P6. Знати методологію та організації наукового дослідження.

P7. Вільно спілкуватися англійською та (за можливості) іншою іноземною мовою з професійних питань, усно і письмово презентувати результати досліджень з хімії іноземною мовою, брати участь в обговоренні проблем хімії.

P8. Вміти ясно і однозначно донести результати власного дослідження до фахової аудиторії та/або нефахівців.

P9. Збирати, оцінювати та аналізувати дані, необхідні для розв'язання складних задач хімії, використовуючи відповідні методи та інструменти роботи з даними.

P10. Планувати, організовувати та здійснювати експериментальні дослідження з хімії з використанням сучасного обладнання, грамотно обробляти їх результати та робити обґрунтовані висновки.

2. Тематичний план навчальної дисципліни

Розділ 1. Теоретичні методи квантової хімії твердого тіла

Тема 1. Одноелектронне наближення та зонна теорія твердого тіла.

Метод Хюкеля та наближення Хартрі-Фока у теорії електронної будови кристалів. Енергетичний спектр одновимірного ланцюжка атомів з простою елементарною коміркою у π -електронному наближенні. Опис домішкових станів у методі Хюкеля.

Тема 2. Електричні і магнітні властивості з точки зору зонної теорії.

Використання трансляційної симетрії для отримання точного одноелектронного спектру двох та тривимірних решіткових систем у методі Хюкеля. Одноелектронний енергетичний спектр графена. Електрична провідність з точки зору зонної теорії. Опис молекулярних магнетиків в рамках методу Хюкеля.

Тема 3. Багатоелектронні моделі в фізичній хімії твердого тіла.

Проблема електронної кореляції у теоретичному описі будови і властивостей наноматеріалів. Основні методи урахування кореляційних ефектів у квантовій хімії.

Тема 4. Теорія збурень виродженого рівня. Ефективні низькоенергетичні гамільтоніани.

Загальний формалізм Льовдіна у теорії збурень виродженого рівня на прикладі гамільтоніану методу валентних зв'язків для полієнового ланцюжка. Спіновий гамільтоніан Гейзенберга та t - J модель.

Тема 5. Застосування моделей Гейзенберга та Хабарда у теорії сильно корельованих електронних систем.

Теореми Ліба для гейзенбергівського спінового гамільтоніана та гамільтоніана Хабарда з напів заповненою зоною. Решіткова модель Кондо та металоорганічні ферімагнетики.

Тема 6. Гамільтоніан Хабарда з нескінченним відштовхуванням.

Енергетичний спектр та спін основного стану гамільтоніана Хабарда з нескінченним відштовхуванням. Теорема Нагаоки. Формалізм циклічних спінових перестановок та ефективні спінові гамільтоніани не гейзенбергівського типу.

Тема 7. Застосування методів групи перенормування для опису електронної будови наноструктурних матеріалів.

Метод групи перенормування у реальному просторі на прикладі розрахунку основного стану гейзенбергівського спінового ланцюжка. Загальна характеристика формалізму метода перенормування Вайта.

Тема 8. Теоретичні методи моделювання температурних і польових залежностей теплоємності та намагніченості наноструктурних матеріалів.

Застосування методів статистичної фізики для моделювання термодинамічних властивостей наноматеріалів. Аномалія Шотткі. Перехід Пайерлса. Метод трансформатриці для опису термодинаміки класичних та квантових систем.

Розділ 2. Теоретичні методи хімії поверхні.

Тема 9. Хімія та поверхня.

Традиційні і нові напрямки в науці про поверхні. Сучасні тенденції використання теоретичних методів в науці про поверхні. Мотивація докладного експериментального і теоретичного вивчення поверхонь і меж розділу фаз. Реальна поверхня: основні типи недосконалостей. Ретельно підготовлена поверхня як об'єкт дослідження.

Тема 10. Експериментальні методи хімії поверхні очима хіміка-теоретика.

Теоретичний мінімум основних експериментальних методів дослідження поверхні; суть методів та інформація, яку вони дозволяють отримати. Ультрафіолетова фотоелектронна спектроскопія, рентгенівська фотоелектронна спектроскопія, Оже-електронна спектроскопія, EXAFS (Extended X-ray absorption fine structure), дифракція повільних електронів, автоіонна мікроскопія, автоелектронна мікроскопія, скануюча тунельна мікроскопія, атомна силова мікроскопія.

Тема 11. Теоретичні підходи в хімії поверхні.

Ідеальна поверхня як дефект нескінченного тривимірного періодичного кристала: релаксація, реконструкція, поверхневі електронні стани. Двовимірна кристалографія поверхні: решітки Браве, Федоровські групи, елементарний кристалічний шар, незвідна кристалічна пластинка. Планігони, особливість опису поверхні в термінах планігонів. Проблема локалізації / делокалізації при теоретичному описі процесів на поверхні. Основні типи мікроскопічних моделей. Неперіодичні: вільний кластер, насичений кластер, занурений кластер; періодичні: суперкомірки, циклічний кластер. «За» і «проти» використання цих моделей у випадку різних іонних, ковалентних і металевих структур.

Тема 12. Взаємодії з поверхнею та на поверхні.

Основні варіанти взаємодії молекули з поверхнею: адсорбція, розсіювання, утворення квазічастинок, утворення резонансів. Приклади адсорбції: CO / Pt, H₂ / Pd (001), O₂ / Pt (111), H₂ / Si (100). Коефіцієнт прилипання. Проблема неадиабатичності при вивченні адсорбції.

Тема 13. Поверхнева дифузія.

Закономірності поверхневої дифузії. Основна відмінність дифузії на поверхні від дифузії в газовій фазі. Найпростіший варіант: дифузія одного атома по щільній упаковці таких же атомів. Можливі варіанти дифузії на поверхні з каналами. Що з цього може бути

застосовано для атомно гладких поверхонь. Особливості дифузії великих молекул на поверхні.

Тема 14. Реакції на поверхні.

Основні стадії хімічної реакції на поверхні. Послідовність побудови моделей: рівноважна адсорбція, дифузія реагентів, хімічні взаємодії. Залежність коефіцієнтів дифузії від ступеня і геометрії покриття поверхні, кореляція (взаємозалежність) дифузійних потоків. Ускладнення моделі: підповерхневі атоми, поверхневі оксиди, реконструкція поверхні. Основні типи просторово-часових структур, що утворюються в ході хімічної реакції на поверхні.

Тема 15. Метод Монте-Карло.

Прості приклади: обчислення числа π , обчислення інтеграла. Взаємозв'язок випадкових процесів і диференціальних рівнянь. Методи генерування (псевдо) випадкових чисел. Кінетичні методи Монте-Карло. Простий приклад: CO / Pt (111); трьохстадійний механізм Ленгмюра-Хіншельвуда. «За» і «проти» застосування методів Монте-Карло. Основні уявлення по метод ab initio КМС.

Тема 16. Наноструктуровані поверхні.

Тонкі і товсті плівки на поверхні твердого тіла. Механізми зростання плівок. Орієнтаційні співвідношення. Утворення і зростання зародків. Підходи до моделювання росту плівок. Геометрично-ймовірнісні моделі. Формалізм випадкових мозаїк. Поверхня як підкладка для наночастинок і наноансамблей. Наноструктуровані поверхні. Квантові точки. Chemical vapour deposition (CVD). Самоорганізація поверхневих наноструктур. Фасетовані поверхні.

3. Структура навчальної дисципліни

Назви розділів	Кількість годин											
	денна форма						заочна форма					
	усього	у тому числі					усього	у тому числі				
л		п	лаб.	інд.	с. р.	л		п	лаб.	інд.	с. р.	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Розділ 1. Назва												
Разом за розділом 1	60	16	-	-	-	44	60	5	-	-	-	55
Розділ 2. Назва												
Разом за розділом 2	60	16	-	-	-	44	60	5	-	-	-	55
Усього годин	120	32	-	-	-	88	120	10	-	-	-	110

4. Теми семінарських (практичних, лабораторних) занять

Не передбачені навчальним планом

5. Завдання для самостійної роботи

№ з/п	Види, зміст самостійної роботи	Кількість год.	
		ден.	заоч.
1	Одноелектронне наближення та зонна теорія кристалів.	6	8
2	Електричні і магнітні властивості з точки зору зонної теорії. Використання трансляційної симетрії для отримання точного одноелектронного спектру поверхні графіта.	6	8
3	Багатоелектронні моделі в фізичній хімії твердого тіла. Проблема електронної кореляції.	6	7
4	Гамільтоніани Гейзенберга та Хабарда. Решіткова модель Кондо та	6	7

	металоорганічні ферімагнетики.		
5	Теорія збурень виродженого рівня. Ефективні низькоенергетичні спінові гамільтоніани у методі валентних зв'язків.	5	6
6	Відображення Йордана-Вігнера. Гамільтоніан Хабарда з нескінченним відштовхуванням. Теорема Нагаоки.	5	6
7	Застосування методів групи перенормировки для опису електронної будови наноструктурних матеріалів.	5	6
8	Теоретичні методи моделювання температурних і польових залежностей теплоємності та намагніченості наноструктурних матеріалів. Ефект Шотткі. Перехід Пайерлса. Метод трансфер-матриці для класичних і квантових систем.	5	7
9	Хімія та поверхня.	5	6
10	Експериментальні методи хімії поверхні очами хіміка-теоретика.	5	6
11	Теоретичні підходи в хімії поверхні.	5	7
12	Взаємодії з поверхнею та на поверхні.	5	7
13	Поверхнева дифузія.	5	7
14	Реакції на поверхні.	6	7
15	Метод Монте-Карло.	6	7
16	Наноструктуровані поверхні.	7	8
	Разом	88	110

6. Індивідуальні завдання

Не передбачені навчальним планом

7. Методи навчання

Лекційні заняття

8. Методи контролю

Екзамен

9. Схема нарахування балів

Поточний контроль, самостійна робота, індивідуальні завдання		Разом	Екзамен (залікова робота)	Сума
Тестовий контроль під час лекцій				
Розділ 1	Розділ 2			
T1 – T8	T9 – T16			
15	15	30	70	100

T1, T2 ... – теми розділів.

Шкала оцінювання

Сума балів за всі види навчальної діяльності протягом семестру	Оцінка	
	для чотирирівневої шкали оцінювання	для дворівневої шкали оцінювання
90 – 100	відмінно	зараховано
70-89	добре	
50-69	задовільно	
1-49	незадовільно	не зараховано

10. Рекомендована література

Основна література

1. Иванов В.В. Слета Л.А. Квантовая химия. –Харьков Фолио, 2007.– 443 с.
2. Маттис Д. Теория магнетизма. – М.: Мир, 1965. – 407 с.
3. Черановский В.О., Иванова Е.Ф. Лекции по теме "Строение вещества" для студентов химического факультета. (.PDF-file 564kB)
4. Дьячков П.Н. Углеродные нанотрубки: строение, свойства, применения. – М.: издательство БИНОМ/Лаборатория знаний, 2006. – 290 с.
5. Черановский В.О. Эффективные спиновые гамильтонианы в теории низкоразмерных магнетиков. Вісник ХНУ. – 2004, №626. Хімія. Вип.11(34). С.367-382.
6. Gross A. Theoretical Surface Science; Microscopic Perspective. Springer, Berlin, 2002.
7. Desjonqueres M. C., D. Spanjaard D. Concepts in Surface Physics. Springer, Berlin, 2000.
8. Davison S. G., Steslicka M. Basic Theory of Surface States. Oxford University Press, USA, 1996.
9. Masel R. Principles of Adsorption and Reaction on Solid Surfaces. Wiley, New York, 1996.
10. Хофман Р. Строение твердых тел и поверхностей. М.: Мир, 1990.
11. Моррисон С. Химическая физика поверхности твердого тела. М.: Мир, 1980.
12. Зенгуил Э. Физика поверхности. М.: Мир. 1990.
13. Бехштедт Ф., Эндерлайн Р. Поверхности и границы раздела полупроводников. М.: Мир. 1990.
14. Вудраф Д., Делчар Т. Современные методы исследования поверхности. М.: Мир. 1989.
15. Адамсон А. Физическая химия поверхностей. М.: Мир. 1979
16. Radeke M. R., Carter E.A. Ab initio dynamics of surface chemistry // Annu. Rev. Phys. Chem. – 1997. – V. 48. – P. 243–70.
17. Bonn M., Kleyn A.W., Kroes G. J. Real time chemical dynamics at surfaces // Surf. Sci. – 2001. – V. 500. – P. 475-499.
18. Rosei F., Rosei R. Atomic description of elementary surface processes: diffusion and dynamics // Surf. Sci. – 2001. – V. 500. – P. 395-413.
19. Жидомиров Г.М., Михейкин И.Д. Кластерное приближение в квантово-химических исследованиях адсорбции и поверхностных структур // Итоги науки и техники. Строение и химическая связь. 1984. Т. 9. 163 с.
20. Impact of Surface Science on Catalysis. Gates B. C., Knoezinger H. (eds.). Academic Press, 2001.

Допоміжна література

Релевантні оглядові публікації у наступних періодичних виданнях

1. Surface Science Reports
2. Surface Science
3. Applied Surface Science
4. Topics in Catalysis
5. ACS Catalysis

11. Посилання на інформаційні ресурси в Інтернеті, відео-лекції, інше методичне забезпечення

1. Файл-сервер хімічного факультету ХНУ імені В.Н. Каразіна: <http://www-chemistry.univer.kharkov.ua/uk/node/424>

**Критерії оцінювання навчальних досягнень студентів з дисципліни
«ТЕОРЕТИЧНІ МЕТОДИ ХІМІЇ ПОВЕРХНІ ТА ТВЕРДОГО ТІЛА»**

Знання студентів оцінюється за наступними критеріями:

– «відмінно» – екзаменаційна робота свідчить про те, що студент міцно засвоїв теоретичний матеріал, всебічно орієнтується в усіх основних темах курсу: відповідь побудовано логічно; дано переконливі відповіді на запитання, які потребують висловити своє ставлення до тієї чи іншої проблеми;

– «добре» – екзаменаційна робота свідчить про те, що студент добре засвоїв теоретичний матеріал та орієнтується в усіх основних темах курсу: відповідь побудовано логічно; дано відповіді на запитання, які потребують висловити своє ставлення до тієї чи іншої проблеми, при цьому можуть бути похибки у логіці викладу;

– «задовільно» – екзаменаційна робота свідчить про те, що студент в основному засвоїв теоретичний матеріал, але орієнтується не в усіх основних темах курсу: відповідь побудовано не досить логічно; не дано відповіді на запитання, які потребують висловити своє ставлення до тієї чи іншої проблеми;

– «незадовільно» – екзаменаційна робота свідчить про те, що студент не засвоїв теоретичний матеріал, не орієнтується у більшості основних тем курсу: не орієнтується в рекомендованій літературі.