

Міністерство освіти і науки України

Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна

Кафедра хімічного матеріалознавства

Кафедра прикладної хімії

**“ЗАТВЕРДЖУЮ”**

Проректор з науково-педагогічної  
роботи

\_\_\_\_\_

“ \_\_\_\_\_ ” \_\_\_\_\_ 2018 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

2018 / 2019 навчальний рік

Програму рекомендовано до затвердження вченою радою хімічного факультету  
31 серпня 2018 року, протокол № 7

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;

протокол від 29 серпня 2018 року, № 1

Завідувач кафедри прикладної хімії

\_\_\_\_\_ / В. А. Чебанов /  
(підпис)

Програму схвалено на засіданні кафедри хімічного матеріалознавства;

протокол від 31 серпня 2018 року, № 1

Завідувач кафедри хімічного матеріалознавства

\_\_\_\_\_ / О. І. Коробов /  
(підпис)

Програму погоджено методичною комісією хімічного факультету

Протокол від 31 серпня 2018 року № 1

Голова методичної комісії хімічного факультету

\_\_\_\_\_ / П. В. 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 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.

#### 1.3. Кількість кредитів: 5

#### 1.4. Загальна кількість годин: 150

| 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.                                   | 20 год.                             |
| Практичні, семінарські заняття            |                                     |
| Не передбачені                            |                                     |
| Лабораторні заняття                       |                                     |
| Не передбачені                            |                                     |
| Самостійна робота                         |                                     |
| 118 год.                                  | 130 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-ймовірні 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.

## 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  $\pi$ -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 гейзенберґівського 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 трансфер-матриці 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 пластина. 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, H<sub>2</sub> / Pd (001), O<sub>2</sub> / Pt (111), H<sub>2</sub> / 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  $\pi$ , 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         |
| <b>Розділ 1. Назва</b> |                 |              |      |      |       |            |              |              |      |      |       |            |
| Разом за розділом 1    | 75              | 16           | -    | -    | -     | 59         | 75           | 10           | -    | -    | -     | 65         |
| <b>Розділ 2. Назва</b> |                 |              |      |      |       |            |              |              |      |      |       |            |
| Разом за розділом 2    | 75              | 16           | -    | -    | -     | 59         | 75           | 10           | -    | -    | -     | 65         |
| <b>Усього годин</b>    | <b>150</b>      | <b>32</b>    | -    | -    | -     | <b>118</b> | <b>150</b>   | <b>20</b>    | -    | -    | -     | <b>130</b> |

#### 4. Теми семінарських (практичних, лабораторних) занять

Не передбачені навчальним планом

#### 5. Завдання для самостійної роботи

| № з/п | Види, зміст самостійної роботи   | Кількість годин |       |
|-------|--|-----------------|-------|
|       |  | ден.            | заоч. |
| 1     | Одноелектронне наближення та зонна теорія кристалів.   | 8               | 10    |
| 2     | Електричні і магнітні властивості з точки зору зонної теорії. Використання трансляційної симетрії для отримання точного одноелектронного спектру поверхні графіта. | 8               | 10    |
| 3     | Багатоелектронні моделі в фізичній хімії твердого тіла. Проблема електронної кореляції.  | 7               | 8     |

|    |  |     |     |
|----|--|-----|-----|
| 4  | Гамільтоніани Гейзенберга та Хабарда. Решіткова модель Кондо та металоорганічні ферімагнетики.   | 8   | 9   |
| 5  | Теорія збурень виродженого рівня. Ефективні низькоенергетичні спінові гамільтоніани у методі валентних зв'язків.   | 7   | 7   |
| 6  | Відображення Йордана-Вігнера. Гамільтоніан Хабарда з нескінченним відштовхуванням. Теорема Нагаоки.  | 7   | 7   |
| 7  | Застосування методів групи перенормировки для опису електронної будови наноструктурних матеріалів.   | 7   | 7   |
| 8  | Теоретичні методи моделювання температурних і польових залежностей теплоємності та намагніченості наноструктурних матеріалів. Ефект Шоттки. Перехід Пайерлса. Метод трансфер-матриці для класичних і квантових систем. | 7   | 7   |
| 9  | Хімія та поверхня.   | 7   | 7   |
| 10 | Експериментальні методи хімії поверхні очима хіміка-теоретика.   | 7   | 7   |
| 11 | Теоретичні підходи в хімії поверхні.   | 7   | 8   |
| 12 | Взаємодії з поверхнею та на поверхні.  | 7   | 8   |
| 13 | Поверхнева дифузія.  | 7   | 8   |
| 14 | Реакції на поверхні.   | 8   | 9   |
| 15 | Метод Монте-Карло.   | 8   | 9   |
| 16 | Наноструктуровані поверхні.  | 8   | 9   |
|    | Разом  | 118 | 130 |

### 6. Індивідуальні завдання

Не передбачені навчальним планом

### 7. Методи контролю

Екзамен

### 8. Схема нарахування балів

| Поточний контроль, самостійна робота, індивідуальні завдання |          |       | Екзамен<br>(залікова<br>робота) | Сума |
|--|----------|-------|---------------------------------|------|
| Тестовий контроль під час лекцій                             |          | Разом |                                 |      |
| 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                    |

## 9. 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

## 10. 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>