

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
БУРЯТСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

В Е С Т Н И К
БУРЯТСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО
УНИВЕРСИТЕТА

Выпуск 3

ХИМИЯ, ФИЗИКА

Журнал включен Высшей аттестационной комиссией в Перечень ведущих рецензируемых научных журналов и изданий, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание ученых степеней доктора и кандидата наук


ИЗДАТЕЛЬСТВО
Улан-Удэ
2013

Редакционный совет «Вестника БГУ»

С.В. Калмыков, чл.-кор. РАО, д-р пед. наук, проф. (председатель); *И.К. Шаранхаев*, канд. физ.-мат. наук, доц. (зам. председателя); *Н.Н. Татарникова* (зам. председателя, директор Издательства БГУ); *Т.С. Базарова*, канд. пед. наук, доц.; *Д.И. Бураев*, д-р ист. наук, проф.; *А.В. Гаськов*, д-р пед. наук, проф.; *Н.Ж. Дагбаева*, д-р пед. наук, проф.; *Ц.З. Доржиев*, д-р биол. наук, проф.; *С.С. Имixelова*, д-р филол. наук, проф.; *Л.П. Ковалева*, канд. филол. наук, проф.; *К.Б-М. Митупов*, д-р ист. наук, проф.; *В.Е. Хитрихеев*, д-р мед. наук, проф.; *И.И. Осинский*, д-р филос. наук, проф.; *М.Н. Очиров*, д-р пед. наук, проф.; *М.В. Бадмаева*, д-р филос. наук, доц.; *В.В. Хахинов*, д-р хим. наук, проф.

Редакционная коллегия выпуска

В.В. Хахинов, д-р хим. наук, проф. (главный редактор); *Д.Д. Сандитов*, д-р физ.-мат. наук, проф.; *Ж.Г. Базарова*, д-р хим. наук, проф.; *Л.Н. Корсун*, канд. хим. наук, доц.; *Б.Б. Намсараев*, д-р биол. наук, проф.

Научное издание

**В Е С Т Н И К
БУРЯТСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА**

Выпуск 3

ХИМИЯ, ФИЗИКА

Свидетельство о регистрации ПИ №ФС77-36152 от 06 мая 2009 г.
Федеральная служба по надзору в сфере связи, информационных технологий
и массовых коммуникаций (Роскомнадзор)

Перевод на английский язык
А.Ц. Эрдынеев

Редактор Я.С. Суворова
Компьютерная верстка Т.А. Олоевой

Свидетельство о государственной аккредитации
№ 1289 от 23 декабря 2011 г.

Подписано в печать 27.03.13. Формат 60 x 84 1/8.
Усл. печ. л. 18,14. Уч.-изд. л. 11,37. Тираж 1000. Заказ 409.

Издательство Бурятского госуниверситета
670000, г. Улан-Удэ, ул. Смолина, 24 а
e-mail: riobsu@gmail.com

© Бурятский госуниверситет, 2013

ХИМИЯ

УДК 546.92

© Л.П. Шаулина, Т.Г. Ермакова, Н.П. Кузнецова,
А.С. Зайцева, Г.Ф. Прозорова

СОРБЦИЯ ИОНОВ ЗОЛОТА МОДИФИЦИРОВАННЫМ СОПОЛИМЕРОМ 1-ВИНИЛ-1,2,4-ТРИАЗОЛА С АКРИЛОНИТРИЛОМ

В статических условиях исследованы сорбционные свойства модифицированного сополимера винилтриазола и акрилонитрила по отношению к тетрахлоридному комплексу золота.

Ключевые слова: сорбция, тетрахлоридный комплекс золота, извлечение.

L.P. Shaulina, T.G. Ermakova, N.P. Kuznetsova, A.S. Zaitseva, G.F. Prozorova

SORPTION OF GOLD IONS BY MODIFIED COPOLYMER 1-VINYL-1,2,4-TRIAZOLE AND ACRYLONITRILE

Sorbption properties of modified copolymer of vinyltriazole and acrylonitrile have been studied in static conditions in relation to tetrachloride complex of gold.

Keywords: sorbption, tetrachloride complex of gold, extraction.

Эффективность действия комплексообразующих сорбентов (КС) связана не только с наличием в структуре функциональных групп, но и состоянием полимерной матрицы, ее жесткостью. Полимерная матрица должна обеспечивать доступ ионов-комплексообразователей к донорным атомам [1, 2]. Наряду с известными комплексообразующими сорбентами, содержащими в своей структуре атомы азота в составе винилпиридина, винилимидазола и т.д. [3], представляют интерес соединения на основе 1-винил-1,2,4-триазола (ВТ). Методом рентгеноструктурного анализа показано, что координация ионов металлов обеспечивается атомом азота гетероцикла в четвертом положении. Сополимеры ВТ проявляют свойства и анионообменников за счет способности к протонизации атомов азота. Установлено, что на сорбционную активность сополимеров влияет состав полимерной матрицы [4, 5].

Целью работы явилось изучение сорбционных характеристик сополимера 1-винил-1,2,4-триазола с акрилонитрилом (АН) – С1 и его модифицированного образца – С1' (введение олигомера ЭД-20 и термическая обработка) по отношению к тетрахлоридному комплексу золота $[\text{AuCl}_4]^-$.

Сорбент С1 синтезировали радикальной сополимеризацией ВТ (20 мол.%) с АН (80 мол.%) в ДМСО в присутствии ДАК (0.6 мас.%) при 70 °С в течение 2 ч. В полученный вязкий раствор вводили раствор эпоксиднодианового олигомера ЭД-20 в ДМСО (0.3 мас.%), перемешивали в течение 20 мин. Сополимер осаждали в воду. Получены белые гранулы с выходом 6.64 г (66%), соотношением ВТ:АН=20:80, $[\eta]=3.13$ дл/г. Сорбент С1' – сополимер С1 модифицирован эпоксидной смолой и нагреванием при 130 °С в течение 1 ч. Получены светло-коричневые гранулы, термически стабильные до 280 °С.

Введение сшивающего реагента ЭД-20 в растворы сополимера (для формования) и его температурную обработку проводили для получения трехмерной химической сетки, которая образуется за счет взаимодействия эпоксидных групп олигомера ЭД-20 с атомом азота в 4-ом положении триазольного цикла.

ИК и КР-спектры образцов регистрировали на спектрометре Bruker IFS-25 в таблетках с KBr и на приборе Varian Resolutions Pro 3100 ATR. Кривые ТГА образцов сополимеров выполняли на дериватографе Q-1500D (МОМ, Венгрия), скорость нагрева 5 °С/мин.

В ИК спектре сополимера С1 исчезают полосы поглощения винильных групп (1654 см^{-1}), присутствуют характерные полосы триазольного кольца, см^{-1} : 3119 (С-Н), 1630 и 1507 (С=N), 1436 (С-N), 1277 (N-N), 1005 (С-Н); 663(С-N) и акрилонитрильного фрагмента: 2934 (CH_2), 2242 ($\text{C}\equiv\text{N}$). В ИК спектре прогретого образца С1' отсутствует полоса 917 см^{-1} , которая относится к колебаниям эпок-

сидных групп олигомера. Полосы триазольного и акрилонитрильного фрагментов остаются неизменными. Формы устойчивы в воде, кислых и щелочных средах и органических растворителях.

Сорбционные характеристики устанавливали в статическом режиме при комнатной температуре. Концентрацию ионов металлов в растворе контролировали атомно-абсорбционным методом. Сорбционная активность КС зависит от природы и концентрации кислот. Как следует из данных табл. 1, для модифицированной формы сополимера наблюдается уменьшение сорбционной активности по отношению к тетрахлоридному комплексу золота. Снижение сорбции с увеличением концентрации кислот для формы С1' отмечается в меньшей степени. Данные табл. 2 свидетельствуют, что время установления равновесия и время полусорбции практически не изменяются для термообработанной формы. Но в целом для исследуемых соединений время установления равновесия при сорбции значительно больше, чем для сорбентов ВТ с другими сомономерами.

Таблица 1

Влияние концентрации и природы кислот на извлечение тетрахлоридного комплекса золота ($m_{\text{сорбента}} = 10 \text{ мг}$; $C_{\text{Au}} = 1000 \text{ мкг/20 мл}$; $t = 120 \text{ мин}$)

C _{кислоты} , М	Извлечение [AuCl ₄] ⁻ , %					
	Сорбент С1			Сорбент С1'		
	HCl	H ₂ SO ₄	HNO ₃	HCl	H ₂ SO ₄	HNO ₃
1.0	75	91	85	60	70	52
2.0	60	88	76	60	68	52
3.0	50	85	61	60	65	52
4.0	48	77	47	59	60	47
5.0	46	74	32	58	58	45
6.0	45	75	28	58	45	45
7.0	42	74	25	57	40	44

Таблица 2

Время установления равновесия и время полусорбции при извлечении тетрахлоридного комплекса золота ($m_{\text{сорбента}} = 10 \text{ мг}$; $C_{\text{Au}} = 1000 \text{ мкг/20 мл}$)

Кислота, 1М	Образец	t, мин	t _{1/2} , мин
HCl	С1	60	20
	С1'	60	18
H ₂ SO ₄	С1	30	10
	С1'	30	10
HNO ₃	С1	-	-
	С1'	55	15

Таблица 3

Значения сорбционной емкости (СЕ) и коэффициентов распределения (D) золота в 1М растворах кислот

Среда	С1		С1'	
	СЕ, мг·г ⁻¹	D, см ³ ·г ⁻¹	СЕ, мг·г ⁻¹	D, см ³ ·г ⁻¹
HCl	120	8.4·10 ³	98	5.2·10 ³
HNO ₃	150	3.0·10 ³	125	8.0·10 ³

Эффективность сорбентов оценивали с использованием кривых равновесного распределения (рис.), которые отличаются по форме. Для модифицированного образца отмечается четко выраженный S-образный характер, связанный, очевидно, с особенностями механизма взаимодействия.

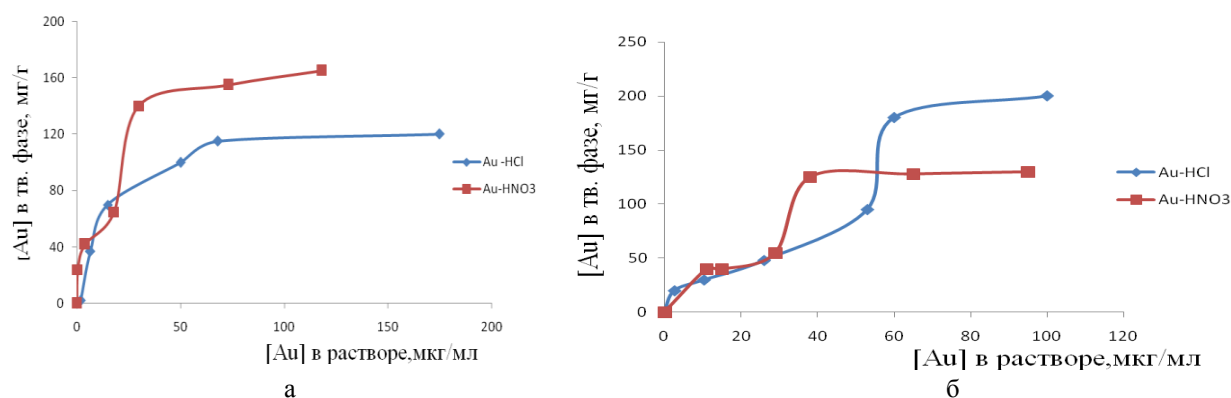


Рис. Кривые равновесного распределения тетрахлоридного комплекса золота: а – для С1; б – для С1'

В табл. 3 приведены значения сорбционной емкости и коэффициентов распределения для 1М растворов кислот, рассчитанные из кривых равновесного распределения. Сравнивая значения сорбционной емкости со значениями для сорбентов ВТ с другими сшивающими агентами или сомономерами, следует отметить, что при значительном содержании атомов азота (32,53%) сорбционная емкость для исследуемых соединений является невысокой. Это связано с тем, что в сополимере соотношение компонентов ВТ:АН=1:4; ИК-спектроскопические данные свидетельствуют о неучастии в координации атома азота акрилонитрильного фрагмента. Активными являются атомы азота гетероцикла в положении четыре, содержание которых значительно меньше. Коэффициенты распределения являются средними, поэтому для извлечения микроколичеств золота следует брать большую навеску сорбента.

Термообработанный образец сохраняет способность избирательно извлекать ионы меди и благородных металлов в 1М растворах кислот из растворов, содержащих ионы железа, никеля, кобальта и цинка. Термообработанная форма сополимера теряет сорбционную активность в циклах сорбция – десорбция золота.

Таким образом, исследование показало, что термообработка сополимера 1-винил-1,2,4-триазола с акрилонитрилом приводит к снижению его сорбционной активности.

Литература

1. Сорбционное концентрирование микрокомпонентов для целей химического анализа / Ю.А. Золотов и др. // Успехи химии. – 2005. – Т.74. – №1. – С. 41–66.
2. Симанова С.С., Бурмистрова Н.М., Афонин М.В. Химические превращения соединений палладия в сорбционных процессах // Российский химич. журн. – 2006. – Т.50. – №4. – С. 19–25.
3. Мясоедова Г.В., Саввин С.Б. Хелатообразующие сорбенты. – М.: Наука, 1984. – 172 с.
4. Извлечение серебра комплексообразующими сорбентами на основе 1-винил-1,2,4-триазола / Т.Г. Ермакова и др. // Журн. прикладной химии. – 2009. – Т. 82, вып. 10. – С. 1750–1754.
5. Сорбционные свойства сополимеров 1-винил-1,2,4-триазола с дивинилсульфидом по отношению к благородным металлам и ртути / Л.П. Шаулина и др. // Разделение и концентрирование в аналитической химии: материалы междунар. симп. – Краснодар, 2005. – С. 205.

Шаулина Людмила Павловна, кандидат химических наук, доцент, кафедра аналитической химии, Иркутский государственный университет, 664033, Иркутск, ул. Лермонтова, 126, e-mail:dekanat@chem.isu.ru

Ермакова Тамара Георгиевна, кандидат химических наук, старший научный сотрудник, лаборатория функциональных синтетических и природных полимеров, Иркутский институт химии СО РАН, 664033, Иркутск, ул. Фаворского, 1, e-mail:ermakova@irioc.irk.ru

Кузнецова Надежда Петровна, кандидат химических наук, старший научный сотрудник, лаборатория функциональных синтетических и природных полимеров, Иркутский институт химии СО РАН.

Зайцева Анастасия Сергеевна, магистрант, химический факультет, Иркутский государственный университет.

Прозорова Галина Федоровна, доктор химических наук, зав. лабораторией функциональных синтетических и природных полимеров, Иркутский институт химии СО РАН

Shaulina Ludmila Pavlovna, candidate of chemical sciences, associate professor, Department of Analytical Chemistry, Irkutsk State University, 664033, Irkutsk, Lermontova Str., 126.

Ermakova Tamara Georgievna, candidate of chemical sciences, senior researcher, Laboratory of Functional Synthetic and Natural Polymers, Institute of Chemistry SB RAS, 664033, Irkutsk, Favorsky Str., 1.

Kuznetsova Nadezhda Petrovna, candidate of chemical sciences, senior researcher, Laboratory of Functional Synthetic and Natural Polymers, Institute of Chemistry SB RAS, 664033, Irkutsk, Favorsky Str., 1.

Zaitseva Anastasiya Sergeevna, graduate student, Department of Chemistry, Irkutsk State University, 664033, Irkutsk, Lermontova Str. 126.

Prozorova Galina Fedorovna, doctor of chemical sciences, Head of the Laboratory of Functional Synthetic and Natural Polymers, Institute Of Chemistry SB RAS, 664033, Irkutsk, Favorsky Str., 1.

УДК 546.33.34.57.776.87

© И.Ю. Котова

ФАЗООБРАЗОВАНИЕ В СИСТЕМАХ Ag_2MoO_4 – $MMoO_4$ – $Al_2(MoO_4)_3$, M – Zn, Cd, Ca

*Работа выполнена при частичной финансовой поддержке гранта № 3.6021.2011
Министерства образования и науки РФ*

Методом РФА изучено фазообразование в субсолидусной области систем Ag_2MoO_4 – $MMoO_4$ – $Al_2(MoO_4)_3$, M – Zn, Cd, Ca. В системе Ag_2MoO_4 – $ZnMoO_4$ – $Al_2(MoO_4)_3$ установлено образование соединения $AgZn_3Al(MoO_4)_5$ и фазы переменного состава $Ag_{1-x}Zn_{1-x}Al_{1+x}(MoO_4)_3$. Тройной молибдат $AgZn_3Al(MoO_4)_5$ кристаллизуется в триклинной сингонии (пр. гр. $P\bar{1}$, $Z = 2$). $Ag_{1-x}Zn_{1-x}Al_{1+x}(MoO_4)_3$ относится к структурному типу NASICON (пр. гр. $R\bar{3}c$, $Z = 6$).

Ключевые слова: фазообразование, молибдаты, фаза переменного состава.

I.Yu. Kotova

PHASE FORMATION IN THE SYSTEMS Ag_2MoO_4 – $MMoO_4$ – $Al_2(MoO_4)_3$, M – Zn, Cd, Ca

The phase formation in the field of subsolidus Ag_2MoO_4 – $MMoO_4$ – $Al_2(MoO_4)_3$, M – Zn, Cd, Ca has been studied by the XRD method. Within the system Ag_2MoO_4 – $ZnMoO_4$ – $Al_2(MoO_4)_3$ the formation of compound $AgZn_3Al(MoO_4)_5$ and of variable composition phase $Ag_{1-x}Zn_{1-x}Al_{1+x}(MoO_4)_3$ has been determined. The triple molybdate $AgZn_3Al(MoO_4)_5$ crystallizes in the triclinic system (sp. gr. $P\bar{1}$, $Z = 2$). $Ag_{1-x}Zn_{1-x}Al_{1+x}(MoO_4)_3$, it refers to the structural type NASICON (sp. gr. $R\bar{3}c$, $Z = 6$).

Keywords: phase formation, molybdates, variable composition phase.

Ранее было изучено фазообразование в системе с участием молибдатов серебра, магния и алюминия и установлено образование новых соединений $AgMg_3Al(MoO_4)_5$ и $Ag_{1-x}Mg_{1-x}Al_{1+x}(MoO_4)_3$, $0 \leq x \leq 0.4$. Фаза переменного состава $Ag_{1-x}Mg_{1-x}Al_{1+x}(MoO_4)_3$ относится к структурному типу NASICON (пр. гр. $R\bar{3}c$). $AgMg_3Al(MoO_4)_5$ кристаллизуется в триклинной сингонии (пр. гр. $P\bar{1}$, $Z = 2$) [1, 2]. Кристаллохимические особенности тройных молибдатов, относящихся к структурному типу NASICON, объясняют их высокую ионную проводимость, а параметры электропроводности $AgMgAl(MoO_4)_3$ ($\sigma = 8,29 \cdot 10^{-3}$ См·см⁻¹, $E_a = 0,39$ эВ при 450 °С) [2] даже позволяют отнести его к суперионным проводникам. Наличие таких свойств стимулирует интерес к изучению систем, получению тройных молибдатов и электрофизическим исследованиям этих соединений.

Целью данной работы является изучение фазообразования в молибдатной системе с участием серебра, цинка, кадмия, кальция и алюминия в субсолидусной области, определение условий твердофазного синтеза соединений.

Экспериментальная часть

Исходными компонентами послужили предварительно синтезированные по твердофазной методике молибдаты серебра, цинка, кадмия, кальция и алюминия, полученные ступенчатым отжигом $AgNO_3$ (х.ч.), ZnO (х.ч.), CdO (х.ч.), $CaCO_3$ (ч.), $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (х.ч.) и триоксида молибдена (х.ч.) в стехиометрическом соотношении при 350–450 °С (Ag_2MoO_4), 400–600 °С ($ZnMoO_4$), 300–700 °С ($Al_2(MoO_4)_3$) и 400–800 °С ($CdMoO_4$, $CaMoO_4$). Рентгенографические и термические характеристики полученных соединений удовлетворительно согласуются с данными [3–6]. Двойные молибдаты $Ag_2Zn_2(MoO_4)_3$ и $AgAl(MoO_4)_2$ были получены твердофазным путем из соответствующих средних молибдатов по методикам [7, 8].

Фазообразование в системе $\text{Ag}_2\text{MoO}_4\text{-ZnMoO}_4\text{-Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ изучали методом «пересекающихся разрезов» в субсолидусной области. В связи с тем, что система $\text{Ag}_2\text{MoO}_4\text{-Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ бинарна лишь в концентрационном диапазоне 50–0 мол.% Ag_2MoO_4 [9], изучение тройной солевой системы ограничили областью $\text{Ag}_2\text{Zn}_2(\text{MoO}_4)_3\text{-ZnMoO}_4\text{-Al}_2(\text{MoO}_4)_3\text{-AgAl}(\text{MoO}_4)_2$. Разрез $\text{ZnMoO}_4\text{-AgAl}(\text{MoO}_4)_2$, на котором образуются промежуточные фазы, исследовали во всей области концентраций через 5–10 мол.%, вблизи новых соединений – через 2–2.5 мол.%. Контроль за фазовым составом в процессе установления равновесия осуществляли рентгенографически.

Предварительное изучение твердофазных реакций в системах $\text{Ag}_2\text{MoO}_4\text{-M}\text{MoO}_4\text{-Al}_2(\text{MoO}_4)_3$, M = Cd, Ca проводили на образцах, содержащих компоненты в мольных соотношениях 1:2:1 и 1:6:1, которые ступенчато (с шагом 50°) отжигали на воздухе в интервале 350–700 °С. Для установления возможных областей гомогенности, существующих в системах $\text{Ag}_2\text{MoO}_4\text{-M}\text{MoO}_4\text{-Al}_2(\text{MoO}_4)_3$, были приготовлены образцы $\text{Ag}_{1-x}\text{M}_{1-x}\text{Al}_{1+x}(\text{MoO}_4)_3$ с шагом $\Delta x = 0.1$ в интервале $0 \leq x \leq 0.7$, которые ступенчато отжигали на воздухе через 50° , начиная с 350 °С, с промежуточной гомогенизацией через каждые 20–30 ч. Продолжительность прокаливания при каждой температуре составляла не менее 50–100 ч. Каждому повышению температуры предшествовало рентгенографическое исследование образцов. Для определения границ области гомогенности проводился рентгенофазовый анализ закаленных на воздухе препаратов.

Рентгенографические исследования проведены на порошковом автоматическом дифрактометре D8 Advance фирмы Brukeraks (CuK_α -излучение, графитовый монохроматор, максимальный угол $2\theta = 90^\circ$, шаг сканирования $0.01\text{--}0.02^\circ$, экспозиция 1 сек в каждой точке). Съемка образцов для определения параметров элементарных ячеек осуществлялась на автодифрактометрах Guinier G670 HUBER и на Termo ARL (CuK_α , геометрия съемки на отражение, интервал углов $2\theta = 5\text{--}85^\circ$, шаг сканирования 0.02°). Параметры элементарных ячеек уточняли методом наименьших квадратов с использованием пакета программ ICDD для подготовки экспериментальных стандартов.

Результаты и обсуждение

С целью поиска новых тройных молибдатов изучено фазообразование в системах $\text{Ag}_2\text{MoO}_4\text{-M}\text{MoO}_4\text{-Al}_2(\text{MoO}_4)_3$. Установлено, что в системе $\text{Ag}_2\text{MoO}_4\text{-ZnMoO}_4\text{-Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ образуется $\text{AgZn}_3\text{Al}(\text{MoO}_4)_5$ и фаза переменного состава $\text{Ag}_{1-x}\text{Zn}_{1-x}\text{Al}_{1+x}(\text{MoO}_4)_3$, представляющая собой твердый раствор вычитания на основе тройного молибдата $\text{AgZnAl}(\text{MoO}_4)_3$ и формирующаяся вдоль разреза $\text{AgZnAl}(\text{MoO}_4)_3\text{-Al}_2(\text{MoO}_4)_3$. По данным рентгенофазового анализа образование фазы $\text{Ag}_{1-x}\text{Zn}_{1-x}\text{Al}_{1+x}(\text{MoO}_4)_3$ начинается при 450 °С. С увеличением температуры до 500–520 °С скорость взаимодействия возрастает и прокаливание смеси тройных молибдатов в течение 100–150 ч приводит к выделению $\text{Ag}_{0.7}\text{Zn}_{0.7}\text{Al}_{1.3}(\text{MoO}_4)_3$ в индивидуальном состоянии. При более высоком содержании катионов алюминия на рентгенограммах появляются слабые рефлексы $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$. Надо отметить, что выделить в индивидуальном виде $\text{Ag}_{1-x}\text{Zn}_{1-x}\text{Al}_{1+x}(\text{MoO}_4)_3$ при $x = 0\text{--}0.2$ в условиях эксперимента не удалось.

Рентгенографический анализ показал, что по расположению рефлексов на рентгенограммах и соотношению интенсивностей $\text{Ag}_{1-x}\text{Zn}_{1-x}\text{Al}_{1+x}(\text{MoO}_4)_3$ изоструктурны тройному молибдату натрия-цинка-скандия [10], имеющего ромбоэдрическую решетку (пр. гр. $R\bar{3}c$, $Z=6$). Параметры элементарной ячейки $\text{Ag}_{0.7}\text{Zn}_{0.7}\text{Al}_{1.3}(\text{MoO}_4)_3$ – $a = 9.1542(9)$, $c = 22.7987(22)$ Å. Результаты индирования порошковой дифрактограммы $\text{Ag}_{0.7}\text{Zn}_{0.7}\text{Al}_{1.3}(\text{MoO}_4)_3$ представлены в табл.

Твердофазный синтез $\text{AgZn}_3\text{Al}(\text{MoO}_4)_5$ осуществляли отжигом стехиометрических смесей средних молибдатов при 400–520 °С. В однофазном состоянии соединение получено в результате 180–200 ч прокаливания исходных компонентов при 500–520 °С. Рентгенографическое исследование синтезированного $\text{AgZn}_3\text{Al}(\text{MoO}_4)_5$, показало, что оно изоструктурно полученному нами ранее $\text{NaMg}_3\text{In}(\text{MoO}_4)_5$ [11] и кристаллизуется в триклинной сингонии (пр. гр. $P\bar{1}$, $Z = 2$).

Фазообразование в системах $\text{Ag}_2\text{MoO}_4\text{-M}\text{MoO}_4\text{-Al}_2(\text{MoO}_4)_3$, M – Cd, Ca отличается от предыдущего отсутствием соединений. Тройные молибдаты $\text{AgM}_3\text{Al}(\text{MoO}_4)_5$ и $\text{Ag}_{1-x}\text{M}_{1-x}\text{Al}_{1+x}(\text{MoO}_4)_3$ не образуются с молибдатами двухвалентных металлов, кристаллизующимися в структурном типе шеелита (M – Ca) [12], а также с CdMoO_4 , находящимся на границе морфотропного перехода от структуры шеелита к структуре $\alpha\text{-MnMoO}_4$.

Таблица

Результаты индирования рентгенограммы $Ag_{0.7}Zn_{0.7}Al_{1.3}(MoO_4)_3$

$2\theta_{\text{эксп.}}, \circ$	I/I_0	$d_{\text{эксп.}}, \text{Å}$	h k l
13.564	1	6.523	102
19.353	3	4.583	110
22.633	100	3.925	113
23.368	10	3.805	006
23.715	14	3.749	202
27.362	6	3.257	204
30.043	18	2.972	211
30.542	41	2.925	116
30.800	8	2.901	212
33.375	4	2.683	108
33.878	21	2.644	300
35.816	4	2.505	215
39.326	<1	2.289	220
40.658	16	2.217	119
40.845	2	2.208	217
41.163	2	2.191	1010
41.578	3	2.170	306
41.792	<1	2.159	312
43.787	4	2.066	218
44.070	<1	2.053	307
45.799	2	1.979	315
46.252	11	1.961	226
46.451	4	1.953	402
47.828	4	1.900	0012
48.584	5	1.872	404
49.993	3	1.823	317
50.265	3	1.814	321
50.773	3	1.7967	322
52.069	1	1.7550	1112
52.507	7	1.7414	318
52.814	3	1.7320	324
53.719	2	1.7049	2111
53.949	3	1.6982	229
54.241	5	1.6898	325
54.344	4	1.6868	413
56.496	6	1.6275	408
58.015	4	1.5885	327
58.225	2	1.5833	3110
58.557	3	1.5751	416

Таким образом, впервые изучено фазообразование в системах Ag_2MoO_4 - M MoO_4 - $Al_2(MoO_4)_3$, $M = Zn, Cd, Ca$. Установлено образование $AgZn_3Al(MoO_4)_5$ и фазы переменного состава $Ag_{1-x}Zn_{1-x}Al_{1+x}(MoO_4)_3$. Определены кристаллографические характеристики $Ag_{0.7}Zn_{0.7}Al_{1.3}(MoO_4)_3$. Установлено, что $Ag_{1-x}Zn_{1-x}Al_{1+x}(MoO_4)_3$ относится к структурному типу НАСИКОН (пр. гр. $R\bar{3}c$), принадлежность к которому дает возможность предполагать наличие высокой ионной проводимости.

Литература

1. Котова И.Ю., Корсун В.П. Фазообразование в системе Ag_2MoO_4 - $MgMoO_4$ - $Al_2(MoO_4)_3$ // Журн. неорган. химии. – 2010. – Т. 55. – №6. – С. 1022–1025.
2. Котова И.Ю., Белов Д.А., Стефанович С.Ю. Ag^+ -проводящие насиконоподобные фазы $Ag_{1-x}Mg_{1-x}R_{1+x}(MoO_4)_3$, ($R = Al, Sc, 0 \leq x \leq 0.5$) // Журн. неорган. химии. – 2011. – Т. 56 – №8. – С. 1259–1263.
3. Kohlmuller R., Faurie J.-P. Etude des systemes MoO_3 - Ag_2MoO_4 et MoO_3 - MO ($M = Cu, Zn, Cd$) // Bull. Soc. Chim.France. – 1968. – №11. – P. 4379–4382.
4. Gatehouse B.M. Alkali Metal and Silver Molybdates and Polymolybdates Some Recently Determined // J. Less. Common Metals. – 1974. – V. 36. – P. 53–59.

5. Жуковский В.М. Статика и динамика процессов твердофазного синтеза молибдатов двухвалентных элементов: автореф. дис. ... д-ра хим. наук. – Свердловск: Изд-во Урал. гос. ун-та, 1974. – 41 с.
6. Плясова Л.М., Кефели Л.М. Рентгенографическое исследование молибдатов хрома и алюминия // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. – 1967. – Т. 3. – №5. – С. 906–908.
7. Giquel-Mayer P.C., Mayer M., Perez G. Etude Structural du Molybdate Double d'Argent et de Zinc $Ag_2Zn_2Mo_3O_{12}$ // Acta Crystallogr. – 1981. – В. 37. – №5. – С. 1035–1039.
8. Двойные молибдаты алюминия, галлия, индия, хрома, железа и висмута с одновалентными серебром и таллием / А.П. Перепелица и др. // Журн. неорган. химии. – 1977. – Т. 22. – №4. – С. 994–997.
9. Хайкина Е.Г., Басович О.М., Хальбаева К.М. Фазообразование в серебросодержащих молибдатных системах с участием трехвалентных металлов // Тез. докл. III Всерос. науч. конф. по физ.-хим. анализу. – Махачкала, 2007. – С. 8–10.
10. Лазорьяк Б.И., Ефремов В.А. Фазы переменного состава $Na_{2x}M_2^{II}Sc_{2(1-x)}(MoO_4)_3$ (M=Zn, Cd, Mg) // Журн. неорган. химии. – 1987. – Т. 32. – №3. – С. 652–656.
11. Синтез и кристаллоструктурное исследование тройного молибдата $NaMg_3In(MoO_4)_5$ / Р.Ф. Клевцова и др. // Журн. структур. химии. – 1993. – Т. 34. – №5. – С. 147–151.
12. Порай-Кошиц М.А., Атовмян Л.О. Кристаллохимия и стереохимия координационных соединений молибдена. – М.: Наука, 1974. – 232 с.

Котова Ирина Юрьевна, кандидат химических наук, научный сотрудник, лаборатория оксидных систем, Байкальский институт природопользования СО РАН, 670047, Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 8; кафедра общей и неорганической химии, Бурятский государственный университет, 670000, Улан-Удэ, ул. Смолина, 24а, e-mail: ikotova@binm.bscnet.ru

Kotova Irina Yurievna, candidate of chemical sciences, researcher, Laboratory of Oxide Systems, Baikal Institute of Nature Management SB RAS, 670047, Ulan-Ude, Sakhyanova Str., 8; Department of General and Inorganic Chemistry, Buryat State University, 670000, Ulan-Ude, Smolin Str., 24a, e-mail: ikotova@binm.bscnet.ru

УДК 546.553.637

© Т.Н. Хамаганова, Т.Г. Хумаева

СИНТЕЗ ОРТОБОРАТОВ $Sr_3TR_2(BO_3)_4$, TR = Sm, Ho, Y, Yb

Методом твердофазных реакций синтезированы ортобораты состава $Sr_3TR_2(BO_3)_4$ (3:1:4). Полученные фазы были изучены рентгенофазовым анализом.

Ключевые слова: рентгенофазовый анализ, фаза, бораты.

T.N. Khamaganova, T.G. Khumaeva

SYNTHESIS OF ORTHOBORATES $Sr_3TR_2(BO_3)_4$, TR = Sm, Ho, Y, Yb

The orthoborates of $Sr_3TR_2(BO_3)_4$ (3:1:4) composition were synthesized by the method of solid-state reactions. The obtained phases were studied using X-ray phase analysis.

Keywords: X-ray phase analysis, phase, borates.

Ранее нами исследованы структуры двойных боратов бария и редкоземельных элементов состава $Ba_3TR_2(BO_3)_4$, TR = La, Pr [1–2]. Интерес к этим соединениям объясняется высокими значениями эффективной люминесценции и устойчивостью соединений. На основе двойных боратов $M_3TR_2(BO_3)_4$, TR = PЗЭ, M = Ca, Sr, Ba были получены люминофоры зеленого цвета, по яркости не уступающие промышленным [3]. Поэтому внимание исследователей в последние годы сфокусировано на соединениях этого состава [4–6].

Известно, что соединения $Sr_3TR_2(BO_3)_4$, где TR = Pr, La, Nd, Y кристаллизуются в нецентросимметричной пр.гр. $Rc2_1n$ [7–9], поэтому соединения этого семейства могут обладать нелинейно-оптическими свойствами.

Цель работы – синтез и исследование ортоборатов $Sr_3TR_2(BO_3)_4$ (3:1:4), где TR = PЗЭ.

Экспериментальная часть

В качестве исходных веществ использовали оксиды редкоземельных элементов Sm_2O_3 (х.ч.), Ho_2O_3 (х.ч.), Yb_2O_3 (х.ч.), Y_2O_3 (х.ч.) с содержанием основного компонента не менее 99,9%, карбонат стронция SrCO_3 квалификации (х.ч.) и борную кислоту H_3BO_3 (х.ч.). Синтез образцов осуществляли методом твердофазных реакций при ступенчатом отжиге стехиометрических количеств исходных реагентов в интервале температур 350–1000 °С в платиновых тиглях на воздухе. Отжиг образцов выполняли в течение 90–100 ч с многократным перетирами. Достижение равновесия в образцах контролировали рентгенографически. Съемку образцов проводили на порошковом автодифрактометре D8 Advance Bruker AXS (CuK_α – излучение, графитовый монохроматор).

Результаты и их обсуждение

Четкие рефлексы на рентгенограммах образцов $\text{Sr}_3\text{TR}_2(\text{BO}_3)_4$, TR = Sm, Ho, Y, Yb, отсутствие линий исходных и возможных промежуточных соединений указывали на получение нами индивидуальных фаз. Сравнение рентгенограмм полученных соединений с приведенными в литературе показало их сходство. Соединение $\text{Sr}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_4$ кристаллизуется в ромбической сингонии и имеет нецентросимметричную пр. гр. $\text{Pc}2_1\text{n}$ с параметрами элементарной ячейки $a = 8,694$ (8) Å, $b = 15,971$ (1) Å, $c = 7,391$ (2) Å и $Z = 4$ [10]. Проекция структуры на плоскость (001) показана на рис. 1. Основными структурными единицами являются изолированные BO_3 -треугольники, кислородные полиэдры атомов стронция и иттрия. Атомы иттрия занимают два различных кристаллографических положения (Y1 и Y2), и каждый из них имеет КЧ = 8. Колонки полиэдров $\text{Y}(2)\text{O}_8$, связанные общими ребрами, выстроены вдоль оси – c . Расстояние между двумя соответствующими атомами Y равно значению параметра c . Атомы стронция занимают три позиции с КЧ = 8, 9 и 10. Все полиэдры иттрия и стронция, объединяясь между собой общими ребрами, образуют трехмерный каркас. На рис. 2. приведены рентгенограммы полученных нами $\text{Sr}_3\text{TR}_2(\text{BO}_3)_4$, TR = Sm, Ho, Y, Yb образцов при 1000 °С.

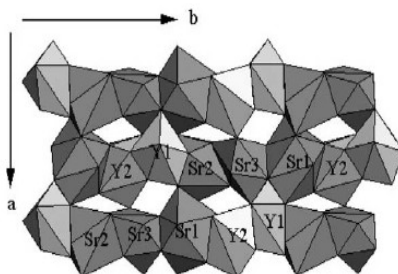


Рис. 1. Проекция Sr- и Y- полиэдров на плоскость (001) по [10]

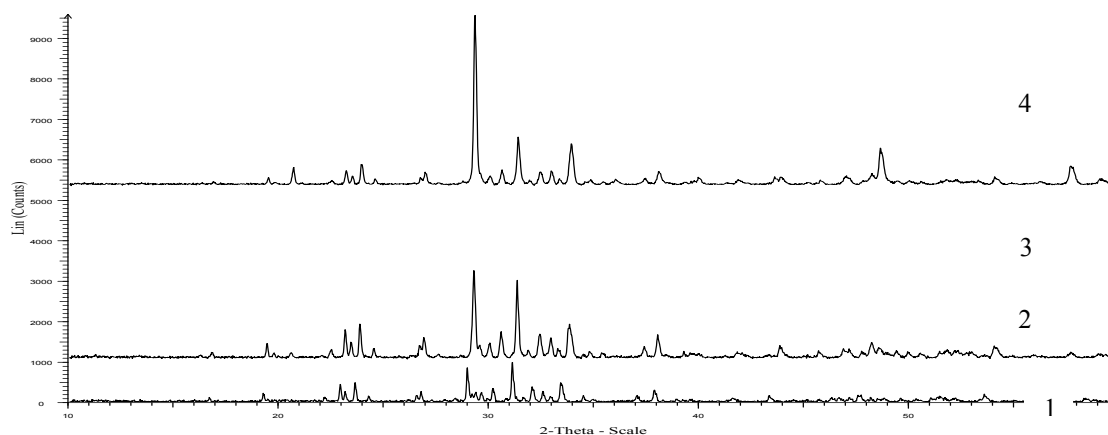


Рис. 2. Рентгенограммы образцов ортоборатов $\text{Sr}_3\text{TR}_2(\text{BO}_3)_4$, TR = Sm (1), Ho (2), Y (3), Yb (4)

Литература

1. Кристаллические структуры $\text{Ba}_3\text{TR}_2(\text{BO}_3)_4$, TR = La, Pr / Т.Н. Хамаганова и др. // Кристаллография. – 1990. – Т. 35. – №4. – С. 856–860.
2. Хамаганова Т.Н., Трунов В.К. Рентгенографическое исследование двойных боратов состава $\text{Ba}_3\text{TR}_2(\text{BO}_3)_4$, TR = PЗЭ // Журн. неорган. химии. – 1993. – Т. 38. – №12. – С. 195–1959.
3. Постолов В.С., Бендерская Л.П. Синтез и исследование люминесцентных свойств смешанных боратов PЗЭ и щелочноземельных металлов // Сб. науч. тр. ВНИИ люминофоров и особо чистых веществ. – Ставрополь, 1975. – Вып. 12. – С. 84–87.
4. The growth and spectroscopic characteristics of $\text{Ca}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_4:\text{Er}^{3+}$ laser crystal / С.-Y. Tu and oth. // J. Crystal Growth. – 2004. – V.260. – P. 410–413.
5. Crystal growth and spectral properties of $\text{Yb}^{3+}:\text{Sr}_3\text{La}_2(\text{BO}_3)_4$ crystal / J.-G. Pan and oth. // Optical Materials. – 2006. – V.28. – P. 250–254.
6. Han B., Zhang J., Lu Y.-H. Novel Emitting-Color Tunable Phosphors $\text{Ba}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_4:\text{Ce}^{3+}$, Tb^{3+} with Efficient Energy Transfer for Near-UV Light-Emitting Diodes // J. Am. Ceram. Soc. – 2012. – P. 1–5.
7. Палкина К.К., Кузнецов В.Г., Моруга Л.Г. Кристаллическая структура $\text{Pr}_2\text{Sr}_3(\text{BO}_3)_4$ // Журн. структур. химии. – 1973. – Т.14. – № 6. – С. 1053–1057.
8. Абдуллаев Г.К., Мамедов Х.С., Амиров С.Т. Кристаллическая структура $\text{La}_2\text{Sr}_3(\text{BO}_3)_4$ // Кристаллография. – 1973. – Т.18. – №5. – С. 1075–1077.
9. Абдуллаев Г.К., Мамедов Х.С. Кристаллическая структура $\text{Nd}_2\text{Sr}_3(\text{BO}_3)_4$ // Журн. структур. химии. – 1974. – Т.15. – №1. – С. 157–159.
10. Zhang Y., Li Y. Red photoluminescence and crystal structure of $\text{Sr}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_4$ // J. of Alloys and Compounds. – 2004. – V.384. – P. 88–92.

Хамаганова Татьяна Николаевна, кандидат химических наук, старший научный сотрудник, лаборатория оксидных систем, Байкальский институт природопользования СО РАН, 670047, Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6, e-mail: khamaganova@binm.bsnet.ru

Хумаева Туяна Гатыповна, аспирант, лаборатория оксидных систем, Байкальский институт природопользования СО РАН, 670047, Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6, e-mail: tuyana8383@mail.ru

Khamaganova Tatyana Nikolaevna, candidate of chemical sciences, senior researcher, Laboratory of Oxide System, Baikal Institute of Nature Management SB RAS, 670047, Ulan-Ude, Sakhyanova Str., 6, e-mail: khamaganova@binm.bsnet.ru

Khumaeva Tuyana Gatyrovna, postgraduate student, Laboratory of Oxide Systems, Baikal Institute of Nature Management SB RAS, 670047, Ulan-Ude, Sakhyanova Str., 6, e-mail: tuyana8383@mail.ru

УДК 548.0

© Б.Н. Цыдыпова, А.А. Павлюк

ВЫРАЩИВАНИЕ КРИСТАЛЛОВ ДВОЙНОГО МОЛИБДАТА $\text{Li}_8\text{Bi}_2(\text{MoO}_4)_7$

Определены состав шихты и параметры процесса выращивания кристаллов $\text{Li}_8\text{Bi}_2(\text{MoO}_4)_7$ из раствора в расплаве на затравку. Выращены кристаллы $\text{Li}_8\text{Bi}_2(\text{MoO}_4)_7$, пригодные для оптических измерений.

Ключевые слова: двойной молибдат, выращивание кристаллов, модифицированный метод Чохральского.

B.N. Tsydyпова, A.A. Pavlyuk

CRYSTALS OF DOUBLE MOLYBDATE $\text{Li}_8\text{Bi}_2(\text{MoO}_4)_7$ GROWTH

The composition of charge and the parameters of crystals $\text{Li}_8\text{Bi}_2(\text{MoO}_4)_7$ growth process have been determined while they are obtained from solution in the melt on a seed. Crystals $\text{Li}_8\text{Bi}_2(\text{MoO}_4)_7$, suitable for optical measurements have been grown.

Keywords: double molybdate $\text{Li}_8\text{Bi}_2(\text{MoO}_4)_7$.

В системе $\text{Li}_2\text{MoO}_4\text{--Bi}_2(\text{MoO}_4)_3$ кроме $\text{LiBi}(\text{MoO}_4)_2$ образуется еще один двойной молибдат состава $\text{Li}_8\text{Bi}_2(\text{MoO}_4)_7$, кристаллизующийся в тетрагональной решетке (пр. гр. $\overline{1}4$), отличной от шеелита. Параметры элементарной ячейки $\text{Li}_8\text{Bi}_2(\text{MoO}_4)_7$: $a = 21.130(3)$, $c = 5.287(1)$ Å. В целом молибдат представляет собой новый структурный тип (рис. 1) и не встречается у других солеобразных соединений с тетраэдрическими оксоанионами. Уникальность $\text{Li}_8\text{Bi}_2(\text{MoO}_4)_7$ вызвана особым положением висмута в ряду трехвалентных металлов, причинами которого являются, с одной стороны, большой ионный

радиус Bi^{3+} , а с другой – в силу наличия неподеленной электронной пары $6s^2$ – склонность к образованию висмутом небольшого числа достаточно прочных ковалентных связей [1, 2].

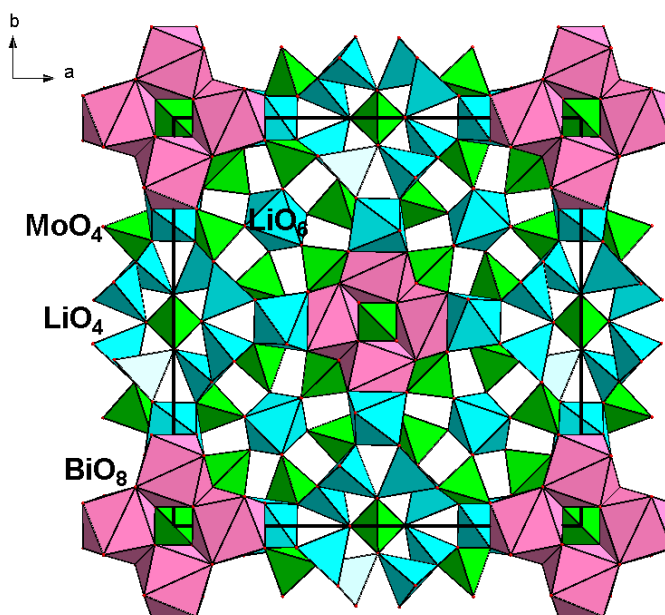


Рис. 1. Проекция структуры $\text{Li}_8\text{Bi}_2(\text{MoO}_4)_7$ на плоскость (001) [3]

В литературе нет сведений о выращивании кристаллов $\text{Li}_8\text{Bi}_2(\text{MoO}_4)_7$, пригодных для физических исследований. В то же время кристаллы данного соединения могут представлять практический интерес для лазерной техники и нелинейной оптики, поскольку отсутствует центр симметрии. В отличие от $\text{LiBi}(\text{MoO}_4)_2$, двойной молибдат Li–Bi состава 4:1 плавится incongruently ($610\text{ }^\circ\text{C}$), что является принципиальным препятствием для выращивания однородных кристаллов традиционным методом Чохральского из стехиометрического расплава. Первые кристаллы $\text{Li}_8\text{Bi}_2(\text{MoO}_4)_7$ небольших размеров ($0.06 \times 0.05 \times 0.5\text{ мм}^3$) для изучения кристаллической структуры были получены из раствора в расплаве $\text{Li}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ в условиях спонтанной кристаллизации [1]. Возможность кристаллизации $\text{Li}_8\text{Bi}_2(\text{MoO}_4)_7$ из раствора в расплаве предопределила выбор направления поиска способа выращивания объемных однородных кристаллов.

В настоящей работе найден состав шихты и установлены параметры процесса роста кристаллов $\text{Li}_8\text{Bi}_2(\text{MoO}_4)_7$ на затравку модифицированным методом Чохральского как наиболее подходящим для выращивания кристаллов из высокотемпературного раствора-расплава [4].

Экспериментальная часть

Исходная шихта для выращивания кристаллов приготовлена методом твердофазного синтеза при температуре $500\text{--}550\text{ }^\circ\text{C}$ обжигом смеси карбоната лития, оксида висмута марки (ос. ч.) и оксида молибдена квалификации (ч. д. а.), взятых в стехиометрическом соотношении. Рентгенофазовый анализ продуктов синтеза осуществляли на автоматическом порошковом дифрактометре ДРОН-3М ($R = 192\text{ мм}$, CuK_α -излучение, Ni-фильтр, детектор сцинтилляционный с амплитудной дискриминацией, щели Соллера на первичном и отраженном пучках 2.5°) в области углов 2θ от 5 до 60° , с шагом сканирования углов 0.03° и временем накопления в точке $1\text{--}2\text{ с}$.

Для выращивания кристаллов использовалась лабораторная установка НХ620Н. Шихта помещалась в платиновый тигель диаметром 70 мм и высотой 120 мм , сверху плотно закрытый платиновой крышкой с узким патрубком. Атмосфера выращивания – воздух. Кристаллизационная печь состояла из двух зон, температура в которых поддерживалась с помощью двух терморегуляторов ПИТ-3 с относительной точностью $\pm 0.1^\circ$.

Исследование растворимости проводили методом «пробных» затравок [5]. В качестве затравок использовали спонтанно образующиеся мелкие (~1 мм) кристаллы на конце платиновой проволоки, опущенной в пересыщенный раствор-расплав. Температуру равновесия кристалл-расплав устанавливали по показаниям датчика массы и измеряли Pt-Pt/Rh термопарой (компаратор Р3003).

С целью определения состава шихты, из которой возможен рост однородных кристаллов $\text{Li}_8\text{Bi}_2(\text{MoO}_4)_7$, проведено изучение растворимости $\text{Li}_8\text{Bi}_2(\text{MoO}_4)_7$ в расплаве $\text{Li}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ (рис. 2). Из раствора-расплава с концентрацией двойного молибдата 30 мол. % при скорости вытягивания ~1 мм/сут на неориентированную затравку были выращены первые однородные кристаллы $\text{Li}_8\text{Bi}_2(\text{MoO}_4)_7$ (рис. 3).

При выращивании кристаллов из раствора-расплава $\text{Li}_8\text{Bi}_2(\text{MoO}_4)_7\text{--Li}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ обнаружен существенный недостаток: растворитель взаимодействовал с выращенным кристаллом и затравкодержателем, в связи с чем был проведен поиск нового состава растворителя, исключая такое взаимодействие. Как выяснилось, этому условию удовлетворяет эвтектика системы $\text{Li}_2\text{MoO}_4\text{--Li}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ (47 мол. % MoO_3 – 53 мол. % Li_2MoO_4). Данный растворитель не взаимодействует с выращенным кристаллом и может быть использован для выращивания однородных кристаллов двойного молибдата. Растворимость кристаллов $\text{Li}_8\text{Bi}_2(\text{MoO}_4)_7$ в расплаве эвтектики системы $\text{Li}_2\text{MoO}_4\text{--Li}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ достигает 40 мол. % (рис. 4), что достаточно для создания пересыщения при росте кристаллов методом Чохральского с линейной скоростью несколько мм/сут. Используя шихту такого состава, были проведены эксперименты по определению оптимальных условий выращивания однородных кристаллов.

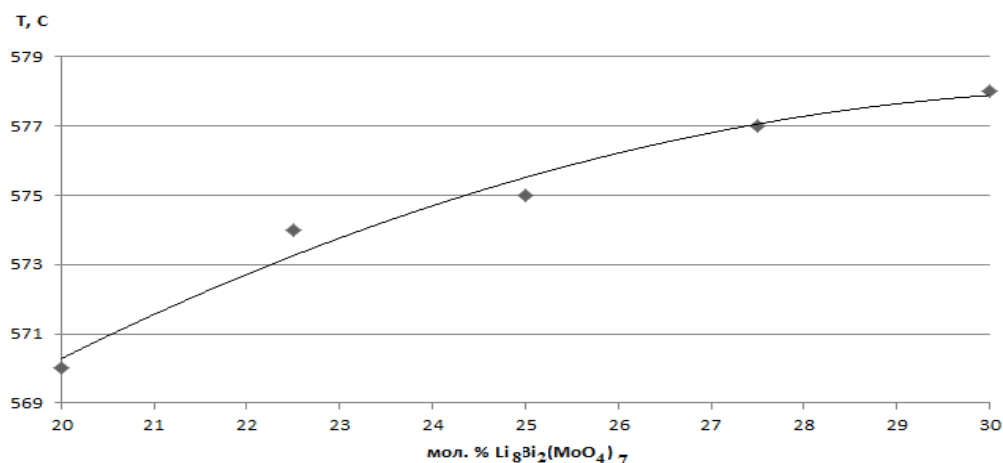


Рис. 2. Температурная зависимость растворимости $\text{Li}_8\text{Bi}_2(\text{MoO}_4)_7$ в расплаве $\text{Li}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$



Рис. 3. Кристалл $\text{Li}_8\text{Bi}_2(\text{MoO}_4)_7$, выращенный из раствора в расплаве $\text{Li}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ на неориентированную затравку

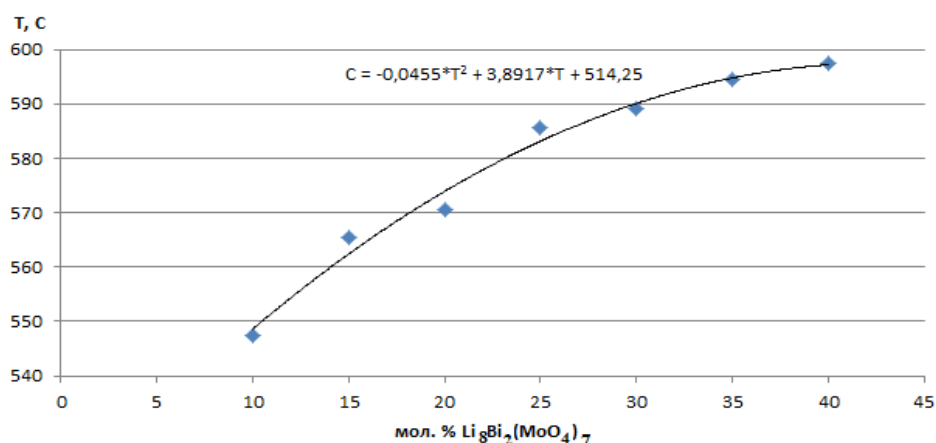


Рис. 4. Температурная зависимость растворимости $\text{Li}_8\text{Bi}_2(\text{MoO}_4)_7$ в расплаве эвтектики системы $\text{Li}_2\text{MoO}_4\text{-Li}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$

Для достижения нужного распределения температуры в кристаллизационном контейнере (платиновом тигле) в расплаве и над расплавом меняли вертикальное положение тигля в печи и использовали различные по конструкции крышки из шамотного кирпича, закрывающие тигель сверху. Таким образом, градиенты температуры в приповерхностной зоне расплава можно было менять от ≈ 0.5 до 1 град/см (вертикально-осевые) и от ≈ 0.1 до 0.5 град/см (радиальные). Отмечено, что в условиях распределения температуры в тигле, представленной на рис. 5, возможен рост однородных кристаллов $\text{Li}_8\text{Bi}_2(\text{MoO}_4)_7$ на затравки в диапазоне массовой скорости роста от 0.1 до 1 г/сутки.

Идентификация полученных кристаллов осуществлена методами ДТА и РФА (рис. 6). Показано, что однородная часть кристаллов представляет собой фазу $\text{Li}_8\text{Bi}_2(\text{MoO}_4)_7$.

Было установлено, что при выращивании кристаллов $\text{Li}_8\text{Bi}_2(\text{MoO}_4)_7$ даже при небольших скоростях вытягивания (~ 1 мм/сут) происходит неустойчивый рост по разным направлениям: в кристаллах образуются блоки и включения второй фазы (рис. 7), что возникает при повышенной скорости вращения затравки (30–40 об/мин). Рост кристаллов $\text{Li}_8\text{Bi}_2(\text{MoO}_4)_7$ отличается значительной анизотропией: скорость роста по направлению [001] намного больше, чем по другим кристаллографическим направлениям. В этом случае неполное перемешивание раствора-расплава и незначительные колебания температуры ($\pm 0.2\text{--}0.5$ град) приводят к критическому переохлаждению (пересыщению) и, как следствие, образованию включений и блоков.

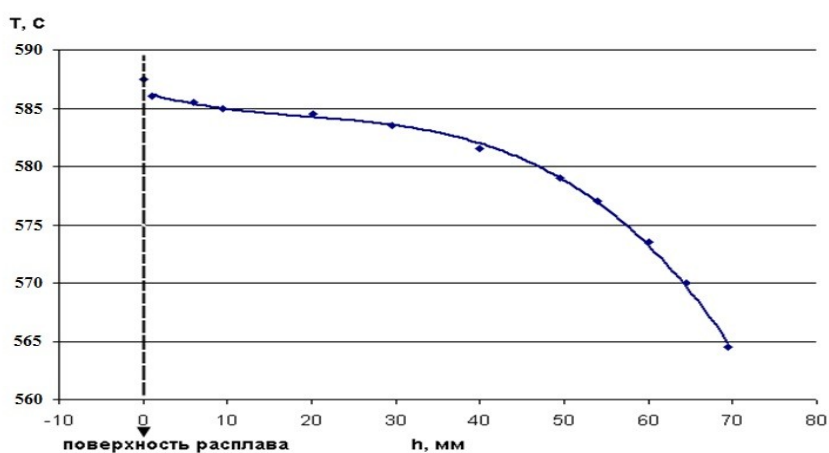


Рис. 5. Распределение температуры в тигле

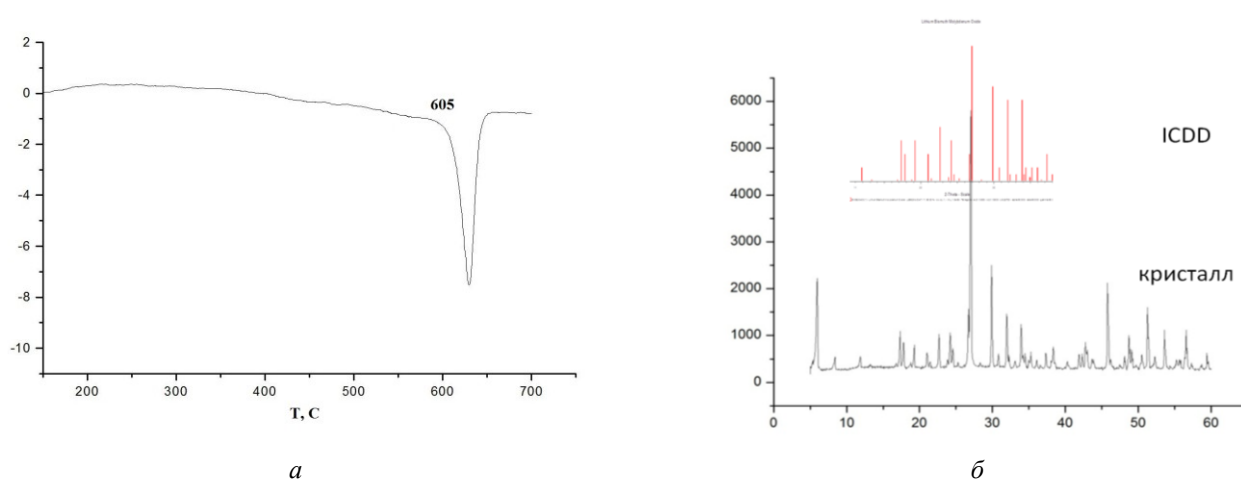


Рис. 6. Термограмма (а) и рентгенограмма (б) кристаллов $\text{Li}_8\text{Bi}_2(\text{MoO}_4)_7$



Рис. 7. Кристалл $\text{Li}_8\text{Bi}_2(\text{MoO}_4)_7$, выращенный из шихты 30 мол. % $\text{Li}_8\text{Bi}_2(\text{MoO}_4)_7$ – 70 мол. % эвтектики системы Li_2MoO_4 – $\text{Li}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ на затравку, ориентированную по направлению [001]. Скорость вытягивания ~1 мм/сут.

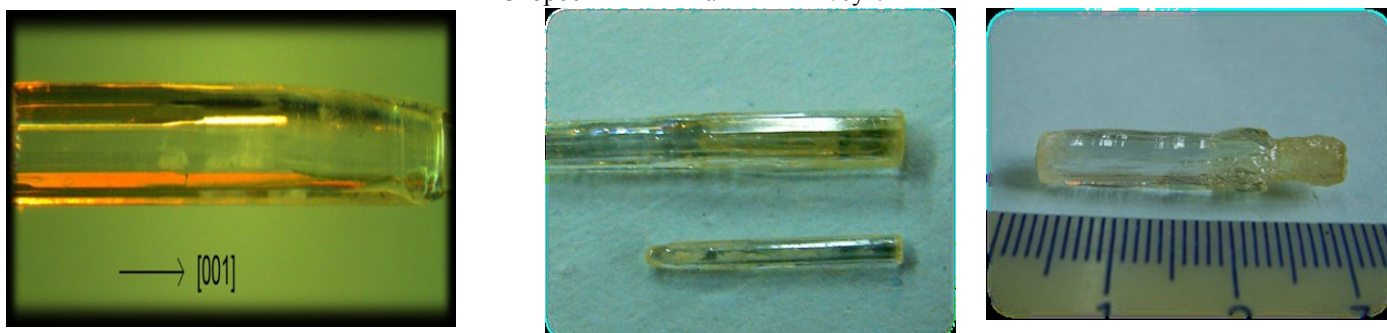


Рис. 8. Кристаллы $\text{Li}_8\text{Bi}_2(\text{MoO}_4)_7$, выращенные из шихты 30 мол. % $\text{Li}_8\text{Bi}_2(\text{MoO}_4)_7$ – 70 мол. % эвтектики системы Li_2MoO_4 – $\text{Li}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ на ориентированную по [001] затравку. Массовая скорость роста 0.1–0.3 г/сутки, $V_{\text{охл.}} \leq 0.1$ град/сутки

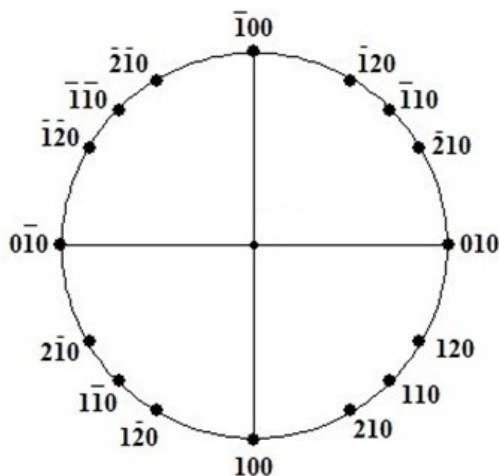


Рис. 9. Гномостереографическая проекция кристалла $\text{Li}_8\text{Bi}_2(\text{MoO}_4)_7$ (вдоль оси $[001]$)

Стабилизировать процесс выращивания удалось уменьшением массовой скорости роста до 0.1–0.3 г/сутки при скорости понижения температуры ≤ 0.1 град/сутки, что было на пределе наших аппаратных возможностей. В таких условиях на затравки, ориентированные по $[001]$, получены небольшие наиболее однородные ограненные кристаллы с удлиненным по $[001]$ габитусом (рис. 8).

Боковые грани кристаллов $\text{Li}_8\text{Bi}_2(\text{MoO}_4)_7$, выращенных по направлению $[001]$, представлены тетрагональными призмами $\{010\}$, $\{110\}$, $\{120\}$, $\{210\}$ (рис. 9). Спайность в кристаллах проявляется по $\{001\}$.

На рис. 10 представлены спектр пропускания кристаллов $\text{Li}_8\text{Bi}_2(\text{MoO}_4)_7$ (а), снятый на спектрофотометре UV-3101PC фирмы Shimadzu, и спектр люминесценции при $T = 80$ К (б), полученный на спектрометре ДФС 24 при $\lambda_{\text{возб}} = 313$ нм.

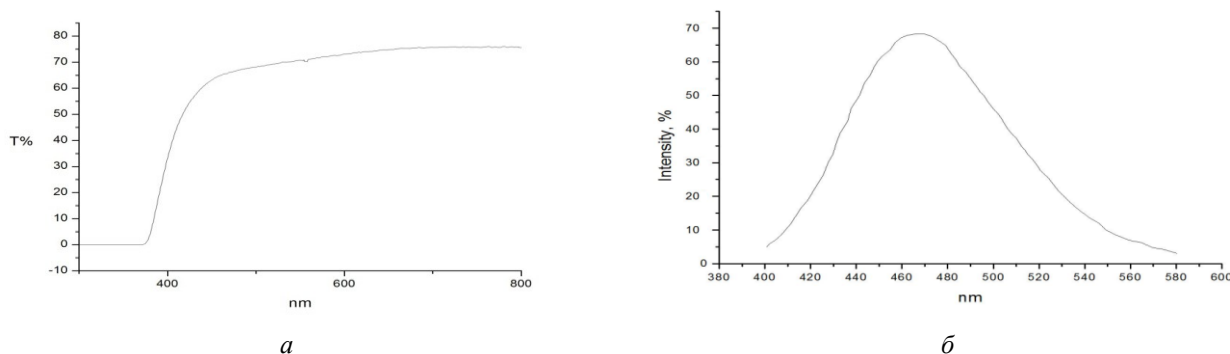


Рис. 10. Спектры пропускания кристаллов $\text{Li}_8\text{Bi}_2(\text{MoO}_4)_7$ (а) и люминесценции при $T = 80$ К (б)

Обсуждение результатов

Полученные результаты исследования состава шихты и параметров процесса роста кристаллов $\text{Li}_8\text{Bi}_2(\text{MoO}_4)_7$ из раствора в расплаве на затравку методом Чохральского свидетельствуют о возможности выращивания однородных кристаллов, пригодных для изучения их фундаментальных физических свойств. Расплав $\text{Li}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ является достаточно эффективным растворителем для кристаллов $\text{Li}_8\text{Bi}_2(\text{MoO}_4)_7$, однако из-за взаимодействия с выращенным кристаллом, находящимся сверху поверхности раствора-расплава, использование его для воспроизводимого роста кристаллов весьма проблематично.

Отмеченного взаимодействия с выращенным кристаллом не наблюдается при использовании в качестве растворителя расплава эвтектики системы $\text{Li}_2\text{MoO}_4\text{--Li}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$. Кристаллы $\text{Li}_8\text{Bi}_2(\text{MoO}_4)_7$ из такого растворителя растут однородными, но процесс роста протекает неустойчиво. В кристаллах образуются блоки и включения. Основной причиной такой неустойчивости является проявление харак-

терной для этих кристаллов значительной анизотропии скорости роста. Неполное перемешивание раствора-расплава, а также незначительные колебания температуры ($\pm 0.2-0.5$ град) приводят к критическому переохлаждению (пересыщению) и, как следствие, образованию включений. Стабильность процесса удалось повысить снижением массовой скорости до $0.1-0.3$ г/сутки при предельно низкой скорости понижения температуры раствора-расплава (≤ 0.1 град/сутки). Из такого раствора-расплава были получены небольшие (массой не более 10 г) наиболее однородные ограненные кристаллы двойного молибдата $\text{Li}_8\text{Bi}_2(\text{MoO}_4)_7$ с удлинением вдоль оси [001] габитусом (рис. 8).

В области 466 нм при $T = 80$ К у кристаллов $\text{Li}_8\text{Bi}_2(\text{MoO}_4)_7$ наблюдается люминесценция (рис. 10), что предопределяет возможность их использования для низкотемпературных сцинтилляционных болометров.

Заключение

Впервые в системе $\text{Li}_2\text{MoO}_4-\text{Bi}_2(\text{MoO}_4)_3$ получены однородные кристаллы двойного молибдата состава $\text{Li}_8\text{Bi}_2(\text{MoO}_4)_7$. Показана возможность выращивания объемных однородных кристаллов этого соединения из раствора в расплаве на затравку методом Чохральского в условиях низких градиентов температуры ($\Delta T < 1$ град/см).

Авторы глубоко признательны ведущим инженерам И.Ю. Филатовой, И.В. Юшиной, канд. хим. наук И.В. Королькову, д-ру физ.-мат. наук В.А. Надолинному за обеспечение экспериментальной части работы и д-ру хим. наук С.Ф. Солодовникову, канд. хим. наук З.А. Солодовниковой за консультации.

Литература

1. Синтез и кристаллоструктурное исследование двойного молибдата $\text{Li}_8\text{Bi}_2(\text{MoO}_4)_7$ / Р.Ф. Клевцова и др. // Журн. структурной химии. – 1997. – Т. 38. – № 1. – С. 111–119.
2. Хальбаева К.М. Двойные и тройные молибдаты висмута и одновалентных металлов: дис. ... канд. хим. наук. – Улан-Удэ, 2001. – 181 с.
3. Хайкина Е.Г. Синтез, особенности фазообразования и строения двойных и тройных молибдатов одно- и трехвалентных металлов: дис. ... д-ра хим. наук. – Улан-Удэ, 2008. – 446 с.
4. Pavlyuk A.A., Vasiliev Ya.V., Kharchenko L.Yu., Kuznetsov F.A. Low thermal gradient technique and method for large oxide crystals growth from melt and flux // Proc. of APSAM-92, Published in Japan. – 1993. – P. 164–171.
5. Козеева Л.П., Павлюк А.А. Выращивание монокристаллов калий-гадолиниевого молибдата, $\alpha\text{-KGd}(\text{MoO}_4)_2$ // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. – 1983. – Т. 19. – № 10. – С. 1730–1732.
6. ICDD PDF-2 Data Base, Card # 00-052-0403.

Цыдыпова Баирма Нимбуевна, аспирант, технологическая группа по выращиванию оксидных кристаллов, Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, 630090, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 3, e-mail: bairmyshka5588@mail.ru, tsydyanova@niic.nsc.ru

Павлюк Анатолий Алексеевич, кандидат технических наук, старший научный сотрудник, руководитель технологической группы по выращиванию оксидных кристаллов, Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, 630090, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 3, e-mail: pavlyuk@ngs.ru

Tsydyanova Bairma Nimbuevna, postgraduate student, Technology Group for Growing of Oxide Crystals, A.V. Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry SB RAS, 630090, Novosibirsk, Acad. Lavrentyev ave., 3, e-mail: bairmyshka5588@mail.ru, tsydyanova@niic.nsc.ru

Pavlyuk Anatoly Alexeevich, candidate of technical sciences, senior researcher, Head of the Technology Group for Growing of Oxide Crystals, A.V. Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry SB RAS, 630090, Novosibirsk, Acad. Lavrentyev ave., 3, e-mail: pavlyuk@ngs.ru

УДК 628.345.1

© М.Р. Сизых

КОНДИЦИОНИРОВАНИЕ ОСАДКОВ СТОЧНЫХ ВОД

Показана перспективность применения сорбента-коагулянта, приготовленного на основе монтмориллонитовых глин, в сочетании с флокулянтами для улучшения фильтрационных свойств осадков сточных вод городских очистных сооружений.

Ключевые слова: осадки сточных вод, монтмориллонит, удельное сопротивление осадка.

M.R. Sizykh

CONDITIONING OF SEWAGE SLUDGE

The prospects of use a sorbent-coagulant, prepared on the basis of montmorillonite clay and combined with a flocculant have been shown to improve filtration properties of sewage sludge of municipal wastewater treatment plants.

Keywords: sewage sludge, montmorillonite, resistivity of sediment.

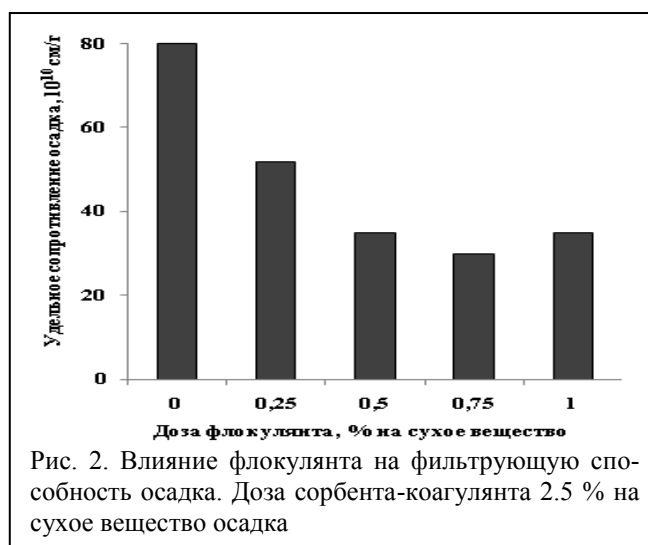
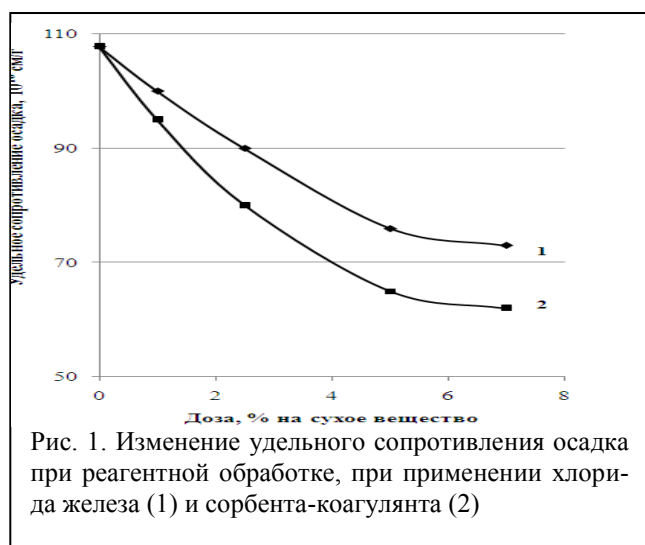
Вопросы обработки и утилизации осадков городских сточных вод чрезвычайно актуальны во всем мире. Большие объемы осадков, их бактериальная зараженность, наличие органических веществ, способных быстро загнить с выделением неприятных запахов, а также неоднородность состава и свойств осадков усложняют их обработку.

Основными видами осадков на городских очистных сооружениях являются сырой осадок, задерживаемый первичными отстойниками, и избыточный активный ил из вторичных отстойников. Сырой осадок представляет собой вязкую студенистую суспензию с кисловатым запахом, с влажностью до 95%, содержащую до 80% органических веществ. Механический состав сырых осадков отличается большой неоднородностью. Активный ил – хлопьевидная масса бурого цвета, с влажностью до 99,7%. По механическому составу это тонкая суспензия, состоящая на 98% из частиц размером меньше 1 мм. Большая часть влаги осадков находится в связанном состоянии, поэтому они обладают плохой водоотдачей. Наиболее распространенным способом кондиционирования осадка – подготовки осадков к обезвоживанию – является реагентная обработка, при которой происходит укрупнение и объединение в хлопья тонкодисперсных и коллоидных частиц, что обеспечивает их лучшую фильтруемость на вакуум-фильтрах и фильтрах-прессах. В качестве реагентов применяют хлорное железо, сернокислое железо, хлористый алюминий, смеси солей алюминия и железа, др. реагенты [1]. В зависимости от свойств осадков и типа реагентов доза последних составляет 0,5–20% от массы сухого вещества осадка. При сравнении действия различных коагулянтов отмечается, что наиболее эффективным является хлорное железо, обладающее способностью разрушать белковые соединения [2].

Цель работы – изучение возможности использования сорбента-коагулянта, приготовленного на основе монтмориллонитовой глины, для кондиционирования осадков сточных вод городских очистных сооружений.

Объектом исследований являлась смесь сырых осадков и избыточного активного ила с влажностью 98% после очистки хозяйственно-бытовых сточных вод по традиционной схеме. При обработке в качестве реагентов использовали хлорное железо (0,1 М раствор), флокулянт «Praestol» (0,1% раствор), а также сорбент – коагулянт, приготовленный на основе монтмориллонитовой глины по оригинальной методике [3]. Эксперименты проводили в стеклянных реакторах. К 100 мл осадка добавляли расчетное количество реагентов, перемешивали в течение одной минуты, отстаивали 30 мин. В качестве обобщенного показателя фильтруемости осадка использовали показатель его удельного сопротивления, определяемый как сопротивление, оказываемое движению фильтрата через слой кека, отложившийся на 1 м² поверхности фильтра и содержащий 1 кг сухого вещества [4]. Экспериментально установлено, что применение хлорного железа позволяет снизить удельное сопротивление осадка на 30% (рис. 1). Сорбент-коагулянт снижает данный показатель на 40%. Оптимальная доза сорбента коагулянта составила 5% на сухое вещество осадка.

Сорбент-коагулянт имеет массовый состав: монтмориллонит – 6,3%, хлорид железа в пересчете на железо – 1,3%. При его получении монтмориллонитовая глина, помещенная в раствор хлорного железа, подвергается ультразвуковой обработке. Акустическое воздействие ведет к возникновению кавитационных явлений, вследствие чего разрушается вторичная структура монтмориллонита до кристаллитов, что ведет к резкому росту дисперсности, увеличению удельной поверхности, открытию активных центров. В результате обмена природных одно- и двухзарядных катионов, компенсирующих избыточный отрицательный заряд алюмосиликатного слоя на трехзарядные катионы железа, происходит формирование дополнительных координационно ненасыщенных центров. В связи с этим добавление сорбента-коагулянта к осадку приводит не только к более глубокому перераспределению форм связи влаги с увеличением содержания свободной воды, что наблюдается при применении коагулянтов, но и улучшает структуру осадка за счет введения в него мелкодисперсных заряженных частиц. Можно предположить, что глина в данном случае также играет роль присадки, повышающей водоотдачу осадка.



В последнее время в практике подготовки осадков к механическому обезвоживанию получают все большее распространение флокулянты – водорастворимые высокомолекулярные вещества, образующие с находящимися в суспензии грубодисперсными и коллоидными частицами трехмерные структуры (агрегаты, хлопья, комплексы). Экспериментально установлено, что введение флокулянта «Praestol» при использовании сорбента-коагулянта приводит к укрупнению хлопьев и улучшению фильтрационных свойств (рис. 2). Оптимальная доза флокулянта составила 0,75% на сухое вещество осадка. Последовательное применение сорбента-коагулянта и флокулянта позволяет снизить удельное сопротивление осадка со $107,8 \cdot 10^{10}$ – $30 \cdot 10^{10}$ см/г, увеличив фильтруемость практически в три раза.

Таким образом, установлено, что при кондиционировании осадков сточных вод, представляющих собой смесь сырого осадка и избыточного активного ила, перспективной является реагентная обработка сорбентом-коагулянтом, приготовленным на основе монтмориллонитовых глин, и флокулянтом «Praestol».

Литература

1. Яковлев С.В., Воронов Ю.В. Водоотведение и водоочистка сточных вод. – М.: АСВ, 2002. – 707 с.
2. Очистка природных и сточных вод: справочник. – М.: Высшая школа, 1994. – 336 с.
3. Рязанцев А.А., Сизых М.Р., Батоева А.А. Способ очистки сточных вод от красителей. Патент РФ №217791. – Оpubл. 10.01.2002 г. – БИ. – №1.
4. Лабораторный практикум по водоотведению и очистке сточных вод: учеб. пособие для вузов. 3-е изд., перераб. и доп. / В.И. Калицун и др. – М.: Стройиздат, 2000. – 272 с.

Сизых Марина Романовна, кандидат технических наук, доцент, старший научный сотрудник, лаборатория инженерной экологии, Байкальский институт природопользования СО РАН, 670047, г. Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6, e-mail:marisyz1@binm.bsnet.ru

Sizykh Marina Romanovna, candidate of technical sciences, associate professor, senior researcher, Laboratory of Engineering Ecology, Baikal Institute of Nature Management SB RAS, 670047, Ulan-Ude, Sahyanova Str., 6, e-mail:marisyz1@binm.bsnet.ru

УДК 544.03+ 544.4

© Э.Ц. Дашинамжилова

ПРИМЕНЕНИЕ УЛЬТРАЗВУКА ПРИ СИНТЕЗЕ ЖЕЛЕЗОАЛЮМОСИЛИКАТНОГО КАТАЛИЗАТОРА

Получены железозалюмосиликатные материалы из бентонитовой глины и комплексов железа с применением ультразвука на различных стадиях синтеза. Образцы материалов, при синтезе которых обработке ультразвуком подвергалась исходная суспензия глины, являются каталитически активными в окислении фенола пероксидом водорода и стабильными к вымыванию катионов железа в водные растворы.

Ключевые слова: ультразвук, фенол, каталитическое окисление, пероксид водорода, железозалюмосиликатные материалы.

E.Ts. Dashinamzhilova

APPLICATION OF ULTRASOUND IN SYNTHESIS OF IRONALUMINOSILICATE CATALYST

Ironaluminosilicate materials are obtained from bentonite clay and iron complexes with ultrasound treatment at different stages of synthesis. The samples of materials, which initial suspension of clay at synthesis has been subjected to sonication, are catalytically active in phenol oxidation by hydrogen peroxide and stable to leaching of iron cations in aqueous solutions.

Keywords: *ultrasound, phenol, catalytic oxidation, wet peroxide, ironaluminosilicate materials.*

Одним из средств активного воздействия на тепло- и массообменные процессы, на скорость и степень протекания химических реакций в жидкости, а также на структуру и свойства твердых тел являются ультразвуковые колебания (УЗ). Применение ультразвука при производстве различных материалов, в том числе и наноматериалов, приводит к многочисленным положительным эффектам. Воздействие ультразвука связано в первую очередь с развитием эффекта акустической кавитации, возникающей в среде при распространении ультразвука. Акустическая кавитация представляет собой эффективное средство концентрации энергии звуковой волны, обусловленной пульсациями и схлопыванием кавитационных пузырьков [1]. Взрывы пузырьков приводят к появлению в жидкости потоков, скорость которых может достигать 150 м/с [2]. Скорость протекания большинства гетерогенных процессов в обычных условиях очень мала и определяется величиной поверхности соприкосновения реагирующих компонентов. УЗ колебания обеспечивают сверхтонкое диспергирование (не реализуемое другими способами), увеличивая межфазную поверхность (66.0%) реагирующих элементов [3]. При производстве наноматериалов ультразвуковые колебания могут применяться при синтезе и осаждении наночастиц, а также для разрушения крупных агломератов и диспергирования наночастиц в жидкости.

Цель данной работы – получение железоалюмосиликатного материала с применением ультразвука и изучение его физико-химических свойств.

Экспериментальная часть

Для получения железоалюмосиликатного материала использовали бентонитовую глину, в которой содержание монтмориллонита составляло 80%. Наряду с основными компонентами SiO₂ (66.0%) и Al₂O₃ (13.5%) в глине присутствовали оксиды щелочных и щелочноземельных металлов и оксиды железа (менее 2%). Также в глине были обнаружены оксиды Ti⁴⁺, P⁵⁺, Mn²⁺, суммарное количество которых не превышало 0.22%.

В качестве источника ультразвуковых волн в жидкой среде использовался ультразвуковой диспергатор УЗДН-2Т. При обработке поддерживались постоянными значения оптимальной резонансной частоты излучателя – 22±1.65 кГц и электрической мощности УЗ-генератора – 400 Вт, время воздействия – 5 мин.

Содержание железа в полученных материалах определялось фотометрическим методом по реакции с орто-фенантролином [4] после выдерживания образца в концентрированной соляной кислоте в течение суток. Удельную поверхность (S_{уд}) материалов определяли по низкотемпературной адсорбции азота на приборе «Термосорб LP». Окисление фенола проводили в водном растворе в термостатированном реакторе (t=50°C) при интенсивном перемешивании на магнитной мешалке. Реакцию проводили при условиях: [C₆H₅OH]=1·10⁻³ моль·л⁻¹; [H₂O₂]=1,4·10⁻³ моль·л⁻¹; [катализатор]=1 г/л; pH 5.6. Концентрацию фенола определяли по спектрам поглощения реакционной смеси в процессе окисления фенола. Спектры поглощения фенола записывали на спектрофотометре UV-VIS Agilent-8453.

Результаты и их обсуждение

Железоалюмосиликатные материалы были получены путем введения полигидроксикомплексов железа и термической стабилизации их в виде оксидов в структуре монтмориллонита, который является представителем диоктаэдрических смектитов [5]. Стандартная методика синтеза материалов состояла из нескольких стадий: 1) приготовление модифицирующего раствора (МР); 2) приготовление суспензии глины; 3) смешение МР и суспензии глины; 4) отделение модифицированной глины от жидкой фазы; 5) отмывание модифицированной глины от хлоридов; 6) сушка и прокаливание моди-

фицированной глины с получением железоалюмосиликатного материала. МР представлял собой раствор полигидроксикомплексов (ПГК) железа, которые были приготовлены щелочным гидролизом растворов FeCl_3 раствором NaOH при соотношении $[\text{OH}]/[\text{Fe}]$ 2.0. МР до контакта с суспензией глины выстаивался в течение суток при комнатной температуре [6]. Водную глинистую суспензию с соотношением твердой и жидкой фаз 1/100 также оставляли в течение 24 ч при комнатной температуре. Затем к ней при постоянном перемешивании добавляли по каплям модифицирующий раствор и выдерживали в течение суток при комнатной температуре. После отмытия от хлоридов модифицированная глина была высушена при комнатной температуре и прокалена при 500°C в течение 2 ч. Ранее было показано, что предварительная обработка суспензии глины УЗ способствует увеличению удельной поверхности при получении интеркалированных материалов [7]. Нами при синтезе железоалюмосиликатного материала Fe-M проводилась обработка УЗ суспензии глины на стадии 2. При получении материала Fe-M-УЗ дополнительно проводилась обработка УЗ смеси глины и МР на стадии 3.

По данным таблицы 1 модифицирование приводит к росту удельной поверхности образцов по сравнению с исходной глиной ($85 \text{ м}^2/\text{г}$).

Таблица 1

Физико-химические свойства железоалюмосиликатных материалов

Материалы	Содержание Fe, мг/г	$S_{\text{уд}}$, $\text{м}^2/\text{г}$	Время*, мин	Вымывание Fe, %
Fe-M	86.0	119	55	2.3
Fe-M-УЗ	56.5	112	170	13.6

* – Время 90% окисления фенола пероксидом водорода

Количество фиксированного железа в Fe-M больше, чем в образце Fe-M-УЗ, что может быть связано с тем, что под воздействием УЗ происходит разрушение образующихся крупных ПГК железа и при синтезе Fe-M-УЗ обменные катионы глины замещаются полигидрокси катионами, содержащими меньшее количество атомов железа. Материалы также различаются по каталитической активности и стабильности в окислении фенола (табл. 1). В присутствии Fe-M полное окисление фенола происходит за 90 мин, в то время как при использовании Fe-M-УЗ конверсия составляет 91.5% за 180 мин. Образец Fe-M характеризуется большей стабильностью к вымыванию катионов железа из катализатора в раствор.

Таким образом, применение ультразвука при синтезе железоалюмосиликатных материалов, а именно на стадии подготовки суспензии глины, приводит к увеличению удельной поверхности, к фиксированию большего количества железа и вследствие этого к увеличению каталитической активности в реакции окисления фенола.

Литература

1. Флинн Г. Физика акустической кавитации в жидкостях. – М.: Мир, 1967. – Т.1. – С. 7-138.
2. Hiller R., Putterman S.J., Barber B.P. Spectrum of synchronous picosecond sonoluminescence // Phys. Rev. Lett. – 1992. – V.69. – P. 1182.
3. Эльпинер И.Е. Биофизика ультразвука. – М.: Наука, 1973. – 384 с.
4. Лурье Ю.Ю. Аналитическая химия промышленных и сточных вод. – М.: Химия, 1984. – 448 с.
5. Грим Р. Минералогия глин. – М.: ИЛ, 1956. – 454 с.
6. Fe-монтмориллониты в реакции окисления органических красителей / С.Ц. Ханхасаева и др. // Химия в интересах устойчивого развития. – 2004. – №12. – С. 737–741.
7. Бадмаева С.В., Ханхасаева С.Ц. Влияние условий модифицирования на текстурные свойства Fe-модифицированного монтмориллонита: материалы междунар. конф. «Ломоносов-2003». – М., 2003. – С. 249.

Дашинамжилова Эльвира Цыреторовна, кандидат химических наук, ведущий инженер, лаборатория инженерной экологии, Байкальский институт природопользования СО РАН, 670047, г. Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6, e-mail: edash@binm.bscnet.ru

Dashinamzhilova Elvira Tsyretorovna, candidate of chemistry, leading engineer, Baikal Institute of Nature Management SB RAS, 670047, Ulan-Ude, Sakhyanovoy Str., 6, e-mail: edash@binm.bscnet.ru

УДК 544.723.3

© С.В. Бадмаева

**ПОЛУЧЕНИЕ УГЛЕРОДМИНЕРАЛЬНОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ МОНТМОРИЛЛОНИТА:
ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА НА УДЕЛЬНУЮ ПОВЕРХНОСТЬ***Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ №12-05-31436 мол_а*

Изучено влияние концентрации модификатора и последовательности воздействия ультразвука на удельную поверхность углеродминеральных материалов. Установлено, что большей удельной поверхностью обладает материал, полученный предварительной активацией суспензии глины ультразвуком с последующим добавлением 10%-го модификатора (С/ММ-10-II).

Ключевые слова: глинистый минерал, модификатор, углеродминеральный материал.

S.V. Badmaeva

**OBTAINING OF CARBON-MINERAL MATERIAL BASED ON MONTMORILLONITE:
INFLUENCE OF SYNTHESIS CONDITIONS ON THE SPECIFIC SURFACE AREA**

The influence of modifier concentration and the sequence of ultrasound effect on specific surface area of carbon-mineral materials has been studied. It has been found that the material obtained at preliminary ultrasonic activation of clay suspension followed by addition of 10% of modifier has the greater specific surface area (C/MM-10-II).

Keywords: clay mineral, modifier, carbon-mineral material.

В настоящее время интенсивно развиваются исследования по разработке углеродминеральных материалов на основе природных и синтетических пористых матриц, таких как γ - Al_2O_3 [1, 2], донные отложения [3, 4], цеолиты. Особый интерес вызывают получение и применение углеродминеральных материалов на основе глинистых минералов и технологических органических отходов различных производств (вследствие дешевизны сырья) вместо дорогостоящих углеродных адсорбентов, используемых в очистке газовых и жидких сред от различного рода загрязнителей. Такие материалы получают путем карбонизации глинистого минерала, насыщенного в растворе органического вещества. Это позволяет покрыть слоем угля не только внешнюю поверхность глинистого минерала, но и поверхность межслоевого пространства [5]. Введение органических соединений в структуру глинистых минералов сопровождается гидрофобизацией поверхности минерального носителя, вследствие чего они могут проявлять высокие адсорбционные свойства по отношению к органическим веществам, которые не могут сорбироваться на поверхности исходной минеральной матрицы.

В работе получены углеродминеральные материалы на основе глинистого минерала – монтмориллонита (МТ) и модификатора, в качестве которого использовалась сахароза, и изучено влияние способа модифицирования на их текстурные свойства.

Синтез материалов осуществляли методом пропитки: навеску глинистого минерала заливали модельными растворами сахарозы, после чего суспензию глины перемешивали в течение 5-6 ч и оставляли при комнатной температуре до полного удаления воды (I метод). Также нами были получены образцы, которые были обработаны ультразвуком (для лучшего проникновения молекул сахарозы в межслоевое пространство монтмориллонита): на стадии приготовления суспензии исходного глинистого минерала с последующим добавлением модификатора (II метод) и после добавления к суспензии глинистого минерала раствора модификатора (III метод). Далее образцы подвергались термообработке в атмосфере водяного пара при 500 °С для формирования углеродсодержащей пленки на поверхности минеральной матрицы.

Методом низкотемпературной адсорбции/десорбции азота (сорботометр «Термосорб LP») определена удельная поверхность синтезированных образцов. Результаты анализов показывают, что введение модификатора в структуру монтмориллонита приводит к формированию углеродсодержащих материалов с площадью удельной поверхности 28.0–50.1 м²/г в зависимости от условий синтеза (табл.). Увеличение концентрации модификатора с 5 до 10% приводит к увеличению удельной поверхности от 25 до 40%, что может быть связано с тем, что в процессе карбонизации модификатора происходит образование вторичной пористости вследствие выделения летучих веществ [6]. Поэтому чем больше концентрация модификатора, тем больше формируется пор и тем больше значения удельной поверхности образцов.

Таблица 1

Удельная поверхность синтезированных образцов

Образец	Модификатор	Способ обработки	$S_{уд}$, м ² /г
С/МТ-5-И	Сахароза, 5%	И	28.0
С/МТ-5-ИИ		ИИ	28.3
С/МТ-5-ИИИ		ИИИ	30.4
С/МТ-10-И	Сахароза, 10%	И	37.9
С/МТ-10-ИИ		ИИ	50.1
С/МТ-10-ИИИ		ИИИ	40.6

Сопоставление значений удельной поверхности со способами получения углеродминеральных материалов показывает, что у образцов, полученных из 5% раствора сахарозы, данные значения изменяются незначительно. Приняв величину посадочной площадки сахарозы равной 0.56 нм² [5], нами вычислена удельная поверхность по сахарозе – 14.8 м²/г, что составило 17.3% от площади удельной поверхности природного монтмориллонита (85.2 м²/г), что указывает на монослойное покрытие молекул сахарозы при синтезе углеродминеральных материалов. В то время как удельная поверхность образцов, полученных из 10% раствора сахарозы, заметно отличается друг от друга. Среди них большей площадью поверхности обладает образец С/МТ-10-ИИ (50.1 м²/г), полученный предварительной активацией суспензии исходного глинистого минерала ультразвуком с последующим добавлением модификатора, что может быть обусловлено тем, что воздействие ультразвуковых колебаний на суспензию глины приводит к диспергированию частиц глины вплоть до элементарных пакетов и большей адсорбции модификатора на базальных поверхностях частиц монтмориллонита. В то же время удельные поверхности образцов С/МТ-10-И и С/МТ-10-ИИИ равны 37.9 и 40.6 м²/г, что в 1.3-1.2 раза меньше, чем у образца С-МТ-10-ИИ соответственно. При синтезе материалов по способу ИИИ исходный монтмориллонит находится в виде крупных частиц, и диспергирование монтмориллонита происходит в среде водного раствора сахарозы. Воздействие ультразвука, по-видимому, способствует блокированию пор монтмориллонита молекулами модификатора, что ведет к изменению удельной поверхности.

Таким образом, наибольшей площадью поверхности обладает образец С/МТ-10-ИИ, полученный предварительной активацией суспензии исходного глинистого минерала ультразвуком с последующим добавлением модификатора, концентрация которого составляет 10%.

Литература

1. Адсорбция фенола из водных растворов на углеродсодержащих минеральных сорбентах / Л.Н. Рачковская и др. // Изв. СО АН СССР. – 1982. – Вып. 5. – №12. – С. 40-46.
2. Прокудина Н.А., Золотовский Б.П. Углеродминеральный композит. Патент №2106196 С.1. – 1998.
3. Zhang J., Sequaris J.-M., Narres H.-D., Vereecken H., Klump E. Effect of organic carbon and mineral surface on the pyren sorption and distribution in Yangtze River sediments. Chemosphere. – 2010. – V.80, №11. – P. 1321-1327.
4. Adeeva L.N., Kovalenko T.A. Removal of organic substances and metal ions from water using a carbon-mineral sargopel sorbent // Russian J. of Applied Chemistry. – 2012. – V.85. – №4. – P. 557-563.
5. Руденко В.М., Тарасевич Ю.И., Иванова З.Г. Получение угольно-минеральных сорбентов и их адсорбционные свойства // Химия и технология воды. – 1983. – Т. 5. – №6. – С. 499-503.
6. Тарасевич Ю.И. Угольно-минеральные сорбенты: их получение, свойства и применение в водоочистке // Химия и технология воды. – 1989. – Т.11. – №9. – С. 789-804.

Бадмаева Саяна Васильевна, кандидат химических наук, научный сотрудник, лаборатория инженерной экологии, Байкальский институт природопользования СО РАН, 670047, Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6, sbadm@mail.ru

Badmaeva Sayana Vasilyevna, candidate of chemical sciences, researcher, Laboratory of Engineering Ecology, Baikal Institute of Nature Management SB RAS, 670047, Ulan-Ude, Sakhyanova Str, 6.

УДК 628.349.094.3

© Б.А. Цыбикова

**СИНЕРГИЗМ ДЕЙСТВИЯ ИОНОВ МЕДИ И ЖЕЛЕЗА ПРИ ГАЛЬВАНОХИМИЧЕСКОМ
ОКИСЛЕНИИ ТИОЦИАНАТОВ ПЕРОКСИДОМ ВОДОРОДА**

Установлено, что действие ионов меди и железа при гальванохимическом окислении тиоцианатов пероксидом водорода носит синергический характер.

Ключевые слова: гальванокоагуляция, тиоцианаты, окисление, синергический эффект.

B.A. Tsybikova

**SYNERGISM OF COPPER IONS AND IRON IN THE GALVANO-CHEMICAL OXIDATION
OF THIOCYANATES BY HYDROGEN PEROXIDE**

It has been determined that the effect of copper ions and iron in the galvanochemical oxidation of thiocyanates by hydrogen peroxide has synergistic character.

Keywords: galvanocoagulation, thiocyanates, oxidation, synergistic effect.

Наряду с электрокоагуляцией, электрофлотацией, электродиализом и электрофорезом в последнее время успешно применяется еще один электрохимический метод – гальванокоагуляция. Следует отметить, что гальванокоагуляция (ГК) включена в реестр ЮНЕСКО в качестве рекомендуемого новейшего метода очистки сточных вод [1]. Ряд достоинств метода позволил ему завоевать достаточно высокие позиции и получить широкое поле для применения в различных отраслях промышленности. К тому же, учитывая особенности проводимых экономических и политических реформ, экономические, экологические и технологические преимущества гальванокоагуляционного метода очистки сточных вод, природопользователи этот метод оценивают как наиболее рациональный и успешно внедряют [2].

Гальванокоагуляционный (или далее гальванохимический) метод, основанный на использовании эффекта короткозамкнутого гальванического элемента на основе пары Fe-C, позволяет проводить эффективную очистку сточных и оборотных вод за счет непрерывного генерирования в системе ионов железа (II) и (III), являющихся эффективными катализаторами разложения пероксида водорода с образованием активных окисляющих частиц – гидроксильных и супероксидных радикалов [3]. Важно отметить, что при гальванокоагуляции используются отходы металлообработки – стальная стружка и кокс.

Ранее нами была показана возможность окислительной деструкции тиоцианатов пероксидом водорода в условиях гальванокоагуляции [4] и гомогенного каталитического окисления тиоцианатов пероксидом водорода при совместном присутствии ионов Fe^{3+} и Cu^{2+} [5]. Развивая исследования в этом направлении, было интересно изучить влияние как ионов Cu^{2+} , так и медной стружки Cu^0 на окисление тиоцианатов пероксидом водорода в условиях гальванокоагуляции, т.е. в квазигетерогенных условиях.

Соотношение тиоцианат-ионов и пероксида водорода в настоящем исследовании составляло $H_2O_2 \div SCN^- = 2 \div 1$ моль/моль. Эксперименты проводились при ранее установленных оптимальных значениях pH для ГК окисления тиоцианатов пероксидом водорода $pH \cong 3$. Добавление в ГК систему Fe-C ионов меди (II) из соответствующего водного раствора в концентрации $0.5 \text{ ммоль} \cdot \text{л}^{-1}$ приводит к заметному повышению эффективности процесса окисления SCN^- (рис. 1). А увеличение концентрации в два раза – к полному окислению тиоцианат-ионов и заметному сокращению времени обработки.

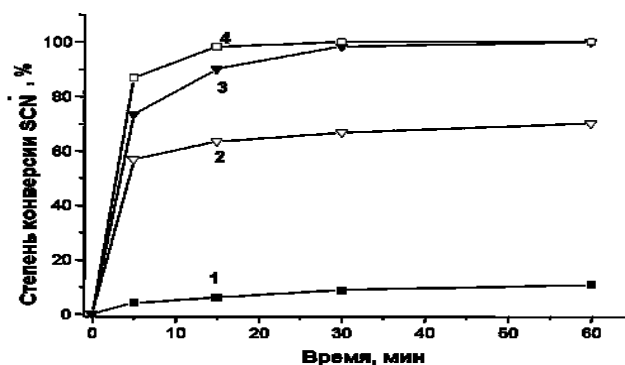


Рис. 1. Конверсия тиоцианатов в различных условиях.
 $C_{SCN^-} = 1.72 \text{ ммоль}\cdot\text{л}^{-1}$, $T = 20^\circ\text{C}$. (1) $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Cu}^{2+}$ ($C_{\text{Cu}} = 0.5 \text{ ммоль}\cdot\text{л}^{-1}$),
 (2) Fe-C, (3) Fe-C + Cu^{2+} ($C_{\text{Cu}} = 0.5 \text{ ммоль}\cdot\text{л}^{-1}$), (4) Fe-C + Cu^{2+} ($C_{\text{Cu}} = 1 \text{ ммоль}\cdot\text{л}^{-1}$)

Ранее нами было установлено, что совместное действие ионов меди и железа в гомогенных условиях носит синергический характер [5]. В условиях гальванокоагуляции также был зафиксирован подобный эффект. Для данной квазигетерогенной ГК системы (рис. 1) с использованием разных добавок ионов меди были рассчитаны синергические индексы:

$$f_{(\text{Fe}+\text{Cu})} = r_{f(\text{H}_2\text{O}_2 + \text{cat1} + \text{cat2})} / [(r_{f(\text{H}_2\text{O}_2 + \text{cat1})} + r_{f(\text{H}_2\text{O}_2 + \text{cat2})})] = \mathbf{1.31} \quad (C_{\text{Cu}} = 0.5 \text{ ммоль}\cdot\text{л}^{-1})$$

$$f_{(\text{Fe}+\text{Cu})} = r_{f(\text{H}_2\text{O}_2 + \text{cat1} + \text{cat2})} / [(r_{f(\text{H}_2\text{O}_2 + \text{cat1})} + r_{f(\text{H}_2\text{O}_2 + \text{cat2})})] = \mathbf{1.33} \quad (C_{\text{Cu}} = 1.0 \text{ ммоль}\cdot\text{л}^{-1}).$$

Аналогичные результаты наблюдаются при проведении гальванокоагуляции с разными ГК нагрузками: Fe-C, Cu-C, (Fe+Cu)-C и Fe-Cu. Показано взаимное положительное влияние разных нагрузок Fe и Cu с C, заметно превышающее их аддитивный эффект (рис. 2).

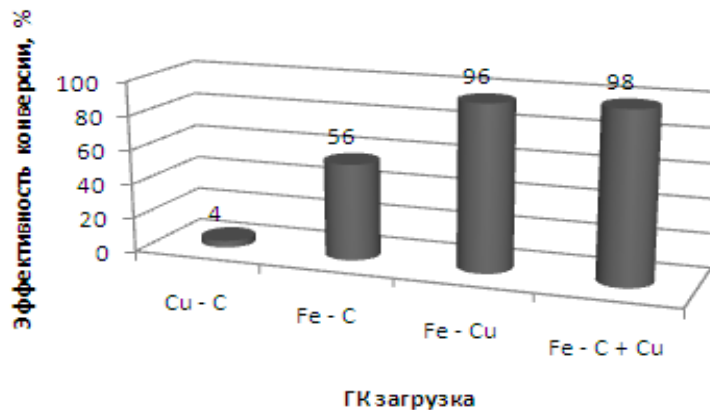


Рис. 2. Конверсия тиоцианатов в зависимости от разных ГК – нагрузок: $c_0 = 1.72 \text{ ммоль}\cdot\text{л}^{-1}$, $[\text{H}_2\text{O}_2] \div [\text{SCN}^-] = 2 \div 1 \text{ моль}\cdot\text{моль}^{-1}$, $\text{pH} 3.0$, $T = 20^\circ\text{C}$

Появление синергического эффекта при окислительной деструкции тиоцианатов в гомогенных условиях в присутствии ионов Cu^{2+} связано с тем, что ионы меди участвуют в реакциях как окисления, так и восстановления с получением активных частиц – радикалов. Авторами [6] установлено, что ионы железа лишь инициируют цепной распад H_2O_2 , а ионы меди определяют скорости реакций продолжения и обрыва. Ускоряющее действие добавок ионов меди на процессы каталитического разложения H_2O_2 ионами железа связано с более эффективным окислением радикала HO_2^\bullet ионами Cu^{2+} , чем ионами Fe^{3+} и H_2O_2 , т.е. с катализом ионами Cu^{2+} лимитирующих стадий продолжения цепи с участием радикала HO_2^\bullet [7].

В условиях же гальванокоагуляции ионы Cu^{2+} , добавляемые в реакцию, полагаем, сначала восстанавливаются на катоде – коксе до Cu^+ , а затем наряду с ионами железа Fe^{2+} , Fe^{3+} , непрерывно генерируемыми при анодном растворении железной стружки, участвуют в реакции диспропорционирования пероксида водорода с образованием OH^\bullet и HO_2^\bullet радикалов. Кроме того, увеличение скорости и эффективности ГК окисления тиоцианатов пероксидом водорода в присутствии как ионов

Cu^{2+} , так и Cu^0 , по-видимому, происходит вследствие генерирования гидроксильных и супероксидных радикалов по дополнительным маршрутам.

Полагаем, полученные результаты перспективны для разработки технологий обезвреживания сточных и оборотных вод, содержащих тиоцианаты.

Литература

1. Соложенкин Л.М. Состояние и проблемы очистки сточных вод с применением эффекта микрогальванопары // Научные и технические аспекты ООС ОИ ВИНТИ. – М., 2002. – №2. – С. 7–12.
2. Гладышева А.И., Спасская Н.Г., Воробьева Л.Ф. Очистка сточных вод завода «Рязцветмет» методом гальванокоагуляции // Цветные металлы. – 1992. – №2. – С. 33–35.
3. Каталитические реакции и охрана окружающей среды / А.Я. Сычев и др. – Кишинев: Штиинца, 1983. – 271 с.
4. Батоева А.А., Цыбикова Б.А. Исследование окислительной деструкции высокотоксичных соединений сточных и оборотных вод золотодобывающих предприятий // Вестник Бурятского госуниверситета. Химия. Физика. – 2006. – Вып. 2. – С. 67–75.
5. Батоева А.А., Цыбикова Б.А., Будаев С.Л. Каталитическое окисление серосодержащих соединений // Вестник Бурятского госуниверситета. Химия. Физика. – 2011. – Вып. 3. – С. 59–65.
6. Дрибинский В.Л., Козлов Ю.Н. Синергизм действия ионов меди и железа при каталитическом разложении H_2O_2 // Журн. физич. химии. – 2001. – Т.75. – №4. – С. 630–635.
7. Козлов Ю.Н., Дрибинский В.Л. Механизм разложения пероксида водорода в присутствии малых концентраций ионов железа и меди // Журн. физич. химии. – 1997. – Т.71. – №10. – С. 1792–1794.

Цыбикова Бэлигма, кандидат технических наук, научный сотрудник лаборатории инженерной экологии, Байкальский институт природопользования СО РАН, 670047, г. Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6, e-mail:sbadm@mail.ru

Tsybikova Belegma Amogolonovna, candidate of engineering, Laboratory of Engineering Ecology, Baikal Institute of Nature Management SB RAS, 670047, Ulan-Ude, Sakhyanova Str, 6, e-mail:sbadm@mail.ru

УДК 544.47:544.342

© Д.В. Дамбуева

ОКИСЛИТЕЛЬНАЯ ДЕСТРУКЦИЯ *n*-АМИНОБЕНЗОЛСУЛЬФАМИДА ПЕРОКСИДОМ ВОДОРОДА В ПРИСУТСТВИИ КАТИОНОВ Fe^{3+}

*Изучена окислительная деструкция *n*-аминобензолсульфамида пероксидом водорода в водных растворах в присутствии катионов Fe^{3+} . Спектрофотометрическим методом показано, что окисление сульфаниламида протекает через промежуточное образование бензолсульфамида и сульфаниламидного комплекса Fe^{3+} . Установлено, что скорость окислительной деструкции сульфаниламида в присутствии катионов Fe^{3+} возрастает до 30 раз по сравнению с некаталитическим окислением сульфаниламида. При стехиометрическом содержании H_2O_2 и содержании катионов Fe^{3+} $4.5 \cdot 10^{-5}$ М конверсия сульфаниламида достигает 96% за 330 мин при pH 3.0 и 30 °С.*

Ключевые слова: окислительная деструкция, сульфаниламид, катионы Fe^{3+} .

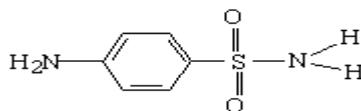
D.V. Dambueva

OXIDATIVE DEGRADATION OF *n*-AMINOBENZENESULFONAMIDE BY HYDROGEN PEROXIDE IN THE PRESENCE OF Fe^{3+} CATIONS

*The oxidative degradation of *n*-aminobenzenesulfonamide by hydrogen peroxide in aqueous solutions in the presence of ferric ions is studied. The spectrophotometric method proves that benzenesulfamide and sulfanilamide's complex of ferric ions is obtained as intermediate form during the oxidation of sulfanilamide. The rate of oxidative degradation of sulfanilamide is found to increase in the presence of Fe^{3+} cations up to 30 times compared with the non-catalytic oxidation of sulfanilamide. The sulfanilamide's conversion reaches up to 96% for 330 min at at pH 3.0 and 30°C in the stoichiometric content of H_2O_2 and concentration of Fe^{3+} cations $4.5 \cdot 10^{-5}$ M.*

Keywords: oxidative degradation, sulfanilamide, Fe^{3+} cations.

n-Аминобензолсульфамид (или сульфаниламид, стрептоцид) является структурной основой всех сульфаниламидных препаратов. Химическая структура сульфаниламида имеет вид:



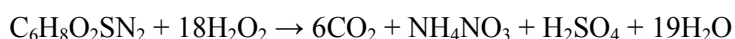
Сульфаниламидные препараты оказывают бактериостатическое и химиотерапевтическое действие при инфекциях, вызванных грамположительными и грамотрицательными бактериями, и применяются против простейших (например, токсоплазмоза), паразитов (например, возбудителей малярии) и грибовидных разрастаний [1, 2]. Кроме того, сульфаниламиды используются в ветеринарии как стимуляторы роста и сельском хозяйстве для борьбы с двудольными сорняками в посевах зерновых культур, кукурузы, льна, сои и др. [2, 3]. Благодаря своей способности растворяться в воде, сульфаниламиды и их метаболиты могут мигрировать в водной сфере и почве. Тем самым они создают угрозу для здоровья человека, повышая антибактериальную устойчивость патогенных микроорганизмов.

В литературе [4] описана деструкция сульфасалазина с концентрацией $2.51 \cdot 10^{-4}$ М пероксидом водорода в присутствии катионов Fe³⁺. Было определено, что конверсия сульфасалазина достигает 99,5% за 60 мин в условиях, где $[H_2O_2] = 16.0 \cdot 10^{-3}$ М, $[Fe^{3+}] = 2.0 \cdot 10^{-4}$ М, pH 3, 35°C. Полная деструкция сульфаниламидных соединений (сульфаметизол, сульфаметоксазол, сульфамоксол, сульфатиазол, сульфисоксазол) с концентрацией $1.0 \cdot 10^{-4}$ М была описана в системе Фентона (Fe²⁺/H₂O₂) при pH 3, в которой применяется 30% H₂O₂ (9.75 М) и содержание Fe²⁺ составляет $4.0 \cdot 10^{-5}$ М [5]. В работе [6] была изучена реакция окисления сульфаметоксазола в системе Fe²⁺/H₂O₂ при комнатной температуре, pH реакционной смеси был равен 3. Конверсия сульфаметоксазола составила 90% при концентрации Fe²⁺ $1.91 \cdot 10^{-4}$ М и H₂O₂ $4.78 \cdot 10^{-4}$ М.

Целью работы являлось изучение окислительной деструкции сульфаниламида в системе Раффа (H₂O₂/Fe³⁺).

Экспериментальная часть

В исследованиях был использован порошок сульфаниламида производства фармацевтической компании ООО «Люми» (г. Екатеринбург). Реакцию окисления сульфаниламида пероксидом водорода проводили в стеклянном термостатированном реакторе объемом 50 мл, оборудованном обратным холодильником и магнитной мешалкой. К 20 мл водного раствора сульфаниламида с концентрацией $2.9 \cdot 10^{-4}$ М приливали 1 мл раствора Fe(NO₃)₃ с концентрацией $1.8 \cdot 10^{-4}$ М и 0.23 мл H₂O₂ с концентрацией 0.45 М. Взятое количество пероксида водорода соответствовало стехиометрическому его количеству, которое необходимо для полной деструкции сульфаниламида.



Для достижения необходимого значения pH добавляли раствор H₂SO₄. Температура реакционной смеси составляла 30°C. Убыль концентрации субстрата в ходе реакции окисления определяли, измеряя оптическую плотность реакционной смеси на UV-Vis спектрофотометре Agilent 8453 (Agilent Technologies, США) при длине волны 258 нм (точность измерения $\pm 10\%$).

Результаты и обсуждение

В спектре водного раствора сульфаниламида (рис. 1) наблюдаются две интенсивные полосы поглощения (п.п.), которые лежат в области 197 и 258 нм. Значение pH данного водного раствора сульфаниламида равно 6.0 ± 0.1 . Добавление раствора серной кислоты к раствору сульфаниламида до pH 3 показало, что спектры сульфаниламида при pH 6 и 3 идентичны друг другу.

На рис. 2 представлены спектры водных растворов сульфаниламида, катионов Fe³⁺ и их смеси. При добавлении катионов Fe³⁺ к раствору сульфаниламида наблюдается увеличение интенсивности п.п. в области 200 нм, что обусловлено образованием комплекса железа и сульфаниламида [1].

На рис. 3 представлены спектры электронного поглощения реакционной смеси (сульфаниламид, Fe³⁺, H₂O₂), пробы которой были взяты в определенный момент времени и анализировались в ходе реакции окисления сульфаниламида. Интенсивная п.п. в области 190-210 нм соответствует электронным переходам в бензольном кольце [7]. Кроме того, в этой области происходит поглощение катионами Fe³⁺ и сульфаниламидным комплексом Fe³⁺. Согласно рис. 3а, в процессе окисления сульфани-

ламида наблюдается снижение п.п. при 258 нм, принадлежащей переходу $n \rightarrow \pi^*$ [8], что указывает на разрыв связи С-N. Увеличение интенсивности полосы в области 200 нм до 50 мин вызвано образованием не только металлоорганического комплекса, но и образованием промежуточного продукта – бензолсульфамида [7], после 50 мин наблюдается снижение этой полосы, что указывает на деструкцию бензолсульфамида и комплекса. Снижение интенсивности п.п. в этой области достигает 35% при $[Fe^{3+}] = 9.0 \cdot 10^{-6}$ М за 330 мин, а при увеличении концентрации катионов Fe^{3+} в 5 раз интенсивность полосы снижается до 75% (рис. 3б).

На рис. 4 приведены кинетические кривые конверсии сульфаниламида в присутствии катионов Fe^{3+} . Для сравнения приведена кривая некаталитического окисления сульфаниламида. Конверсия сульфаниламида при некаталитическом окислении пероксидом водорода составила 3% за 330 мин. В то время как при добавлении катионов Fe^{3+} в систему наблюдается резкое снижение концентрации сульфаниламида в реакционной смеси. Кинетические кривые окисления сульфаниламида пероксидом водорода в присутствии катионов Fe^{3+} характеризуются наличием индукционного периода, что вызвано медленным образованием гидроксильных радикалов при взаимодействии пероксида водорода и катионов Fe^{3+} [9]. Далее следует активная фаза реакции, поскольку образовавшиеся радикалы быстро реагируют с сульфаниламидом.

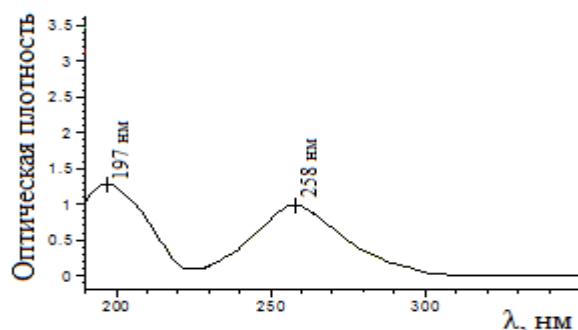


Рис. 1. Спектр водного раствора сульфаниламида при pH 6

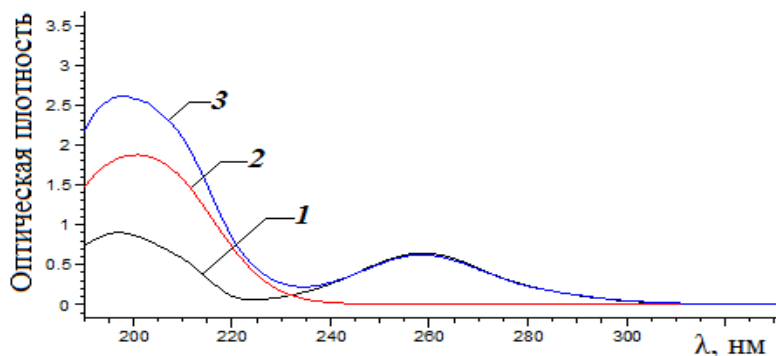


Рис. 2. Спектры водных растворов сульфаниламида и катионов Fe^{3+} .
1 – сульфаниламид, 2 – катионы Fe^{3+} , 3 – раствор сульфаниламида и катионов Fe^{3+}

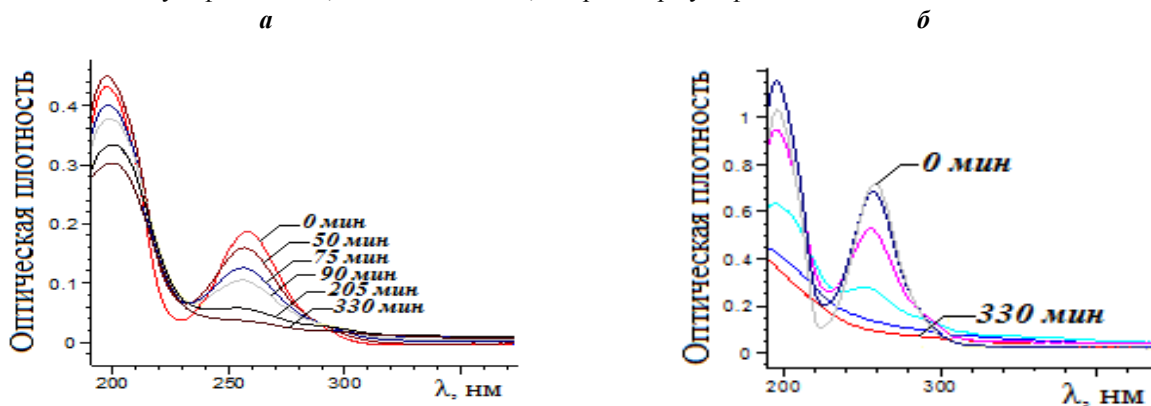


Рис. 3. Изменение спектров электронного поглощения сульфаниламида в реакции окисления пероксидом водорода в присутствии катионов Fe^{3+} : а – $[Fe^{3+}] = 9.0 \cdot 10^{-6}$ М, б – $[Fe^{3+}] = 4.5 \cdot 10^{-5}$ М

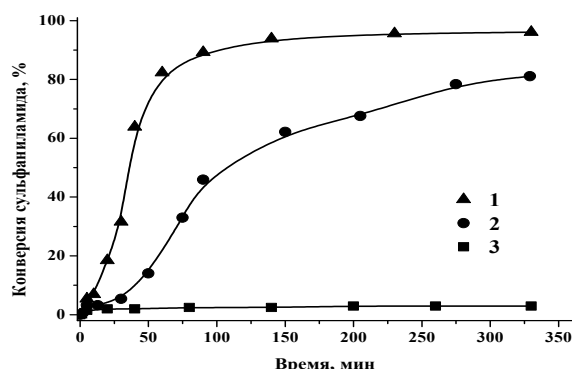


Рис. 4. Кривые конверсии сульфаниламида в окислительной деструкции сульфаниламида пероксидом водорода: 1, 2 – в присутствии катионов Fe³⁺; 3 – без катионов Fe³⁺. Условия реакции: [сульфаниламид] = 2.9·10⁻⁴ М, [H₂O₂] = 5.23·10⁻³ М, рН 3.0±0.1, 30°С: 1 – [Fe³⁺] = 4.5·10⁻⁵ М, 2 – [Fe³⁺] = 9.0·10⁻⁶ М

Продолжительность индукционного периода снижается с увеличением концентрации Fe³⁺ в реакционной смеси. Кроме того, при увеличении концентрации катионов Fe³⁺ до 4.5·10⁻⁵ М конверсия сульфаниламида возрастает до 96% за 330 мин. Скорость окислительной деструкции сульфаниламида пероксидом водорода в присутствии катионов Fe³⁺ возрастает до 30 раз по сравнению с некаталитическим окислением сульфаниламида.

Выводы

1. Скорость окислительной деструкции сульфаниламида в присутствии катионов железа возрастает до 30 раз по сравнению с некаталитическим окислением.
2. При стехиометрическом содержании H₂O₂ и содержании катионов Fe³⁺ 4.5·10⁻⁵ М конверсия сульфаниламида достигает 96% за 330 мин (рН 3.0±0.1, 30 °С).

Литература

1. Арзамасцев А.П. Фармацевтическая химия. – М.: ГЭОТАР-МЕД, 2004. – 640 с.
2. Baran W., Adamek E., Ziemiańska J., Sobczak A. Effects of the presence of sulfonamides in the environment and their influence on human health // J. of Hazardous Materials. – 2011. – V.196. – P. 1–15.
3. Baran W., Adamek E., Sobczak A., Makowski A. Photocatalytic degradation of sulfa drugs with TiO₂, Fe salts and TiO₂/FeCl₃ in aquatic environment – Kinetics and degradation pathway // Applied Catalysis B: Environmental. – 2009. – V.90. – №3-4. – P. 516–525
4. Fan X., Hao H., Shen X., Chen F., Zhang J. Removal and degradation pathway study of sulfasalazine with Fenton-like reaction // J. of Hazardous Materials. – 2011. – V.190. – №1-3. – P. 493–500.
5. Boreen A.L., Arnold W.A., McNeill K. Photochemical fate of sulfa drugs in the aquatic environment: sulfa drugs containing five-membered heterocyclic groups // Environmental Science and Technology. – 2004. – V.38. – №14. – P. 3933–3940.
6. Li W., Nanaboina V., Zhou Q., Korshin G.V. Effects of Fenton treatment on the properties of effluent organic matter and their relationships with the degradation of pharmaceuticals and personal care products // Water Research. – 2012. – V.46. – №2. – P. 403–412.
7. Казицына Л.А., Куплетская Н.Б. Применение УФ-, ИК- и ЯМР-спектроскопии в органической химии. – М.: Высшая школа, 1971. – 264 с.
8. Сильверстейн Р., Басслер Г., Моррил Т. Спектрометрическая идентификация органических соединений. – М.: Мир, 1977. – 591 с.
9. Ханхасаева С.Ц., Дамбуева Д.В., Дашинамжилова Э.Ц. Влияние параметров каталитической системы Fe³⁺/H₂O₂ на эффективность окислительной деструкции азокрасителя кислотного хрома темно-синего // Журн. приклад. химии. – 2012. – Т.84. – №7. – С. 1095–1100.

Дамбуева Дарима Викторовна, аспирант, лаборатория инженерной экологии, Байкальский институт природопользования СО РАН, 670047, Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6, e-mail: darimdam@mail.ru

Dambueva Darima Victorovna, postgraduate student, Laboratory of Engineering Ecology, Baikal Institute of Nature Management SB RAS, 670047, Ulan-Ude, Sakhyanova Str., 6.

УДК 579.26

© Е.Ю. Абидуева, Чжао Жи, В.А. Суворова, Т.Б. Самбуева

**ЭКОЛОГО-МИКРОБИОЛОГИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА
НЕКОТОРЫХ МИНЕРАЛЬНЫХ ОЗЕР ЗАБАЙКАЛЬЯ И МОНГОЛИИ**

Работа выполнена при финансовой поддержке интеграционного гранта СО РАН №94 и №5

Установлено, что в воде и донных отложениях исследованных содово-соленых озер в высокой численности присутствуют бактерии, участвующие в аэробном и анаэробном разложении органического вещества в щелочных условиях. Показано, что на начальных этапах процессы деструкции органического вещества наиболее активно протекают в условиях повышенной щелочности.

Ключевые слова: минеральные озера, бактерии-деструкторы.

E.Yu. Abidueva, Chzhao Zhi, V.A. Suvorova, T.B. Sambueva

**THE ECOLOGICAL AND MICROBIOLOGICAL CHARACTERISTIC
OF SOME MINERAL LAKES OF TRANSBAIKALIA AND MONGOLIA**

It has been defined that there is a high number of bacteria in water and bottom sediments of researched soda-salt lakes which perform aerobic and anaerobic decomposition of organic substance in alkaline conditions. It is shown that at the initial stages the processes of organic substance destruction are the most active in the conditions of high alkalinity.

Keywords: soda-salt lakes, bacteria-destructors.

На территории Забайкалья и Восточной Монголии широко распространены содово-соленые озера [1].

Целью работы являлось изучение физико-химических показателей и оценка численности бактерий-деструкторов в оз. Нухэ-нур Восточное, Нухэ-нур Западное, Большое Алгинское, Бормашовое, Хилганта, Бус нуур.

Методы исследования

Пробы воды и донных осадков для исследований отбирали в стерильную посуду. В полевых условиях определение физико-химических параметров воды в местах отбора проб проводили с помощью портативных приборов. Кислотность среды измеряли рН-метром рНер2 (Португалия), значения общей минерализации – тестер-кондуктометром TDS-4 (Сингапур). Определение численности бактерий проводили методом предельных разведений в жидкой среде следующего состава (г/л): KN_2PO_4 – 0,2; $\text{MgCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ – 0,1; NH_4Cl – 0,5; KCl – 0,2; дрожжевой экстракт – 0,05; NaCl – 1,5%. В среду вносили по 1,5% соответствующих субстратов. Субстрат для целлюлолитиков – фильтровальная бумага, протеолитиков – пептон, амилолитиков – крахмал. рН среды устанавливали карбонатным буферным раствором в соответствии с природными значениями. Посевы инкубировали в течение 14-30 суток при температуре 30 °С.

Для оценки влияния экологических условий на рост различных групп бактерий-деструкторов, посеvy проб проводили на градиент значений рН (от 5,0 до 10,0) [2]. рН контролировали при помощи индикаторной бумаги; точные значения определяли на рН-метре HANNA Instruments. Рост бактерий фиксировали по увеличению оптической плотности на фотоэлектроколориметре КФК- 20 при длине волны 540 нм.

Результаты и обсуждение

Исследования физико-химических параметров воды и донных осадков содово-соленых озер дают представление о среде обитания микроорганизмов. В данных водоемах были определены значения рН и минерализации (табл. 1).

Таблица 1

Морфометрические и физико-химические показатели исследуемых озер

Озеро	Дата отбора	Местоположение	рН	М, г/дм ³	h, м	S, км ²
Хилганта	04.09.	Агинский район, Забайкальский край	9,0	30	2-4	0,3
Хилганта	09.09.	Агинский район, Забайкальский край	нет воды			
Бус нуур	08.09	Тов аймаг, Монголия	8,8	6,0		
Большое Алгинское	09.09.	Баргузинский район, Бурятия	7,7	3,0	1,3	1,08
Бормашовое	09.09.	Баргузинский район, Бурятия	8,2	-	2,0	1,32
Нухэ-нур Восточное	09.09.	Курумканский район, Бурятия	8,3	8,5	2,0	0,197
Нухэ-нур Западное	09.09.	Курумканский район, Бурятия	8,5	6,0	2,0	0,134

Значения общей суммы солей в озерах варьировали от 3,0 до 30 г/дм³. Значения кислотности среды в исследованных озерах находились в щелочной области и варьировали от 7,7 до 9,0. Наличие органических и минеральных веществ в воде и донных отложениях озер благоприятствует широкому распространению различных физиологических групп микроорганизмов. Определена численность аэробных и анаэробных бактерий-деструкторов, участвующих в разложении органического вещества (табл. 2).

Таблица 2

Максимальная численность бактерий-деструкторов в исследуемых озерах, кл/мл

Озеро	Проба	протеолитики		целлюлолитики		амилолитики	
		аэробы	анаэробы	аэробы	анаэробы	аэробы	анаэробы
Хилганта 04	Вода	10 ²	10 ²	10 ⁴	10 ⁶	10 ²	10 ²
	Ил	10 ⁴	10 ⁶	10 ⁵	10 ⁵	10 ⁵	10 ⁵
Хилганта 09	Вода	*	*	*	*	*	*
	Ил	10 ⁵	10 ⁶	10 ⁶	10 ⁸	10 ⁶	10 ⁷
Бус нуур	Вода	10 ⁴	10 ⁵	10 ⁴	10 ⁵	10 ⁴	10 ⁸
	Ил	10 ⁶	10 ⁶	10 ⁵	10 ⁶	10 ⁹	10 ⁹
Большое Алгинское	Вода	10 ⁴	10 ⁵	10 ⁵	10 ⁵	10 ⁴	10 ⁷
	Ил	10 ⁴	10 ⁶	10 ⁵	10 ⁶	10 ⁵	10 ⁴
Бормашовое	Вода	10 ⁴	10 ⁶	10 ⁵	10 ⁴	10 ⁴	10 ⁵
	Ил	10 ⁵	10 ⁶	10 ³	10 ⁴	10 ⁴	10 ⁹
Нухэ-нур Восточное	Вода	10 ⁴	10 ⁶	10 ⁵	10 ⁵	10 ⁴	10 ⁵
	Ил	10 ⁶	10 ⁵	10 ⁵	10 ⁶	10 ⁸	10 ⁹
Нухэ-нур Западное	Вода	10 ⁵	10 ⁵	10 ⁵	10 ⁵	10 ⁵	10 ⁸
	Ил	10 ⁵	10 ⁶	10 ⁴	10 ⁵	10 ⁸	10 ⁷

* – вода в озере в период исследования отсутствовала

В донных отложениях озер численность протеолитических бактерий варьировала от 10⁴ до 10⁶ кл/мл, в воде колебалась от 10² до 10⁶ кл/мл. Численность целлюлолитических бактерий варьировала от 10³ до 10⁸ кл/мл в донных отложениях, а в воде колебалась от 10⁴ до 10⁶ кл/мл. Максимальные численности аэробных и анаэробных целлюлолитиков отмечены в илах озера Хилганта (09) до 10⁶ и 10⁸ кл/мл соответственно. Минимальные численности бактерий отмечены в илах озера Бормашовое до 10³–10⁴ кл/мл. Численность амилолитиков выше, чем целлюлолитиков и протеолитиков. В илах озер численность варьировала от 10⁴ до 10⁹ кл/мл, в воде колебалась от 10² до 10⁸ кл/мл.

В ходе работы из проб исследуемых озер были получены накопительные культуры гидролитиков. На накопительных культурах был поставлен эксперимент по влиянию рН на рост различных групп бактерий. В результате эксперимента выявлены оптимальные границы для роста культур (рис. 1–3).

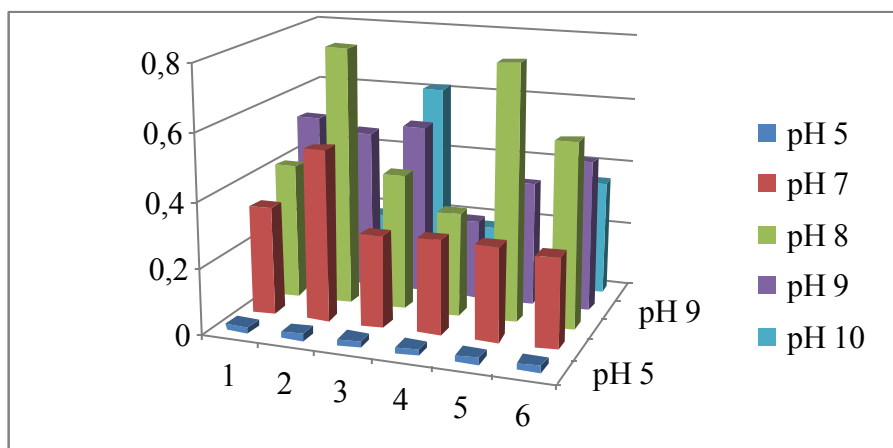


Рис. 1. Рост амилолитиков при различных значениях рН. 1 – оз. Хилганта; 2 – оз. Б. Алгинское; 3 – оз. Нухэ-Нур Западное; 4 – оз. Нухэ-Нур Восточное; 5 – оз. Бормашовое; 6 – оз. Бус нуур

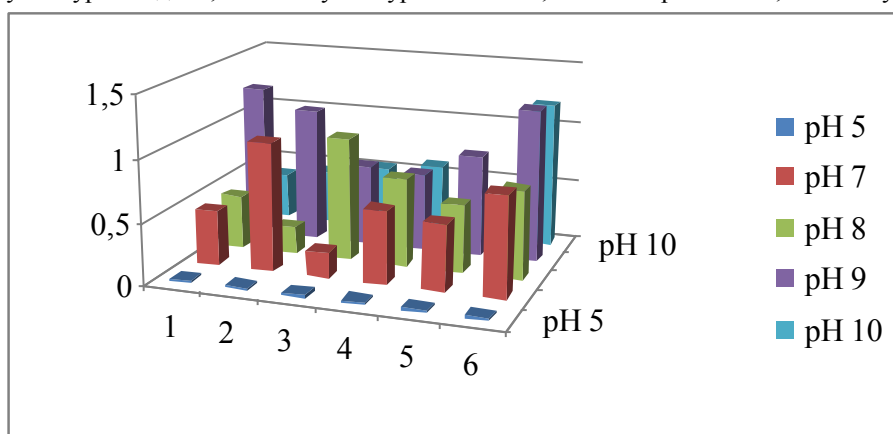


Рис. 2. Рост протеолитиков при различных значениях рН. 1 – оз. Хилганта; 2 – оз. Б. Алгинское; 3 – оз. Нухэ-Нур Западное; 4 – оз. Нухэ-Нур Восточное; 5 – оз. Бормашовое; 6 – оз. Бус нуур

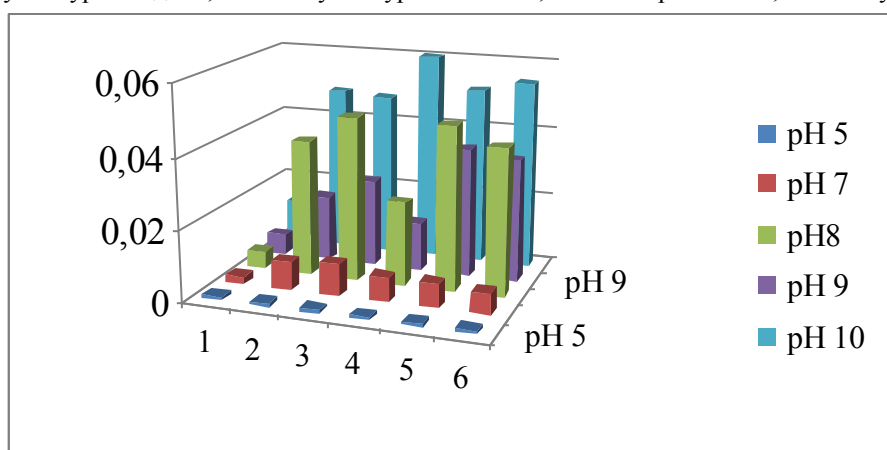


Рис. 3. Рост целлюлолитиков при различных значениях рН. 1 – оз. Хилганта; 2 – оз. Б. Алгинское; 3 – оз. Нухэ-Нур Западное; 4 – оз. Нухэ-Нур Восточное; 5 – оз. Бормашовое; 6 – оз. Бус нуур

Оптимальными значениями рН для протеолитических и амилолитических культур были рН 8-9, оптическая плотность культур достигала значений 0,7-1,2. Накопительные культуры целлюлолитиков росли в более широком интервале значений рН от 7 до 10. Таким образом, исследуемые озера относятся к среднеминерализованным с общей суммой солей 3,0-8,5 г/дм³, за исключением высокоминерализованного оз. Хилганта (минерализация 30 г/дм³). Воды озер характеризуются высокими значениями рН от 8,3 до 9,0.

Важная роль в разложении органического вещества на первых этапах деструкции в водоеме принадлежит гидролитикам. Они осуществляют гидролиз нерастворимого органического вещества, переводя его в растворимое. Среди исследуемых групп бактерий-деструкторов наиболее многочисленными были амилитические бактерии. Их численность в водной толще и донных осадках составляла – от 10 тыс. кл/мл до 100 млн кл/мл. В результате поставленного эксперимента в градиенте рН, показано, что исследованные физиологические группы бактерий способны развиваться в широком диапазоне рН. Оптимальными значениями рН для протеолитических и амилитических культур были рН 8–9. Накопительные культуры целлюлолитиков росли в более широком интервале значений рН от 7 до 10.

Литература

1. Солоноватые и соленые озера Забайкалья: гидрохимия, биология / Б.Б. Намсараев и др. – Улан-Удэ: Изд-во Бурят. гос. ун-та, 2009. – 340 с.

2. Справочник биохимика: пер. с англ. / Р. Досон, Д. Элиот, У. Элиот, К. Джонс – М.: Мир, 1991. – 544 с.

Абидуева Елена Юрьевна, доктор биологических наук, старший научный сотрудник, лаборатория микробиологии, Институт общей и экспериментальной биологии СО РАН, 670047, Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6.

Чжао Жи, профессор, доктор философии, декан Колледжа окружающей среды и ресурсов, Университет Внутренней Монголии, 010021, Хух-Хото, ул. Западный университет, 235.

Суворова Валентина Андреевна, магистрант, Бурятский государственный университет, 670000, Улан-Удэ, ул. Смолина, 24а.

Самбуева Туяна Бадмаевна, магистрант, Бурятский государственный университет, 670000, Улан-Удэ, ул. Смолина, 24а.

Abidueva Elena Yurievna, doctor of biological sciences, senior researcher, Laboratory of Microbiology, Institute of General and Experimental Biology SB RAS, 670047, Ulan-Ude, Sakhyanova Str., 6.

Chzhao Zhi, professor, doctor of philosophy, Dean of College of Environment and Resources, Inner Mongolia University, 010021, Huhhot, West University Str., 235.

Suvorova Valentina Andreevna, graduate student, Buryat State University, 670000, Ulan-Ude, Smolin Str., 24a.

Sambueva Tuyana Badmaevna, graduate student, Buryat State University, 670000, Ulan-Ude, Smolin Str., 24a.

УДК 574.52

© С.В. Зайцева, О.П. Дагурова

СОДЕРЖАНИЕ ХЛОРОФИЛЛА И БИОГЕННЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В ПРИБРЕЖНОЙ ВОДЕ ОЗЕРА БАЙКАЛ

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ №12-04-98081-р_сибирь_а

Выявлены некоторые закономерности в изменении гидрохимических и микробиологических показателей в мелководных участках оз. Байкал в зонах рекреационно-хозяйственного использования. Содержание минеральных форм фосфора и азота в пробах воды незначительное (до 1,53 мг N/л и 0,36 мг P/л). Содержание хлорофилла в воде исследуемых участков изменялось в пределах от 0,004 до 1,166 мкг/л. В местах отбора, где были зафиксированы низкие концентрации минеральных форм азота и фосфора, необходимых для образования биомассы, обнаружено относительно высокое содержание хлорофилла а, что свидетельствует об активности микробного сообщества в данных точках.

Ключевые слова: хлорофилл, фосфор, азот, Байкал

S.V. Zaitseva, O.P. Dagurova

CHLOROPHYLL AND NUTRIENTS CONTENT IN THE COASTAL WATERS OF LAKE BAIKAL

The investigation revealed some regularity in the change of hydrochemical and microbiological parameters in shallow waters of Lake Baikal in the areas of recreation and commercial use. The content of mineral forms of nitrogen and phosphorus in water samples was insignificant (up to 1.53 mg N/L⁻¹ and 0.36 mg P/L⁻¹). The content of chlorophyll in the researched water sites varied from 0.004 to 1.166 mg/L⁻¹. In the areas of selection, where low concentrations of mineral nitrogen and phosphorus, essential for the formation of biomass, were recorded, a relatively high content of chlorophyll a was found, which indicates activity of the microbial community in this ecosystem.

Keywords: chlorophyll, phosphorus, nitrogen, Lake Baikal.

Содержание хлорофилла «а» в планктоне является достаточно информативным показателем и, при нерегулярных наблюдениях точнее отражает состояние экосистемы озера, чем скорость фотосинтеза, легко реагирующая на изменения погодных условий [1]. Статистически значимые оценки связей концентраций биогенных элементов с хлорофиллом *a* как показателем развития фитопланктона, биомассой и продуктивностью озер были получены для различных регионов [2, 3]. Зависимость развития фитопланктона от фосфора и азота была установлена простыми сопоставлениями их концентраций в озерах [4, 5].

Цель данного исследования – отразить степень влияния концентраций фосфора и азота на содержание хлорофилла *a* в воде мелководных участков оз. Байкал в зонах рекреационно-хозяйственного использования.

Объекты и методы исследования

Были отобраны пробы прибрежной воды восточного побережья оз. Байкал в июле 2012 г. в местах туристско-рекреационного пользования. Пробы отбирались у п. Горячинск – около уреза воды и вглубь по трансекте – 200, 500 и 800 м от берега (глубины 3 м, 4,5 м и 10 м), а также около уреза воды в п. Турка и бухте Безымянной. В местах отбора проб температуру воды измеряли с помощью сенсорного электротермометра Prima (Португалия). Показатель pH среды определяли потенциометрически при помощи полевого pH-метра pHер (Португалия). Показатель Eh – измерителем редокс-потенциала ORP (Португалия). Значение общей минерализации определяли портативным тестер-кондуктометром TDS-4 (Сингапур). Концентрацию гидрокарбонатов анализировали титриметрическим методом, кислорода – с помощью оксиметра Oxi 315i (Германия). Содержание сульфатов, сульфитов, общей щелочности, общего фосфора и азота, нитратов, нитритов и фосфатов определяли с помощью фотометра MultiDirect (Lovibond, Германия). Пробы воды были отобраны в пластиковые стерильные флаконы, затем воду фильтровали с помощью фильтровальной установки на нитроцеллюлозные фильтры (диаметр пор 0,22 мкм, Владисарт). Содержание хлорофилла *a* определяли на сканирующем однолучевом спектрофотометре «Shimadzu UV mini» (Япония), расчет проводили по стандартным формулам [6].

Результаты и обсуждение

Температура воды при отборе составляла 15,5–20,2 °С, значения общей минерализации не превышали 99,1 мг/л, значения pH 8,3. Окислительно-восстановительный потенциал был характерен для окисленных условий среды – до +258. Значения сухого остатка, характеризующие общее содержание органических и минеральных соединений, составляли 155-221 мг/л. По этому показателю прибрежную воду оз. Байкал можно охарактеризовать как «отличную» (по СанПиН 2.1.4.1074-01 на питьевую воду – не более 1000 мг/л). Содержание гидрокарбоната не превышало 85,4 мг/л. Содержание сульфатов было незначительно – до 11 мг/л, как и биогенных элементов: азота – до 1,5 мг/л и фосфора – до 0,36 мг/л. Показатель соотношения азота к фосфору (N:P) свидетельствует о возможности лимитирования системы прибрежных вод обоими этими элементами и определяет исследуемые экотопы как систему с быстрой сменой условий лимитирования (табл.).

Таблица

Показатели прибрежной воды оз. Байкал в туристско-рекреационной зоне

Станция	Глубина, м	T, °C	HCO ₃ ⁻ , мг/л	SO ₄ ²⁻ , мг/л	SO ₃ ⁻ , мг/л	Общая численность микроорганизмов, 10 ⁶ кл/мл	N:P	Хлорофилл <i>a</i> , мкг/л
Гор1	0,2	20,2	85,4	4,5	0,7	2,88	13,5	0,119
Гор2 поверхностная	3,2	16,9	73,2	5	0,1	1,51	7,5	0,004
Гор2 придонная	3,2	-	73,2	11	0,1	0,061	2,2	0,083
Гор3 поверхностная	4,5	16,4	61,0	5	0,1	0,097	17,0	0,023
Гор3 придонная	4,5	-	73,2	5	0,1	0,35	37,3	0,32

Гор4 поверхно- стная	10	16,2	73,2	5	0,1	0,039	11,5	1,166
Гор4 придонная	10		73,2	5	0,4	0,51	25,4	0,37
Безымянка	0,2	15,5	61,0	5	0,1	0,094	18,3	0,128
Турка	0,2	16,7	61,0	11	0,1	1,45	18,9	0,138

Содержание хлорофилла *a* варьировало в пределах 0,004–1,166 мкг/л, что сопоставимо с результатами, полученными другими исследователями для пелагиали Байкала и ряда озер европейской части России [1, 7].

В придонных участках обнаружены значимые корреляции между концентрацией хлорофилла *a* и содержанием биогенных элементов N ($r=0,9$) и P ($r=-0,9$). В поверхностных слоях воды подобной зависимости выявлено не было, но положительная корреляция наблюдалась между общей численностью микроорганизмов и концентрацией фосфора ($r=0,65$). В местах отбора, где были зафиксированы более низкие концентрации минеральных форм азота, необходимые для образования биомассы, обнаружено относительно высокое содержание хлорофилла *a*, что свидетельствует об активности микробного сообщества в данных точках (рис. 1).

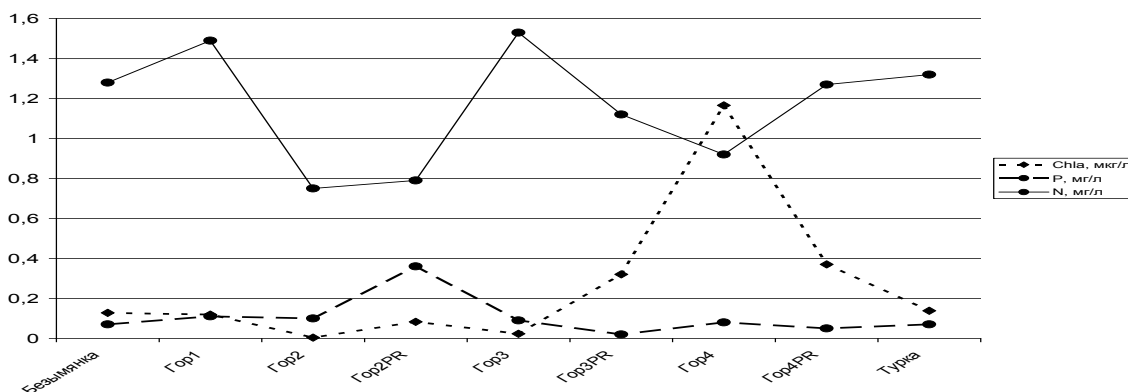


Рис. Гидробиологическая характеристика зоны мелководья оз. Байкал

Подобная закономерность выявлена для придонных участков Гор2, Гор3 и Гор4, поверхностной воды станций Безымянка и Гор4. Содержание фосфора и хлорофилла *a* в придонной воде станций Гор3 и Гор4 также подчинялась подобному распределению, но в воде Безмянки, Турки и придонной Гор2 содержание фосфора положительно коррелировало с продукционной активностью сообщества. В придонных участках Гор3 и Гор4 при повторных определениях обнаруживалось практически полное исчезновение фосфора в пробах, что, при относительно большом содержании хлорофилла *a* в этих точках, может свидетельствовать о недостатке элемента в питании первичных продуцентов.

Полученные результаты подтверждают лимитирование продукционных процессов в прибрежных водах исследуемых участков, как фосфором, так и азотом, с возможной частой сменой условий.

Литература

1. Даценко Ю.С. Эвтрофирование водохранилищ. Гидролого-гидрохимические аспекты. – М.: ГЕОС, 2007. – 252 с.
2. Мусатов А.П. Оценка параметров экосистем внутренних водоемов. – М.: Научный мир, 2001. – 192 с.
3. Ризниченко Г.Ю. Математические модели в биофизике и экологии. – М. – Ижевск: Институт компьютерных исследований, 2003. – 184 с.
4. Трифонова И.С., Воронцова Н.К., Макарецва Е.С. и др. Влияние климатических изменений и эвтрофирования на динамику планктонных популяций мезотрофного озера. – СПб.: НИИ химии СПбГУ, 2003. – 125 с.
5. Lean D.R.S., Pick F.R. Photosynthetic response of lake plankton to nutrient enrichment: A test for nutrient limitation // *Limnol. Oceanogr.* – 1981. – V. 26. - №6. – P. 1001-1019.
6. Намсараев З.Б. Использование коэффициентов поглощения для расчета концентрации хлорофиллов и бактериохлорофиллов // *Микробиология.* – 2009. – Т.78. - № 6. – С. 836-839.
7. Sorokovikova L.M., Popovskaya G.I., Belykh O.I. and oth. Plankton composition and water chemistry in the mixing zone of the Selenga River with Lake Baikal // *Hydrobiologia.* – 2012. – V. 695. – P. 329-341.

Зайцева Светлана Викторовна, кандидат биологических наук, научный сотрудник, лаборатория микробиологии, Институт общей и экспериментальной биологии СО РАН, 670047, Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6, e-mail:svet_zait@mail.ru

Дагурова Ольга Павловна, кандидат биологических наук, старший научный сотрудник, лаборатория микробиологии, Институт общей и экспериментальной биологии СО РАН, 670047, Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6, e-mail:dagur-ol@mail.ru

Zaitseva Svetlana Victorovna, candidate of biological sciences, researcher, Laboratory of Microbiology, Institute of General and Experimental Biology SB RAS, 670047, Ulan-Ude, Sakhyanova Str., 6, e-mail:svet_zait@mail.ru

Dagurova Olga Pavlovna, candidate of biological sciences, senior researcher, Laboratory of Microbiology, Institute of General and Experimental Biology SB RAS, 670047, Ulan-Ude, Sakhyanova Str., 6, e-mail:dagur-ol@mail.ru

УДК 574.52

© О.П. Дагурова, В.П. Гаранкина, В.Б. Дамбаев, Б.Б. Намсараев

БИОГЕОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ ОБРАЗОВАНИЯ МЕТАНА И СЕРОВОДОРОДА В ПРИБРЕЖНЫХ ОСАДКАХ ОЗЕРА БАЙКАЛ

Работа поддержана Программой Президиума РАН, проект 23.8;
грантом РФФИ №12-04-98081- р_сибирь_a

В прибрежных осадках оз. Байкал определена интенсивность терминальных процессов анаэробной деструкции органического вещества. Интенсивность сульфатредукции варьировала от 0,019 до 0,588 мкг S дм⁻³ сут⁻¹, метанобразования – от 0,164 до 10,66 мкг С дм⁻³ сут⁻¹. Выявлено доминирование процесса метанобразования, что характерно и для глубоководных илов озера Байкал. Средние значения процессов в осадках мелководных заливов были выше, чем в прибрежных осадках открытых участков Байкала.

Ключевые слова: метанобразование, сульфатредукция, прибрежные осадки, мелководные заливы, оз. Байкал.

O.P. Dagurova, V.P. Garankina, V.B. Dambaev, B.B. Namsaraev

BIOGEOCHEMICAL PROCESSES OF FORMATION OF METHANE AND HYDROGEN SULFIDE IN COASTAL SEDIMENTS OF LAKE BAIKAL

The rates of terminal processes of anaerobic organic matter destruction in coastal sediments of Lake Baikal were measured. The rate of sulfate reduction varied from 0,019 to 0,588 μg S dm⁻³ day⁻¹. Methane formation occurred at a rate of 0,164-10,66 μg C dm⁻³ day⁻¹. The dominance of methane formation was revealed that is also characteristic for deep sediments of Lake Baikal. The average rates of processes in shallow bays were higher than in coastal sediments of the Baikal exposed areas.

Keywords: methane formation, sulfate reduction, coastal sediments, shallow bays, Lake Baikal.

Деструкция органического вещества в осадках водоемов завершается бактериальными процессами метанобразования и сульфатредукции; по количеству органического вещества, использованного в этих процессах, можно оценить масштабы микробной деятельности в анаэробных зонах. При наличии сульфатов распад органического вещества идет в основном при участии сульфатредуцирующих бактерий до H₂S и углекислоты, а при недостатке SO₄²⁻ – с участием метанобразующих бактерий с образованием CH₄ и углекислоты [1]. В донных отложениях пресноводных экосистем метаногенез является доминирующим процессом [1–4].

Для Байкала также характерно превалирование процесса метанобразования над сульфатредукцией, что связано с низкими концентрациями сульфатов. В местах поступления антропогенного загрязнения обнаружена интенсификация процесса сульфатредукции, что может предположить использование увеличения численности и активности сульфатредукторов как индикатора экологического неблагополучия отдельных районов Байкала [5]. В районах разгрузки газов и выходов нефти оз. Байкал обнаружена высокая численность и активность метанобразующих бактерий [6, 7]. В прибрежных песчаных осадках оз. Байкал, в т. ч. и в осадках мелководных заливов, скорости процессов метанобразования и сульфатредукции до настоящего времени не были изучены.

Цель исследования – оценить процессы образования метана и сероводорода в прибрежной зоне оз. Байкал.

Объекты и методы исследования

Исследования прибрежных осадков оз. Байкал были проведены в 2009–2011 гг. в мелководных заливах – Провал, Посольский Сор и Сор Черкалов, а также фоновых (контрольных) участках открытого Байкала Боярск и Энхалук, расположенных вблизи заливов. Изученные мелководные заливы находятся в придельтовом пространстве крупнейшего притока оз. Байкал – р. Селенга.

Скорость микробных процессов определена радиоизотопным методом [8]. Пробы осадков отбирали в пластиковые шприцы, закрытые резиновыми пробками. В пробы вводили 0,1–0,2 мл раствора $\text{Na}^{14}\text{HCO}_3$ для определения процесса метанобразования, $\text{Na}_2^{35}\text{SO}_4$ для определения процесса сульфатредукции, инкубировали в течение 1–2 суток и фиксировали формалином. Процесс сульфатредукции дополнительно останавливали 10-25%-м раствором ацетата цинка. Обработку фиксированных проб производили по известным методикам [9]. Радиоактивность меченых соединений измеряли на жидкостном сцинтилляционном счетчике Rackbeta (LKB, Швеция).

Результаты и обсуждение

В прибрежных осадках исследуемых районов были измерены интенсивности терминальных процессов анаэробной деструкции органического вещества – сульфатредукции и метанобразования (табл.).

Значения процессов характеризовались большой вариабельностью. Интенсивность сульфатредукции в заливах и фоновых участках варьировала от 0,019 до 0,588 $\text{мкг S дм}^{-3} \text{сут}^{-1}$; высокое значение – 13,38 $\text{мкг S дм}^{-3} \text{сут}^{-1}$ – выявлено в заиленных песках залива Сор Черкалов. Метанобразование из CO_2 происходило со скоростью 0,164–10,66 $\text{мкг C дм}^{-3} \text{сут}^{-1}$. Максимальные значения выявлены в осадках Посольского Сора и фонового участка Энхалук. Интенсивности метанобразования и сульфатредукции не превышали значений процессов в глубоководных участках открытого Байкала [6].

Таблица

Интенсивность терминальных микробных процессов анаэробной деструкции в прибрежных осадках оз. Байкал

Дата	Сульфатредукция, $\text{мкг S дм}^{-3} \text{сут}^{-1}$	Расход С в процессе сульфатредукции, $\text{мкг C дм}^{-3} \text{сут}^{-1}$	Метанобразование, $\text{мкг C дм}^{-3} \text{сут}^{-1}$	Расход С в процессе метаногенеза, $\text{мкг C дм}^{-3} \text{сут}^{-1}$
Провал				
август 2009	-	-	0,306	1,225
август 2009	0,019	0,015	4,775	19,10
июль 2010	0,059	0,046	1,295	5,179
<i>среднее</i>	$0,039 \pm 0,0008$	$0,030 \pm 0,0005$	$2,125 \pm 9,985$	$8,502 \pm 0,586$
Посольский Сор				
июль 2010	0,038	0,028	0,164	0,657
март 2011	-	-	0,670	2,679
ноябрь 2011	0,588	0,441	10,66	42,63
<i>среднее</i>	$0,221 \pm 0,202$	$0,166 \pm 0,113$	$3,831 \pm 70,035$	$15,32 \pm 1120,5$
Сор Черкалов				
июль 2010	13,38	10,03	2,134	8,535
Боярск, фон				
июль 2010	0,212	0,159	0,881	3,524
ноябрь 2011	0,327	0,245	2,732	10,93
ноябрь 2011	0,303	0,228	9,994	39,98
<i>среднее</i>	$0,281 \pm 0,007$	$0,210 \pm 0,004$	$4,536 \pm 46,40$	$18,14 \pm 742,36$
Энхалук, фон				
июль 2010	0,502	0,377	0,147	0,586

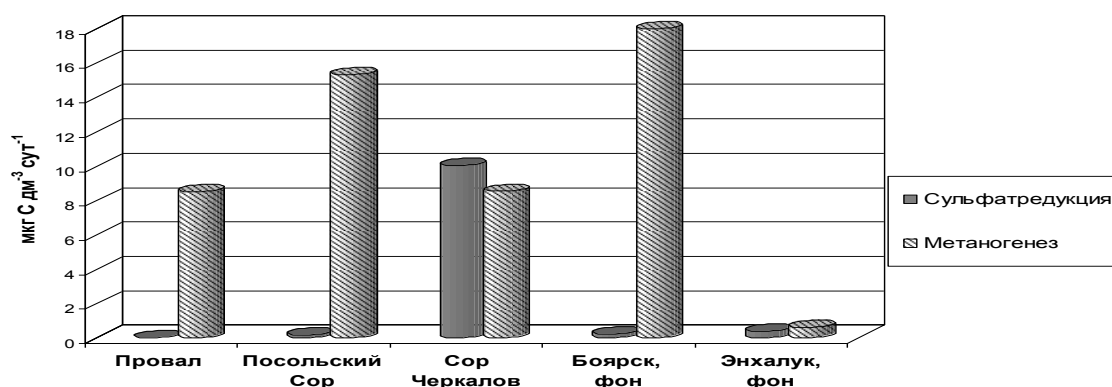


Рис. 1. Расход органического вещества в терминальных процессах анаэробной деструкции оз. Байкал

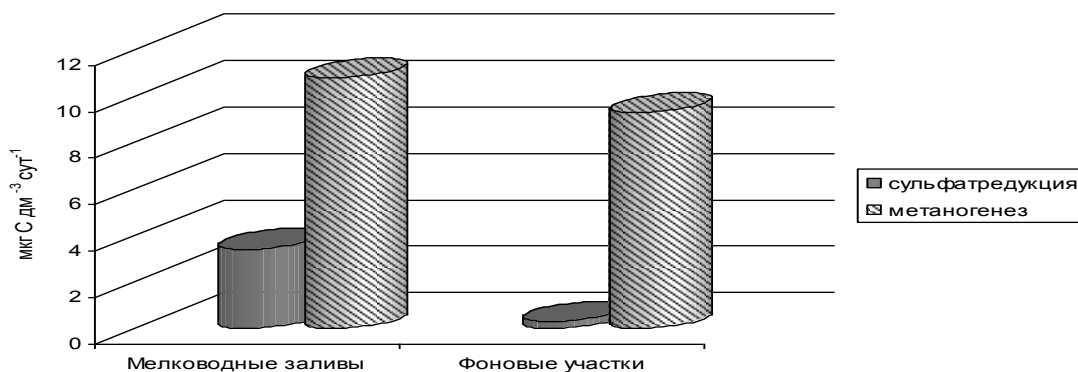


Рис. 2. Расход органического вещества в терминальных процессах анаэробной деструкции в прибрежных осадках

Сравнение среднего расхода органического вещества на изучаемые процессы выявило доминирование процесса метанобразования (рис. 1), что характерно и для глубоководных илов оз. Байкал [6]. В заливе Сор Черкалов величины расхода $S_{орг}$ на оба процесса были соизмеримы, с небольшим преобладанием сульфатредукции. В осадках этого сора также выявлены наибольшие концентрации органического вещества, высокие численности бактерий и интенсивности процессов аэробной и анаэробной деструкции.

Значительных отличий в интенсивностях процессов между заливами и контрольными участками обнаружено не было. Однако средние величины процессов в заливах были несколько выше (рис. 2).

Таким образом, процесс анаэробной деструкции в прибрежных осадках озера Байкал в основном завершается образованием метана, как и в глубоководных осадках озера; образование сероводорода незначительно. В мелководных заливах процессы протекали несколько интенсивнее, чем в прибрежных участках открытого Байкала.

Литература

1. Кузнецов С.И., Саралов А.И., Назина Т.Н. Микробиологические процессы круговорота углерода и азота в озерах. – М.: Наука, 1985. – 213 с.
2. Lovley D.R., Klug M.G. Surface reducers can outcomplete methanogens at freshwater sulfate concentrations // *Appl. Environ. Microbiol.* – 1983. – V.45. – №1. – P. 178–182.
3. Бактериальное образование метана в донных осадках озера Байкал / Б.Б. Намсараев и др. // *Микробиология.* – 1995. – Т.64. – №3. – С. 411–417.
4. Дзюбан А.Н. Деструкция органического вещества и цикл метана в донных отложениях внутренних водоемов. – Ярославль: Принтхаус, 2010. – 192 с.
5. Антропогенная активация бактериальной деятельности в донных осадках озера Байкал / Б.Б. Намсараев и др. // *Микробиология.* – 1995. – Т.64. – №4. – С. 548–552.
6. Бактериальные процессы цикла метана в донных осадках озера Байкал / О.П. Дагурова и др. // *Микробиология.* – 2004. – Т.73. – №2. – С. 248–257.

7. Zemskaya T.I. Geochemical and microbiological characteristics of sediments near the Malenky mud volcano (Lake Baikal, Russia) with evidence of Archaea intermediate between the marine anaerobic methanotrophs ANME-2 and ANME-3 // *Geo-Marine Letters*. – 2010. – V.30. – P. 411–425.

8. Сорокин Ю.И. Применение изотопного метода в водной микробиологии // *Успехи микробиологии*. – 1975. – №10. – С. 214–228.

9. Гальченко В.Ф. Метанотрофные бактерии. – М.: ГЕОС, 2001. – 500 с.

Дагурова Ольга Павловна, кандидат биологических наук, старший научный сотрудник, лаборатория микробиологии, Институт общей и экспериментальной биологии СО РАН, 670047, Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6, e-mail:dagur-ol@mail.ru

Гаранкина Валентина Петровна, кандидат биологических наук, инженер, лаборатория микробиологии, Институт общей и экспериментальной биологии СО РАН, 670047, Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6.

Дамбаев Вячеслав Борисович, кандидат биологических наук, старший научный сотрудник, лаборатория микробиологии, Институт общей и экспериментальной биологии СО РАН, 670047, Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6.

Намсараев Баир Бадмабазарович, доктор биологических наук, профессор, зав. лабораторией микробиологии, Институт общей и экспериментальной биологии СО РАН, 670047, Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6; зав. кафедрой экспериментальной биологии, Бурятский государственный университет, 670000, Улан-Удэ, ул. Смолина, 24а.

Dagurova Olga Pavlovna, candidate of biological sciences, senior researcher, Laboratory of Microbiology, Institute of General and Experimental Biology SB RAS, 670047, Ulan-Ude, Sakhyanova, Str., 6, e-mail:dagur-ol@mail.ru

Garankina Valentina Petrovna, candidate of biological sciences, engineer, Laboratory of Microbiology, Institute of General and Experimental Biology SB RAS, 670047, Ulan-Ude, Sakhyanova, Str., 6.

Dambaev Vyacheslav Borisovich, candidate of biological sciences, researcher, Laboratory of Microbiology, Institute of General and Experimental Biology SB RAS, 670047, Ulan-Ude, Sakhyanovoy, Str., 6.

Namsaraev Bair Badmabazarovich, doctor of biological sciences, professor, Head of the Laboratory of Microbiology, Institute of General and Experimental Biology SB RAS, 670047, Ulan-Ude, Sakhyanova Str., 6; Head of the Department of Experimental Biology, Buryat State University, 670000, Ulan-Ude, Smolin Str., 24a.

УДК 577.151.01

© А.А. Раднагуруева, Е.В. Лаврентьева, Б.Б. Намсараев, Я.Е. Дунаевский

ОЧИСТКА И ИЗУЧЕНИЕ БИОХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПЕПТИДАЗЫ ИЗ *PAENIBACILLUS DENDRITIFORMIS* ШТАММ Gor-10s

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ № 10-04-90798_моб_ст, Интеграционные проекты СО РАН №56, 94, 5 и ФЦП Минобрнауки Соглашение 8116

*Проведена очистка и изучены биохимические свойства пептидазы из *Paenibacillus dendritiformis* штамм Gor-10s. Показано, что культура обладает высокой субтилизиноподобной активностью. Протеаза стабильна в диапазоне температур от 23 до 60°C и pH от 6,6 до 12.*

Ключевые слова: термальный источник, Горячинск, бактерии, пептидазы.

A.A. Radnagurueva, E.V. Lavrentieva, B.B. Namsaraev, Ya.E. Dunaevsky

PURIFICATION AND STUDY OF BIOCHEMICAL PROPERTIES OF PEPTIDASE FROM *PAENIBACILLUS DENDRIFORM* STRAIN Gor-10s

*The biochemical properties of peptidase from *Paenibacillus dendritiformis* strain Gor-10s have been cleaned and studied. It has been shown that a culture has a high subtilizin-like activity. Proteases are stable in the range of temperature from 23 up to 60°C and pH from 6.6 up to 12.*

Keywords: hot spring, Goryachinsk, bacteria, peptidases.

В гидротермах Бурятии широко распространены микроорганизмы – потенциальные продуценты ферментативных систем, устойчивые к высоким значениям температуры и pH, чем обеспечивается большой интерес с точки зрения изучения механизмов биохимической адаптации микроорганизмов к экстремальным условиям окружающей среды.

Целью работы было выделение и изучение биохимических свойств пептидазы алкалотермофильной бактерии *Paenibacillus dendritiformis* штамм Gor-10s, выделенной из горячего источника Горячинск.

Объекты и методы исследования

Культура Gor-10s выделена из донных осадков горячего источника Горячинск, расположенного в Прибайкальском районе Республики Бурятия. Штамм бактерий культивировали на среде состава (г/л): NH_4Cl – 0,3; KH_2PO_4 – 0,3; MgCl_2 – 0,3; CaCl_2 – 0,3; дрожжевой экстракт – 0,5. В качестве источника азота использовали пептон в конечной концентрации 1,5%. Оптимальные значения pH роста бактерий устанавливали карбонат-бикарбонатным буфером до pH 8,5-9,0. Культура инкубировалась при 50°C на комплексной среде в течение трех суток. После инкубации клетки осаждали центрифугированием (12000 об/мин, 15 мин), полученный супернатант использовали для очистки пептидаз.

Определение внеклеточной пептидазной активности проводили согласно методике [1]. Процедура очистки внеклеточных пептидаз включала две последовательные стадии: диализ культуральной жидкости и ионообменную хроматографию.

Диализ проводили для отделения исследуемого фермента от низкомолекулярных веществ. Для этого 2 мл культуральной жидкости помещали в диализный мешочек, пропускающий молекулы, масса которых в среднем не превышает 10 кДа. Диализовали против 800 мл 0,1 М фосфатного буфера с pH 7,0 при 4 °C на магнитной мешалке в течение суток.

Разделение ферментов осуществляли методом ионообменной хроматографии на колонке Mono Q (FPLC), уравновешенной 0,01 М фосфатным буфером с pH 7,0 при скорости 1 мл/мин. Белок, сорбирующийся на колонке, элюировали градиентом NaCl. В полученных таким образом образцах измеряли концентрацию белка и активность по выбранным субстратам. Однако в этом случае определяли не единицы активности за 1 ч, а увеличение поглощения при 410 нм (A 410) за 12 ч по причине того, что активность резко падала после разделения смеси ферментов на колонке. Далее образцы, составляющие отдельные пики пептидазной активности, объединяли, обессоливали (0,03 М фосфатным буфером, pH 7,0) и концентрировали на ячейке Amicon с мембраной UM 10 (пропускает белки не более 10 кДа) при 4 °C.

В ходе очистки вычисляли параметры полученных препаратов ферментов.

Общая активность (ед.×мл) – определяли как активность фермента во всем объеме препарата фермента.

Удельная активность (ед./мг белка) – определяли в единицах активности на один миллиграмм белка препарата.

Очистка – определяли как отношение удельной активности на данной стадии очистки к исходной удельной активности в культуральной жидкости.

Выход (%) – определяли как процент ферментативной активности на данной стадии очистки от исходной ферментативной активности в культуральной жидкости.

Определение молекулярных масс изучаемых ферментов бактерий проводили при помощи гель-хроматографии на колонке Superdex 75, уравновешенной 0,01 М фосфатным буфером с pH 7,0, содержащим также 0,5М NaCl (для нейтрализации эффекта неспецифической сорбции пептидаз на колонке). Разделение проводили со скоростью 1 мл/мин. Молекулярную массу фермента определяли с помощью калибровочной кривой.

Результаты исследования

Способность к расщеплению синтетических субстратов известного состава определяется строением субстрат-связывающего участка молекулы фермента, строением каталитического участка и является одним из наиболее важных характеризующих его свойств. Поэтому нами были проведены эксперименты по определению субстратной специфичности исследуемого фермента.

Изучение пептидазной активности на специфичном для субтилизин-подобных пептидаз субстрате – GlpAALpNa – показало наличие у штамма Gor-10s наиболее высокой внеклеточной протеолитической активности, которая составила 12,6 ед/мг белка. Результаты исследований указывают на то, что существенный вклад в пептидазную активность культуры Gor-10s, по-видимому, вносят пептидазы с субтилизин-подобной специфичностью, гидролизующие субстраты, содержащие в цепи несколько остатков аланина (GlpAALpNa) [2]. Большое количество бактериальных пептидаз, внеклеточная протеолитическая активность которых представлена в основном субтилизин-подобными пептидазами, согласуется с литературными данными – субтилизины находили в культуральной жидкости многих видов бактерий [3, 4].

Для исследования физико-химических свойств ферментов была проведена очистка фермента, выделенного из культуральной жидкости *Paenibacillus dendritiformis* штамм Gor-10s. С помощью использованных методов удалось очистить фермент 13,8 раза с выходом 46,7%. Количественные характеристики очистки пептидазы из *Paenibacillus dendritiformis* представлены в табл. 1.

Таблица 1

Стадии очистки пептидазы, выделенной из культуральной жидкости *Paenibacillus dendritiformis* штамм Gor-10s

Стадия очистки	Общий белок, мг	Общая активность, ед	Удельная активность, ед./мг белка	Степень очистки	Выход, %
Культуральная жидкость	20,56	150,4	7,32	1,0	100
Диализ	9,53	119,8	12,57	1,7	79,7
Ионообменная хроматография	0,402	69,94	173,9	13,8	46,5

С помощью гель-хроматографии была определена молекулярная масса фермента, равная 19-20 кДа.

Активные фракции исследовали с помощью электрофореза. Электрофореграмма фракции, полученной после гель-хроматографии, позволяет считать полученный препарат электрофоретически гомогенным.

Таким образом, выбранный метод очистки позволил получить препарат фермента культуры Gor-10s, который содержал только один фермент с исследуемой активностью. Так как исследуемые культуры бактерий способны расти в экстремальных условиях, было интересно выяснить, насколько адаптированы к экстремальным условиям секретируемые ими ферменты. С этой целью было изучено влияние температуры и рН на активность и стабильность внеклеточной пептидазы штамма Gor-10s, гидролизующей GIpAALpNa.

Определение температурного оптимума и стабильности ферментов осуществлено для диапазона 23-80 °С. Пептидаза культуры Gor-10s стабильна до 60 °С. Оптимум пептидазы Gor-10s составляет 50 °С.

График полученной в эксперименте зависимости активности сериновой пептидазы *Paenibacillus dendritiformis* штамм Gor-10s от температуры представлен на рис. 1.

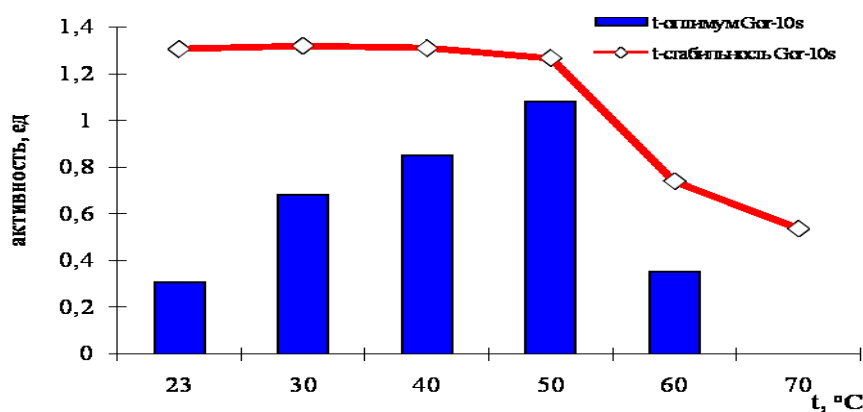


Рис. 1. Температурный оптимум и стабильность субтилизинподобной пептидазы *Paenibacillus dendritiformis* штамм Gor-10s

В литературе показано, что субтилизинподобные пептидазы характеризуются широким интервалом температурного оптимума и стабильности. По мнению ряда авторов, высокая стабильность пептидаз бацилл обеспечивается гидрофобными и ионными взаимодействиями, а также водородными связями и дисульфидными мостиками в белковой глобуле субтилаз [3, 5].

Исследование рН оптимума и стабильности проведено в диапазоне рН от 3,24 до 12. Фермент штамма Gor-10s активен в относительно узком щелочном диапазоне рН: активность, превышающая 50%, была выявлена на участке рН от 10,3 до 12 с максимумом при рН 11,4. Исследуемый фермент был стабилен при рН 6,6–12.

Известно, что многие бактериальные субтилизин-подобные пептидазы сохраняют активность при высоких значениях pH [5]. Можно предположить, что высокая щелочеустойчивость изученных белков служит адаптационным механизмом бактерий, которая позволяет им функционировать в экстремальных условиях.

Определение природы функциональных групп активного центра показало, что активность внеклеточных пептидаз по субстрату GIpAALpNA у изученного штамма Gog-10s подавляется специфическим ингибитором сериновых пептидаз – фенилметилсульфонилфторидом. Ингибиторы цистеиновых пептидаз – йодацетамид и металлопептидаз – этилендиаминтетраацетат либо совсем не оказывали влияния на активность, либо подавляли активность в незначительной степени.

Согласно полученным результатам, изученная культура активно секретировала сериновые пептидазы, в частности субтилизин-подобные. Внеклеточные пептидазы вынуждены работать в более жестких условиях внешней среды, следовательно, должны иметь более высокую стабильность. Показана широкая вариабельность температурного оптимума и стабильности. Обнаружен широкий pH интервал с высоким значением оптимума. Полученные результаты показали границы приспособляемости и функционирования выделенной пептидазы в экстремальных условиях гидротерм Бурятии.

Литература

1. Внеклеточная протеолитическая активность бактерий, выделенных из содово-соленых озер Забайкалья / Е.В. Лаврентьева и др. // Прикладная биохимия и микробиология. – 2010. – Т. 46. – №6. – С. 630-636.
2. Ballinger M.D. Subtilisin. In: Handbook of proteolytic enzymes. – London: Academic Press, 1998. – Electronic version on PC CD-ROM.
3. Получение и характеристика субтилизинподобных протеиназ, секретируемых в стационарную фазу роста *Bacillus amyloliquefaciens* H2 / Н.П. Балабан и др. // Биохимия. – 2007. – Т.72, вып. 4. – С. 568-575.
4. Условия биосинтеза внеклеточной субтилизиноподобной протеиназы *Bacillus pumilus* КММ62 / Л.А. Маликова и др. // Микробиология. – 2007. – Т.76, вып. 3. – С. 1-8.
5. Выделение и характеристика субтилизинподобной протеиназы *Bacillus intermedius*, секретируемой рекомбинантным штаммом *Bacillus subtilis* AJ 73 на разных фазах роста бацилл / Е.О. Михайлова и др. // Биохимия. – 2007. – Т. 72, вып. 2. – С. 228-235.

Раднагуреева Арюна Арсалановна, кандидат биологических наук, младший научный сотрудник, Институт общей и экспериментальной биологии СО РАН, 670047, Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6, e-mail: aryuana_rg@mail.ru

Лаврентьева Елена Владимировна, кандидат биологических наук, научный сотрудник, Институт общей и экспериментальной биологии СО РАН, 670047, Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6, e-mail: lena_l@mail.ru

Намсараев Баир Бадмабазарович, доктор биологических наук, профессор, заведующий лабораторией микробиологии, Институт общей и экспериментальной биологии СО РАН, 670047, Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6, заведующий кафедрой экспериментальной биологии, Бурятский государственный университет, Улан-Удэ, ул. Смолина, 24а.

Дунаевский Яков Ефимович, доктор биологических наук, профессор, НИИ физико-химической биологии им. А.Н. Белозерского, Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Ленинские горы, стр. А 40, e-mail: dun@belozersky.msu.ru

Radnagurueva Aruna Arsalanovna, candidate of biological sciences, junior researcher, Institute of General and Experimental Biology SB RAS 670047, Ulan-Ude, Sakhyanova Str., 6.

Lavrentieva Elena Vladimirovna, candidate of biological sciences, researcher, Institute of General and Experimental Biology SB RAS, 670047, Ulan-Ude, Sakhyanova Str., 6.

Namsaraev Bair Badmabazarovich, doctor of biological sciences, professor, Head of the Laboratory of Microbiology, Institute of General and Experimental Biology SB RAS, 670047, Ulan-Ude, Sakhyanova Str., 6; Head of the Department of Experimental Biology, Buryat State University, 670000, Ulan-Ude, Smolin, Str., 24a.

Dunaevsky Yakov Efimovich, doctor of biological sciences, professor, A.N. Belozersky Physical-Chemical Biology Institute, M.V. Lomonosov Moscow State University, 119991, Moscow, Leninskiye gory, Bdg, A 40.

МИНЕРАЛООБРАЗОВАНИЕ В ЦИАНОБАКТЕРИАЛЬНОМ МАТЕ ИСТОЧНИКА ГОРЯЧИНСК

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов РФФИ №11-05-90717-моб_ст, №12-04-31187-мол_а, №12-04-98079-р_Сибирь_а, интеграционных проектов президиума СО РАН №5 и 94

Было изучено минералообразование в природном и лабораторном мате источника Горячинск. В природном мате обнаружены пирит кубической формы, кремнезем, сульфат бария с примесями стронция. В лабораторном – отложения фосфата кальция, кварца, кристаллов оксида железа и карбоната кальция. В лабораторном цианобактериальном сообществе минералообразование происходило интенсивнее, чему способствовали подобранный состав среды, содержание основных элементов и температура культивирования.

Ключевые слова: минералообразование, цианобактериальное сообщество.

D.D. Tsyrenova, D.D. Barkhutova, E.V. Lazareva, A.V. Bryanskaya

MINERALIZATION IN CYANOBACTERIAL MAT OF GORYACHINSK SPRING

Mineralization was studied in natural and laboratory mat of Goryachinsk spring. Cubic pyrite, silica, barium sulfate doped with strontium were found in the natural microbial mat. Sediments of calcium phosphate, quartz, crystals of iron oxide and calcium carbonate were found in the laboratory mat. Mineralization in laboratory cyanobacterial community was more intensive, it was promoted by the selected composition of medium, the content of basic elements and the temperature of cultivation.

Keywords: mineralization, cyanobacterial communities.

Целью данного эксперимента явилось выявление отложения минералов в природном и лабораторном цианобактериальном сообществе в зависимости от состава растворов и структуры сообщества.

Объект и методы исследования

Источник Горячинск расположен в Прибайкальском районе Республики Бурятия (Россия) [1]. Термальный источник выходит на поверхность на восточном берегу оз. Байкал в 1,5 км от береговой линии, в широкой долине между Котковским и Туркинским хребтами. Температура сульфатной натриевой воды достигает 42-43 °С, рН – 8.9-9.0, минерализация – 0.50-0.65 г/дм³. Разгрузка терм происходит в верхней части небольшого песчаного оврага, промытого горячей водой. Самоизливающийся выход источника находится в закрытом павильоне, из которого вода поступает в бетонный каптажный колодец (размер 15х4 м, глубина 1.2 м, выход № 1) и далее самотеком в ваннные помещения. Избыток ее стекает в пруд размером 100х80 м, образованный небольшой дамбой, из него часть воды попадает в Байкал. Рядом с каптажным колодцем имеется второй выход, закрытый павильоном, вода из него также сбрасывается в пруд. В овраге вдоль зоны разрывных нарушений на протяжении 180 м имеется ряд мелких источников, часть из которых имеет периодическое функционирование. Пробы микробных матов были отобраны из 3 станций в марте 2011 г.

Для изучения отложения минералов микробные маты упаковывались с сохранением структуры, а в лабораторных условиях разделялись на слои и сушились. Изучение качественного состава минеральных фаз проводилось при помощи сканирующего электронного микроскопа Leo Oxford 1430VP (Германия) и светового Аxioskop 2 Plus (Германия). Видовую принадлежность цианобактерий определяли по отечественным определителям [2, 3].

Для проведения лабораторного эксперимента по изучению отложения минералов в цианобактериальных матах использовали модифицированную среду Кастенхольца для термофилов (г/дм³): NaHCO₃ – 0.6, NaCl – 0.008, K₂HPO₄ – 0.1, NaNO₃ – 0.1, Na₂SiO₄ – 0.2, FeCl₃ – 0.028, Na₂SO₄ – 0.05. Содержание в среде MgSO₄ и CaCl₂ было различным: в эксперименте №1 использовали следующие концентрации MgSO₄ – 0,002, CaCl₂ – 0,005; №2 – MgSO₄ – 0,003, CaCl₂ – 0,010; №3 – MgSO₄ – 0,004, CaCl₂ – 0,020; №4 – MgSO₄ – 0,010, CaCl₂ – 0,050; №5 – MgSO₄ и CaCl₂ не добавляли.

В начале эксперимента определяли рН и Eh в каждой из сред на приборе Анион 4100 (Россия). Отбирали по 1 см² микробного мата (очищенного от песка, отмершей биомассы), переносили в колбу с 20 мл среды с различным содержанием Ca и Mg. Выращивание лабораторного цианобактериального сообщества проводили в течение одной недели в термостате при температуре 40 °С. Для каждого экс-

перимента ставили контроль без микробного мата. В течение эксперимента каждый день обновляли культивируемую среду: сливали по 10 мл среды из каждого эксперимента и добавляли 10 мл свежей среды. Длительность эксперимента составляла 8 суток.

Результаты и обсуждение Минералообразование в природном цианобактериальном сообществе

В результате просмотра природного цианобактериального мата источника Горячинск было обнаружено образование следующих минералов: пирита кубической формы, кремнезема, сульфата бария с примесями стронция.

Пирит. В микробных матах станций 1 и 2 обнаружено отложение кубического пирита внутри водорослевой клетки, размер которого не превышает 1 мкм (рис. 1). Также среди микробных сообществ обнаружено накопление сферолитов пирита, размер которых не более 5 мкм в поперечнике (рис. 2А, В).

Кремнезем (SiO_2) обнаружен на станции 1 на поверхности микробного сообщества в виде однородной ровной пленки (отечности) (рис. 2). Сульфат бария с примесью стронция. На ст. 2 обнаружены обломочные материалы сульфата бария с примесью стронция (рис. 3).

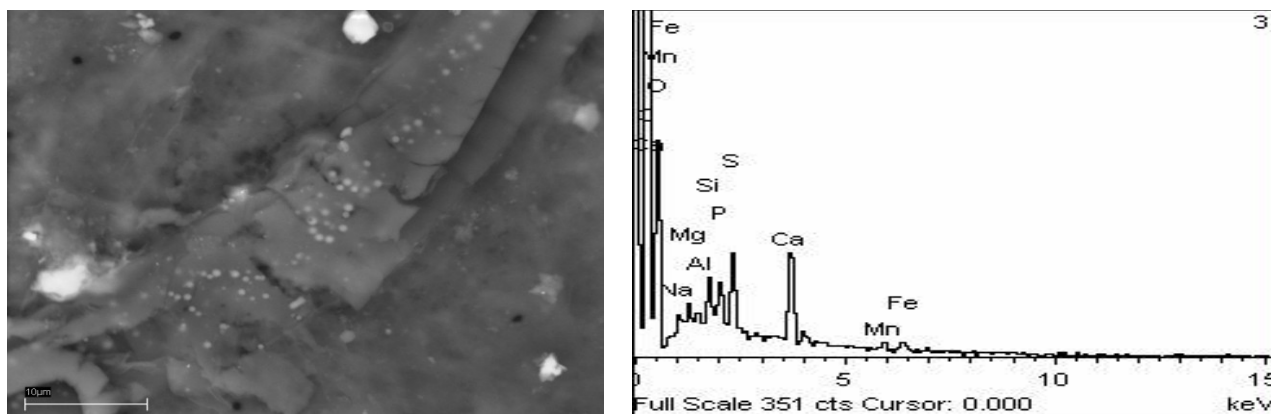
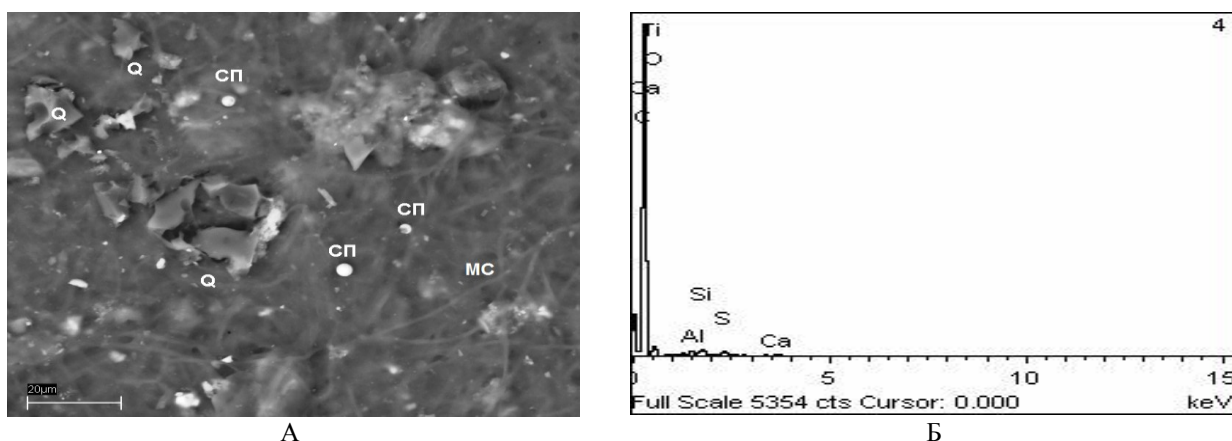


Рис. 1. Фото (сканирующий микроскоп): А – отложение кристаллов пирита в микробном сообществе источник Горячинск, ст. 1; Б – его элементный состав



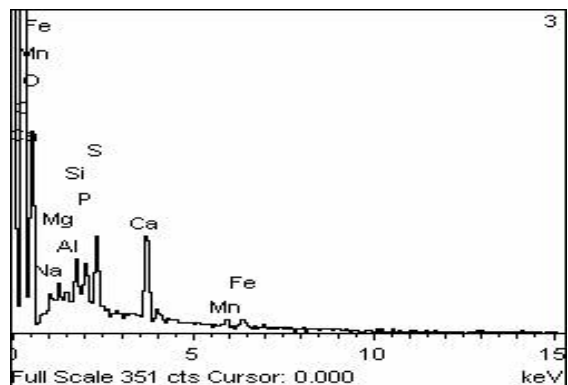


Рис. 2. Фото (сканирующий микроскоп): А – отложение кристаллов кремнезема (Q) и сферолита пирита (СП); Б – элементный состав кварца, В – элементный состав сферолитов пирита

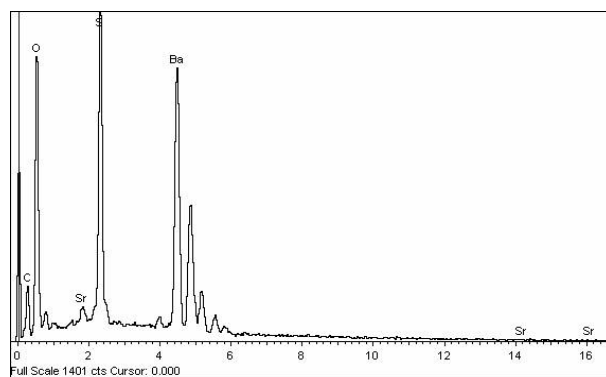
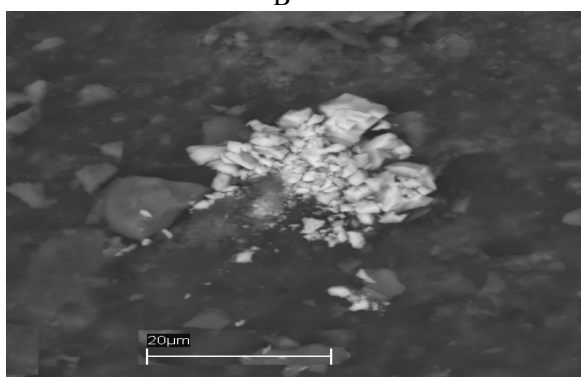


Рис. 3. Фото (сканирующий микроскоп): А – отложение сульфата бария с примесью стронция; Б – его элементный состав

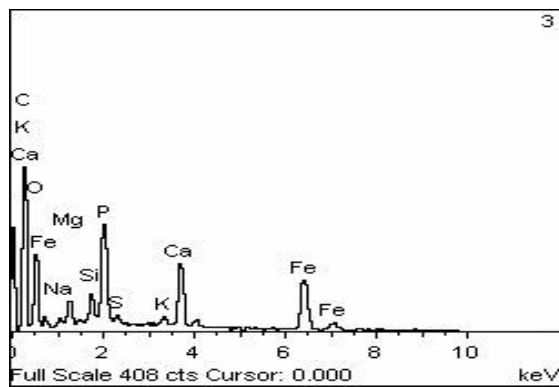
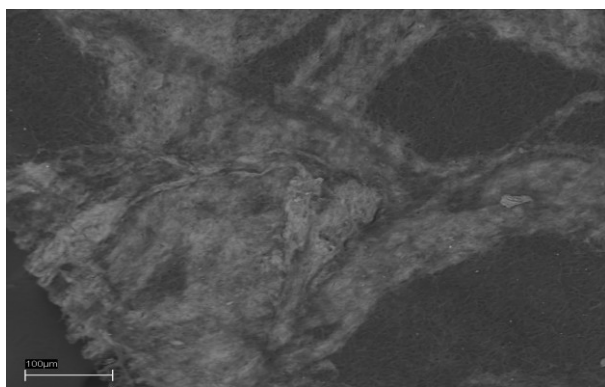


Рис. 4. Фото (сканирующий микроскоп): А – отложение $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, Б – его элементный состав

Минералообразование в лабораторном цианобактериальном сообществе

Просмотр выросшего в конце эксперимента цианобактериального сообщества показал следующее. В эксперименте №1 ($[\text{Ca}^{2+}] = 5 \text{ мг/дм}^3$, $[\text{Mg}^{2+}] = 2 \text{ мг/дм}^3$) наблюдалось отложение большого количества фосфатов кальция с небольшими примесями Mg и K в виде белых хлопьевидных выделений (рис. 4). Концентрации карбоната слишком малы, поэтому происходило отложение не карбоната кальция, а фосфата.

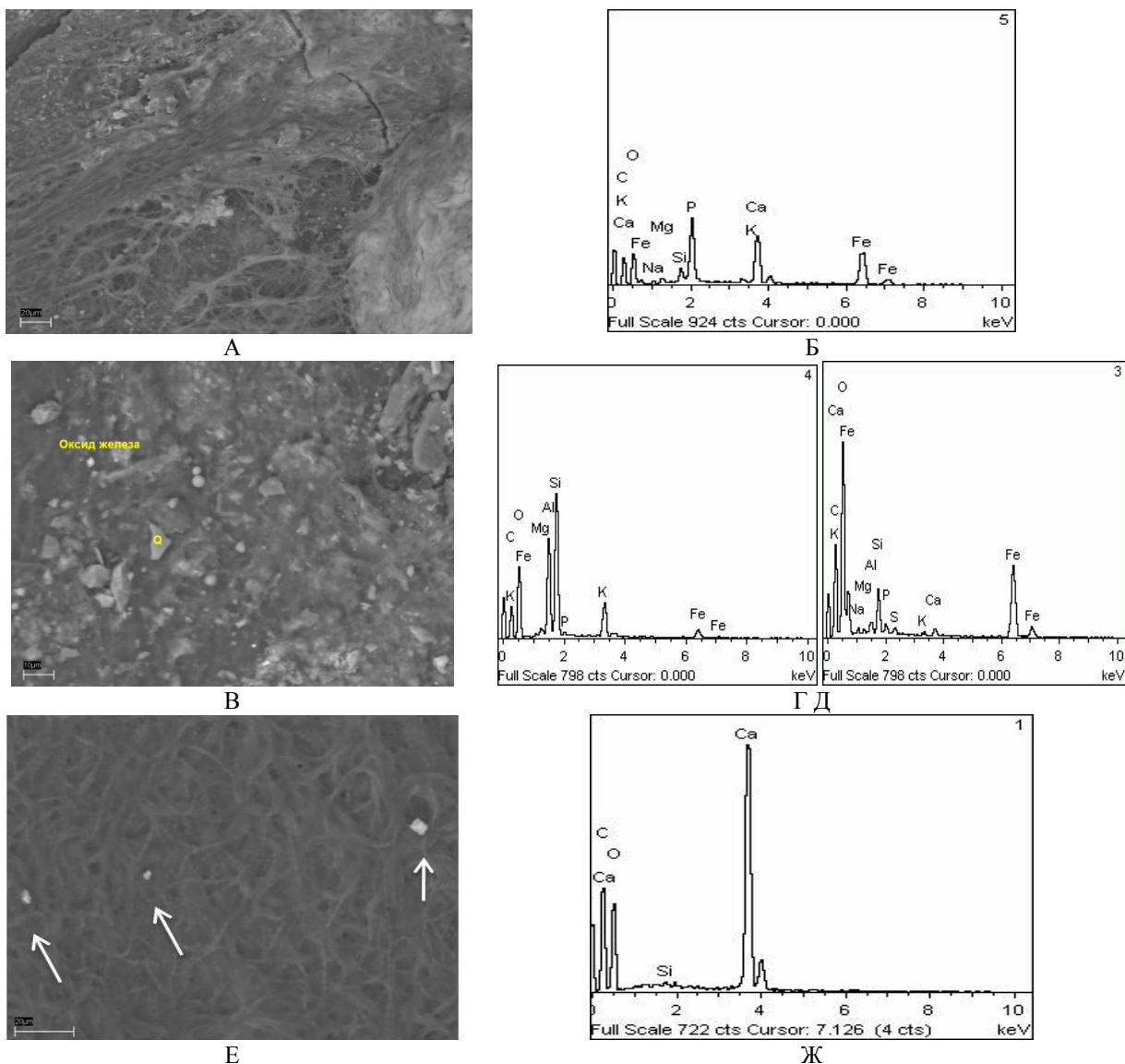


Рис. 5. Фото (сканирующий микроскоп): А – отложение $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, Б – его элементный состав, В – кристаллы оксида железа и кварца (Q), Г, Д – элементный состав кремнезема и оксида железа, соответственно Е – кристаллы карбоната кальция, Ж – элементный состав карбоната кальция

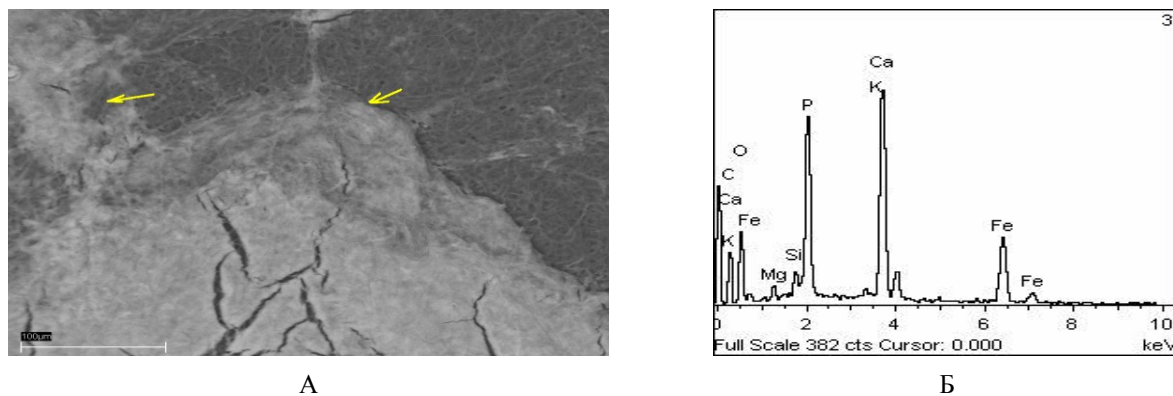


Рис. 6. Фото (сканирующий микроскоп): А – отложение карбоната кальция, Б – его элементный состав

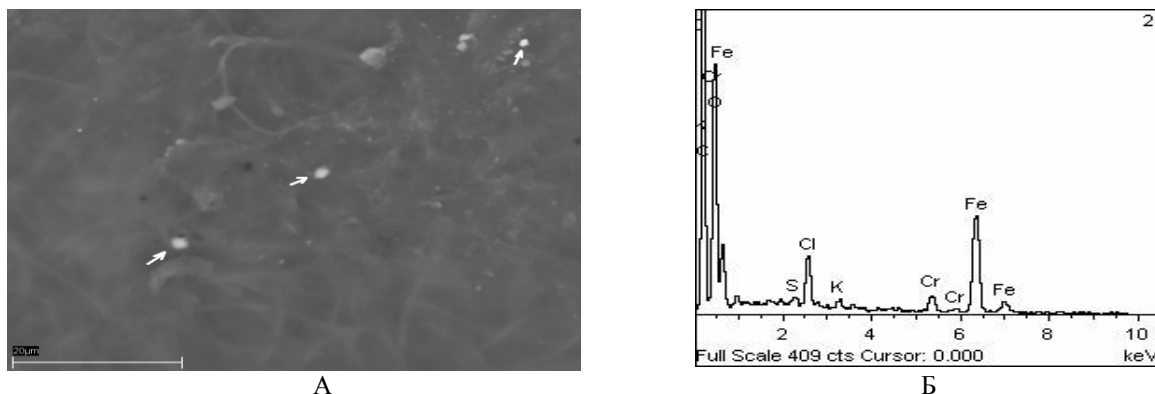


Рис. 7. Фото (сканирующий микроскоп): А – отложение оксида железа, Б – его элементный состав

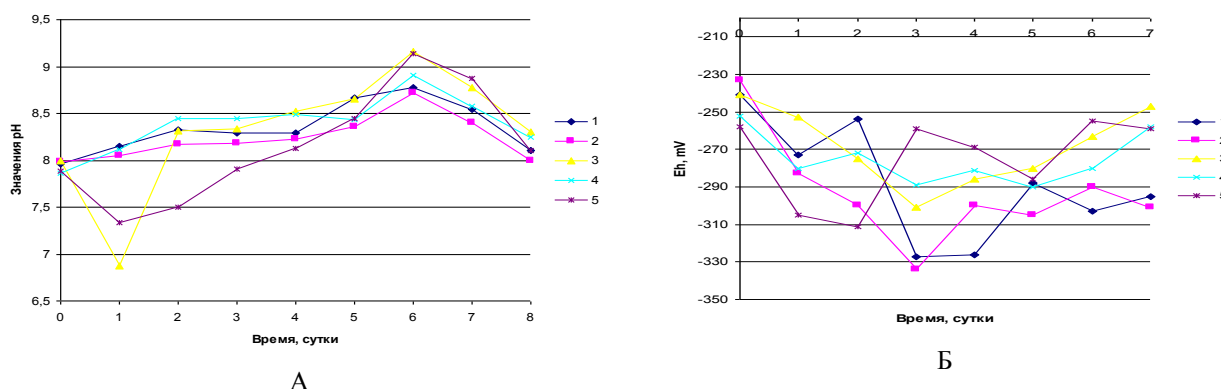


Рис. 8. Кривые роста лабораторного сообщества при различных значениях pH (А) и Eh (Б). Значения 1-5 – нумерация образцов (экспериментов)

Эксперимент №2 ($[Ca^{2+}] = 10 \text{ мг/дм}^3$, $[Mg^{2+}] = 3 \text{ мг/дм}^3$). В данном сообществе также отлагается фосфат кальция, но уже в меньших количествах (рис. 5А, Б). Обнаружен кварц в виде отечной формы (рис. 5В, Г) и кристаллы оксида железа октаэдрической формы, размеры которого не превышают 5 мкм в длину (рис. 5В, Д). Помимо этих минералов наблюдается отложение карбоната кальция в виде микроскопических выделений неправильной формы (рис. 5Е, Ж).

Эксперимент №3 ($[Ca^{2+}] = 20 \text{ мг/дм}^3$, $[Mg^{2+}] = 4 \text{ мг/дм}^3$). Фосфатов кальция как визуально, так и экспериментально становится меньше. Наблюдается накопление карбоната кальция.

Эксперимент №4 ($[Ca^{2+}] = 50 \text{ мг/дм}^3$, $[Mg^{2+}] = 10 \text{ мг/дм}^3$). При максимальной концентрации кальция в среде наблюдается отложение карбоната кальция с примесями фосфора в достаточном количестве (рис. 6). Отложение других минералов не наблюдалось.

Эксперимент №5 (без содержания в среде Ca и Mg). В данном эксперименте наблюдается отложение оксида железа в виде микроскопических скоплений неопределенной формы из состава среды (рис. 7).

Результаты ежедневных измерений значений pH и Eh в экспериментах показали, что изменение этих параметров существенно влияет на рост и развитие микробных сообществ.

Из рис. 8А видно, что в процессе эксперимента значения pH возрастали. Начальное значение pH во всех экспериментах было примерно одинаковым и составляло 7.9. На 2-е сутки при увеличении pH до 8.1-8.45 начинается рост сообщества. Пик роста приходится на 6-е сутки и pH 8.7–9.2. На 8-е сутки с понижением pH начинается фаза отмирания.

Изменение окислительно-восстановительного потенциала также повлияло на рост лабораторного сообщества (рис. 8Б). Изначально в среде существовала восстановительная реакция (-230 – -260 мВ). При изменении значений данного параметра с -250 до -280 мВ наблюдается начало роста сообщества. Максимум роста наблюдается на 3-е сутки с достижением значений Eh -290 – -330 мВ. Далее с уменьшением восстановительной реакции рост цианобактериального сообщества прекращается.

В результате проведенного исследования было определено отложение минералов в природном и лабораторном мате источника Горячинск. В лабораторном цианобактериальном сообществе по срав-

нению с природным минералообразование происходило интенсивнее. Этому способствовали подобранный состав среды, содержание основных элементов и температура культивирования. С увеличением содержания кальция и магния в среде отложение минералов фосфата кальция уменьшается, а карбоната кальция увеличивается. Активный рост лабораторного сообщества наблюдается при щелочных значениях рН и восстановительной реакции среды.

Литература

1. Геохимическая деятельность микроорганизмов гидротерм Байкальской рифтовой зоны / Б.Б. Намсараев и др. – Новосибирск: Гео, 2011. – 302 с.
2. Еленкин А.А. Сине-зеленые водоросли СССР. Специальная часть. – М.;Л.: АН СССР, 1949. – Вып. 2. 990 с.
3. Голлербах М.М., Косинская Е.К., Полянский В.И. Определитель пресноводных водорослей СССР. – М.: Советская наука, 1953. – Вып. 2. – 398 с.

Цыренова Дулма Доржиевна, кандидат биологических наук, младший научный сотрудник, лаборатория микробиологии, Институт общей и экспериментальной биологии СО РАН, 670047, Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6, e-mail: baldanovad@rambler.ru

Бархутова Дарима Дондоковна, кандидат биологических наук, старший научный сотрудник, лаборатория микробиологии, Институт общей и экспериментальной биологии СО РАН, 670047, Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6, e-mail: darima_bar@mail.ru

Лазарева Елена Владимировна, кандидат геолого-минералогических наук, старший научный сотрудник, лаборатория геохимии благородных и редких элементов и экогеохимии, Институт геологии и минералогии СО РАН, 630090, Новосибирск, пр-т ак. Коптюга, 3, e-mail: lazareva@igm.nsc.ru

Брянская Алла Викторовна, кандидат биологических наук, старший научный сотрудник, лаборатория молекулярных биотехнологий, Институт цитологии и генетики СО РАН, 630090, Новосибирск, пр. ак. Лаврентьева, 10, e-mail: alla@bionet.nsc.ru

Tsyrenova Dulma Dorzhievna, candidate of biological sciences, junior researcher, Laboratory of Microbiology, Institute of General and Experimental Biology SB RAS, 670047, Ulan-Ude, Sakhyanova Str., 6.

Barkhutova Darima Dondokovna, candidate of biological sciences, senior researcher, Laboratory of Microbiology, Institute of General and Experimental Biology SB RAS, 670047, Ula-Ude, Sakhyanova Str., 6.

Bryanskaya Alla Victorovna, candidate of biological sciences, senior researcher, Laboratory of Molecular Biotechnologies, Institute of Cytology and Genetics SB RAS, 630090 Novosibirsk Lavrentyeva Ave., 10.

Lazareva Elena Vladimirovna, candidate of geological and mineralogical sciences, senior researcher, Laboratory of Geochemistry of Noble and Rare Elements and Ecogeochemistry, Institute of Geology and Mineralogy SB RAS, 630090, Novosibirsk, Koptyug Ave., 3, lazareva@igm.nsc.ru

УДК 553.744(571.54)

© В.Г. Будагаева, Д.Д. Бархутова, В.В. Хахинов

ГИДРОХИМИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ И ИНТЕНСИВНОСТЬ ПРОЦЕССА СУЛЬФАТРЕДУКЦИИ В СЕРОВОДОРОДНОМ ИСТОЧНИКЕ ДЭВСЭН-БУЛАГ (МОНГОЛИЯ)

*Работа выполнена при поддержке интеграционных проектов СО РАН №5 и 94,
гранта РФФИ 12-04-98079-р_сибирь_a, РФФИ 12-05-00871a*

Изучена гидрохимическая характеристика в ручье холодного сероводородного источника Дэвсэн Булаг и интенсивность процесса сульфатредукции. Химический состав воды натриево-гидрокарбонатно-карбонатный. Скорость микробного образования сероводорода достигала 8,88 мгS/кг в сутки.

Ключевые слова: сероводород, сульфатредукция.

V.G. Budagaeva, D.D. Barkhutova, V.V. Khakhinov

THE HYDROCHEMICAL PARAMETERS AND PROCESS OF SULFATREDUCTION INTENSITY IN HYDROGEN SULFIDE SPRING DEVSEN BULAG (MONGOLIA)

The hydrochemical characteristic in the creek of cold hydrogen sulfide spring Devsen Bulag and the process of sulfatredution intensity were studied. Chemical composition of water is of sodium-hydrocarbonate-carbonate origin. The rate of hydrogen sulfide microbial formation reached up to 8,88 mgS/kg per day.

Keywords: *hydrogen sulfide, sulfatredution.*

Выходы сероводородных вод достаточно хорошо известны среди азотных терм Байкальской гидроминеральной области, включая Монголию. Выходы минеральных вод различаются по гидрохимическому, макро- и микрокомпонентному и газовому составу [1]. В преобразовании качественного и количественного состава таких вод, образовании и потреблении газов важную роль играют прокариотные организмы, которые активно участвуют в круговороте углерода и серы. Химическое восстановление ионов сульфата (абиогенная редукция) при невысоких (<100 °С) температурах и давлениях, обычно свойственных подземной биосфере, неизвестно. Восстановление в наземных источниках происходит только с помощью сульфатредуцирующих бактерий, отбирающих кислород у сульфатов и использующих при этом в качестве энергетического материала газообразный водород или органическое вещество.

Цель работы – определение гидрохимических показателей холодного сероводородного источника Дэвсэн-Булаг и скорости процесса микробной сульфатредукции.

Объекты и методы исследования

Сероводородный источник Дэвсэн-Булаг расположен на территории Центрального аймака Монголии, на левом берегу р. Убур-Джаргалант на высоте 1430 м. Источник изливается в кочковатой низине и образует ручей протяженностью 500 м.

На месте отбора проб измеряли температуру, рН, Eh. Для определения сероводорода фиксировали пробы воды и осадки ацетатом Cd. Концентрацию карбонат- и гидрокарбонат-ионов определяли титриметрическим методом. Содержание хлоридов определяли аргентометрическим, сульфатов – турбидиметрическим методом [2], сульфидов – фотометрически с N,N'-диметил-*пара*-фенилендиамином (ДМП) [3]. Концентрации ионов натрия и калия определены с помощью атомно-абсорбционного спектрометра SOLAAR M6 (США), кальций был определен комплексометрическим, магний – по разнице между результатами титрования.

Численность сульфатредукторов определяли на жидкой среде Видделя с ацетатом Na [3]. Скорость микробиологического процесса сульфатредукции определяли при помощи радиоизотопного метода [4].

Результаты исследования

В период исследований температура воды в грифоне источника Дэвсэн-Булаг была 4,2 °С, которая по ручью постепенно возрастала до температуры окружающей среды – 19 °С. Вода источника слабо-минерализованная (0,4 г/дм³), рН был равен 7,1 и окислительно-восстановительный потенциал (Eh) составлял 11 мВ. В ручье по изливу вод значение рН постепенно возрастало до 8,8, а Eh – до + 206 мВ. Концентрация сероводорода в воде при изливе составляла 27,5 мг/дм³, а содержание сульфидов в иле – 1098 мг/дм³.

Химический анализ сероводородных вод показал, что по анионному составу они являются гидрокарбонатными, по катионному – натриевыми. Концентрация гидрокарбонатных ионов была равна 1098 мг/дм³. Сульфат-ионов в воде грифона источника выявлено в количестве 156 мг/дм³, а хлоридов–ионов – 17,7 мг/дм³. Среди катионов преобладал ион натрия, концентрация которого была равна 393,3 мг/дм³. Количество катионов магния было равно 38,91 мг/дм³, а содержание ионов кальция – 2,806 мг/дм³.

По руслу ручья, образованного постоянно изливающейся водой источника, изменяются химические характеристики. Наблюдается варьирование количества гидрокарбонатных ионов, через 110 м от излива их концентрация уменьшается до 586 мг/дм³. При этом отмечено появление в воде карбонатных ионов: через 28 м от излива их концентрация составила 24 мг/дм³, а через 110 м – 240 мг/дм³. Содержание H₂S в воде постепенно понижалось до 0,46 мг/дм³ (117,5 м от излива) (рис. 1). Концентрация сульфатных и хлоридных ионов, а также катионов натрия, магния и кальция по изливу минеральных вод существенно не изменялась. Сравнивая физико-химические показатели вод источника в различные годы, следует отметить, что температура воды при изливе увеличилась на 1°; реакция среды с нейтральной (7,1) сместилась в сторону слабощелочной (8,3).

Окислительно-восстановительный потенциал воды источника значительно снизился и составил 65 мВ по сравнению с ранее полученным показателем (-11 мВ).

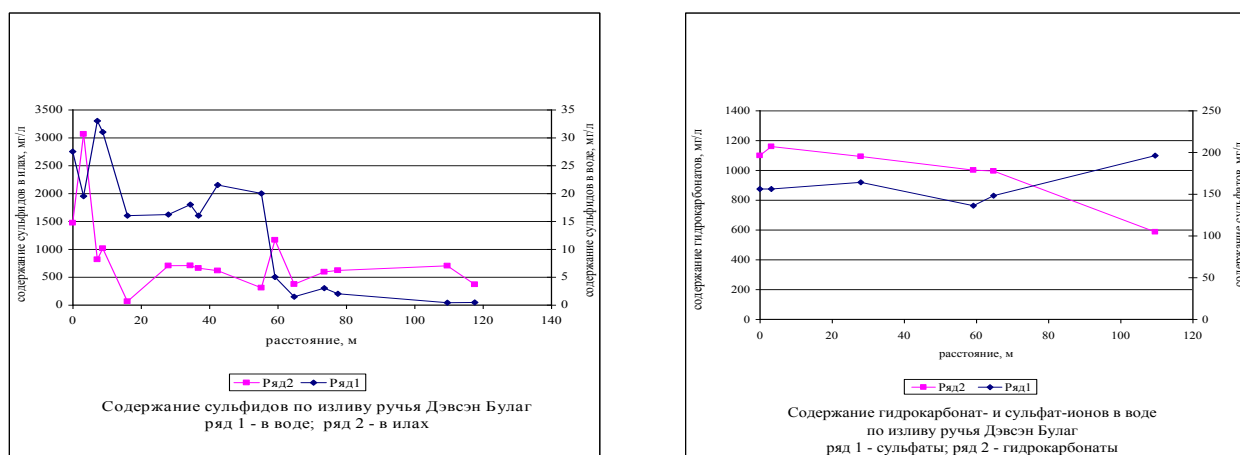


Рис. 1. Изменение гидрохимических характеристик в источнике Дэвсэн-Булаг

Содержание сероводорода в воде источника значительно увеличилось и составило 123,5 мг/дм³ по сравнению с ранее известными данными (27,5 мг/дм³). Значительное повышение концентрации сероводорода в воде источника привело к снижению ее окислительно-восстановительного потенциала и возникновению восстановительной обстановки.

В источнике была изучена интенсивность сульфатредукции как основного процесса терминального этапа деструкции органического вещества. Деятельность сульфатредуцирующих бактерий тесно связана с окислительно-восстановительной обстановкой окружающей среды, наличием легкоразлагаемых органических веществ и поступлением значительных количеств сульфатов. Эти микроорганизмы активно образуют H₂S в диапазоне pH 4-10,5 и при температуре от 0 до 80 °C [5]. Сульфатредукция в донных отложениях грифона источника протекала со скоростью 0,811 мгS /кг сырого ила-сутки. В илах ручья скорость сульфатредукции достигала 0,796-2,314 мгS /кг-сутки, а в цианобактериальных матах – 0,063-8,879. Наиболее высокие скорости выявлены в осадках ручья на расстоянии 65 м от истока и плотном цианобактериальном мате, который развивался в ручье в 117,5 м от истока. В процессе сульфатредукции использовалось 1,63-7,24 мг органического углерода. Полученные результаты показывают, что деятельность сульфатредукторов зависит от условий среды. Наибольшая скорость процесса сульфатредукции наблюдается в ручье при увеличении температуры и снижении содержания сульфидов.

Литература

1. Пиннекер Е.В. Геохимия подземных минеральных вод Монгольской Народной Республики. – Новосибирск: Наука, 1980. – С. 65-66.
2. Резников А.А., Муликовская Е.П., Соколов И.Ю. Методы анализа природных вод. – М.: Недра, 1970. – 152 с.
3. Романенко В.И., Кузнецова С.И. Экология микроорганизмов пресных водоемов. Лабораторное руководство. – Л.: Наука, 1974. – 194 с.
4. Иванов М.В. Применение изотопов для изучения интенсивности процесса редукции сульфатов в озере Беловодь // Микробиология. – 1956. – Т. 25, вып. 3. – С. 305-310.
5. Экология микроорганизмов: учебник для студентов / А.И. Нетрусов и др. – М.: Академия, 2004. – 272 с.

Будагаева Валентина Григорьевна, аспирант, лаборатория микробиологии, Институт общей и экспериментальной биологии СО РАН, 670047, Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6, e-mail:valmpa@mail.ru

Бархутова Дарима Дондоковна, кандидат биологических наук, старший научный сотрудник, лаборатория микробиологии, Институт общей и экспериментальной биологии СО РАН, 670047, Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6.

Хахинов Вячеслав Викторович, доктор химических наук, профессор, Байкальский институт природопользования СО РАН, 670047, Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6, e-mail:khakhinov@mail.ru

Budagaeva Valentina Grygoryevna, postgraduate student, Laboratory of Microbiology, Institute of General and Experimental Biology SB RAS, 670047, Ulan-Ude, Sakhyanova Str., 6, e-mail:valmpa@mail.ru

Barkhutova Darima Dondokovna, candidate of biological sciences, senior researcher, Laboratory of Microbiology, Institute of General and Experimental Biology SB RAS, 670047, Ulan-Ude, Sakhyanova Str., 6.

Khakhinov Vyacheslav Viktorovich, doctor of chemical sciences, professor, Baikal Institute of Nature Management SB RAS, 670047, Ulan-Ude, Sakhyanova Str., 6, e-mail:khakhinov@mail.ru

УДК 551.42

© Т.Г. Банзаракцаева, А.Д. Инкежинова, В.В. Хахинов

ГИДРОХИМИЧЕСКАЯ И МИКРОБИОЛОГИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ХОЛОДНЫХ ИСТОЧНИКОВ УТА-БУЛАГ (БУРЯТИЯ)

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 гг., РФФИ №12-04-31187-мол_а, РФФИ №12-05-00871а, интеграционных проектов СО РАН №94 и №5

Была изучена сезонная динамика гидрохимических параметров и численность гидролитических бактерий в местах выхода негазирующих холодных источников Ута-Булаг. Межсезонные исследования показали стабильность таких физико-химических параметров, как рН, минерализация, содержание карбонатов и гидрокарбонатов. Изменения наблюдались в содержании кислорода и значениях температуры: в зимний период при температуре 3-4 °С количество кислорода составляло 4,2-5,2 мг/дм³, с повышением температуры в летний период – до 11 °С, содержание кислорода снизилось до 1,2 мг/дм³. Численность протеолитиков достигала 10⁵ кл/мл, целлюлолитиков 10³ кл/мл.

Ключевые слова: гидрохимия, микробиология.

T.G. Banzaraksaeva, A.D. Inkezhinova, V.V. Khakhinov

HYDROCHEMICAL AND MICROBIOLOGICAL CHARACTERISTIC OF COLD SPRINGS UTA-BULAG (BURYATIA)

The seasonal dynamics of hydrochemical parameters and a number of hydrolytic bacteria were studied in the exit areas of non-aerated cold springs Uta-Bulag. The interseasonal studies showed a stability of physical and chemical parameters such as pH, salinity, carbonate and hydrocarbonate contents. Changes were observed in the oxygen content and temperature: in winter at 3-4 °C, the oxygen content was 4,2-5,2 mg/dm³. When the temperatures increased up to 11°C in summer, the oxygen content decreased to 1.2 mg/dm³. A number of proteolytic bacteria reached 10⁵ cells ml⁻¹, cellulolytic bacteria 10³ cells ml⁻¹.

Keywords: hydrochemistry, microbiology.

На территории Бурятии широко распространены минеральные воды различного состава. Воды этих источников представляют собой сложные многокомпонентные растворы, содержащие ионы и недиссоциированные молекулы элементов или их соединений, газы и органические вещества. Они возникают как в результате взаимодействия воды с вмещающими горными породами, так и вследствие поступления отдельных составных частей из глубинных зон земли [1].

Горячие и холодные источники являются местами активной деятельности микроорганизмов, которые участвуют в преобразовании химического состава вод источников и играют большую роль в формировании ее бальнеологических свойств [2, 3].

Объекты и методы исследования

Объектами исследования были выходы источника Ута-Булаг (Длинный родник), расположенного в Среднеселенгинском нагорье. Выходы (12-13) минеральной воды находятся у подножия горы.

Физико-химические параметры воды измеряли *in situ* с помощью портативных приборов: температуру – сенсорным электротермометром Ppima (Португалия), кислотность среды – потенциометрическим рН-метром рНer2 (Португалия), значения общей минерализации – тестер-кондуктометром TDS-4 (Сингапур), содержание растворенного кислорода – портативным оксиметром WTW Oxi 315i (Германия).

Содержание карбонатов, гидрокарбонатов и сульфатов определяли титрованием, аммиака, нитритов и нитратов – колориметрическим методом.

Учет численности гидролитических бактерий определяли методом предельных разведений.

Результаты и обсуждение

Отборы проб воды и ила проводились 7 ноября 2010 г. в источниках № 1, 3, 7 и 11, 27 февраля 2011 г. в источниках №7 и №11, 5 августа 2011 г. в источниках № 1, 3, 8, 10, 11, 12а и 14 октября 2011 г. в источниках № 1, 3, 7, 11, 12а в местах активного выхода воды. Результаты гидрохимических исследований представлены в табл. 1.

Межсезонные исследования показали стабильность некоторых физико-химических параметров: рН слабощелочная, воды источников относятся к пресным, карбонаты отсутствовали, гидрокарбонаты незначительно варьировали. Заметные межсезонные колебания были отмечены в содержании кислорода (почти в 2 раза) и значениях температуры (разница достигала 7°). Причем изменения данных параметров были взаимосвязаны: в зимний период при температуре 3-4 °С количество кислорода составляло 3,6-5,2 мг/дм³, с повышением температуры в летний период до 11 °С, содержание кислорода снижалось до 1,2 мг/дм³.

Был проведен более подробный химический анализ зимних проб воды источников № 1, 3, 7, 11. По содержанию аммиака и нитритов во всех исследуемых источниках схожие результаты: менее 0,05 мг/дм³ аммиака и менее 0,003 мг/дм³ нитритов. Концентрация нитратов варьировала от 0,44 (источник №3) до 1,17 мг/дм³ (источник №11). Максимальное количество сульфатов было отмечено в воде источника №3 – 32,45 мг/дм³, минимальное в источнике №11 – 19,58 мг/дм³.

Таблица 1

Физико-химическая характеристика источников Ута-Булаг

№	Дата	рН	М, мг/дм ³	Т, °С	О ₂ , мг/дм ³	НСО ₃ ⁻ , мг/дм ³	СО ₃ ²⁻ , мг/дм ³
1	7.11.10	8,13	215	3,4	4,7	292,8	н.о.
	5.08.11	8,15	215	8	2,3	314,15	н.о.
	14.10.11	8,2	219	4,3	2,3	274,5	н.о.
3	7.11.10	7,95	211	4,3	4,3	262,3	н.о.
	5.08.11	7,7	223	11	1,7	323,3	н.о.
	14.10.11	8,2	208	6,1	3	207,4	н.о.
7	7.11.10	7,99	215	4,6	3,6	250,1	н.о.
	27.02.11	7,4	200	3	2,4	146,4	н.о.
	5.08.11	7,9	188	9,3	1,2	292,8	н.о.
	14.10.11	8,3	194	5,5	2,2	219,6	н.о.
8	5.08.11	7,8	204	9,5	1,6	295,3	н.о.
10	5.08.11	7,7	217	9,3	1,8	303,4	н.о.
11	7.11.10	7,91	215	4,2	5,2	237,9	н.о.
	27.02.11	7,9	181	3	3,8	231,8	н.о.
	5.08.11	7,8	176	8,8	2,8	298,9	н.о.
	14.10.11	8,2	178	5,2	3,3	213,5	н.о.
12а	5.08.11	8,3	185	9,4	4,7	268,4	н.о.
	14.10.11	8,5	215	4,8	4,9	195,2	н.о.

№ – номер выхода источника, н.о. – не обнаружены, М – минерализация

Учет аэробных протеолитических бактерий из проб зимнего периода при температуре инкубации 10 °С в течение 20 суток показал, что в источниках № 1, 3 и 7 количество протеолитиков было 10² кл/мл, в №11 численность не превышала 10 кл/мл. Рост анаэробных протеолитиков при 10 °С не наблюдался. Определение численности исследуемой группы бактерий из проб летнего периода показало их небольшое увеличение. Так, во всех пробах численность была в пределах 10²–10³ кл/мл. Рост целлюлолитических бактерий при 10 °С не был обнаружен. Инкубирование протеолитических и целлюлолитических бактерий из всех проб при 25 °С выявило их активное развитие, численность аэробных и анаэробных протеолитиков достигала 10⁴-10⁵ кл/мл, численность аэробных целлюлолитиков составляла 10–10² кл/мл, анаэробных целлюлолитиков – до 10³ кл/мл. Микроскопирование накопительных культур протеолитиков показало широкое разнообразие клеточных форм. Были обнаружены подвижные и статичные палочки различных размеров, одиночные кокки, диплококки, сарцины, отмечались спорообразующие клетки.

Таким образом, проведенные гидрохимические исследования показали, что воды исследуемых источников по некоторым физико-химическим параметрам не подвержены межсезонной динамике. От-

меченные сезонные колебания температуры связаны с сезонными колебаниями температуры воздуха. Как следствие, из-за зависимости растворимости кислорода от температуры воды фиксируются изменения в концентрации кислорода.

Впервые проведенные в источнике Ута-Булаг микробиологические исследования показали достаточно высокую численность гидролитических бактерий. При этом было выявлено, что низкие температуры являются лимитирующим фактором для развития аэробных и анаэробных гидролитических бактерий.

Литература

1. Гидрохимия экстремальных водных систем с основами гидробиологии: учеб. пособие / В.В. Хахинов и др. – Улан-Удэ: Изд-во Бурят. гос. ун-та, 2007. – 148 с.
2. Бархутова Д.Д., Намсараев Б.Б. Экологические условия среды и активность микроорганизмов в холодных сероводородных водах Бахлайта (Забайкалье) // Экология. – 2008. – №6. – С. 217-221.
3. Влияние экологических условий на распределение функциональных групп микроорганизмов в минеральных источниках Хойто-Гол (Восточные Саяны) / Э.В. Данилова и др. // Сибирский экологический журнал. – 2009. – Т.16. – №1. – С. 45-53.

Банзаракцаева Туяна Геннадьевна, кандидат биологических наук, научный сотрудник, лаборатория микробиологии, Институт общей и экспериментальной биологии СО РАН, 670047, Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6.

Инкенжинова Анна Дмитриевна, аспирант, лаборатория микробиологии, Институт общей и экспериментальной биологии СО РАН, 670047, Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6.

Хахинов Вячеслав Викторович, доктор химических наук, профессор, Байкальский институт природопользования СО РАН, 670047, Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6, e-mail:khakhinov@mail.ru

Banzaraktsaeva Tuyana Gennadyevna, candidate of biological sciences, senior researcher, Laboratory of Microbiology, Institute of General and Experimental Biology SB RAS, 670047, Ulan-Ude, Sakhyanova Str., 6

Inkenzhinova Anna Dmitrievna, postgraduate student, Laboratory of Microbiology, Institute of General and Experimental Biology SB RAS, 670047, Ulan-Ude, Sakhyanova Str., 6

Khakhinov Vyacheslav Viktorovich, doctor of chemical sciences, professor, Baikal Institute of Nature Management SB RAS, 670047, Ulan-Ude, Sakhyanova Str., 6, e-mail:khakhinov@mail.ru

УДК 551.481.1.

© Е.Ю. Абидуева, Линху Ви, Чжао Жи, Шудин Вай, В.В. Хахинов, Б.Б. Намсараев

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА И РАСПРОСТРАНЕНИЕ БАКТЕРИЙ-ДЕСТРУКТОРОВ В МИНЕРАЛЬНЫХ ОЗЕРАХ МОНГОЛЬСКОГО ПЛАТО

Работа выполнена при финансовой поддержке интеграционного гранта СО РАН №94.

Представлены результаты физико-химического и микробиологического исследования минеральных озер Монгольского плато, характеризующихся высокими значениями pH (до 10,2). В воде и донных осадках изучена численность различных физиологических групп бактерий-деструкторов органического вещества.

Ключевые слова: минеральные озера, бактерии-деструкторы

E.Yu.Abidueva, Linhu Vi, Jie Zhao, Shudin Vai, V.V. Khakhinov, B.B. Namsaraev

PHYSICAL AND CHEMICAL CHARACTERISTICS AND DISTRIBUTION OF BACTERIA-DESTRUCTORS IN THE MINERAL LAKES OF MONGOLIAN PLATO

The results of physical and chemical and microbiological researches of Mongolian Plato's mineral lakes are presented in the article. The lakes water is characterized by high value of pH (up to 10,2). The number of different physiological groups of organic matter (OM) bacteria-destructors in the water and bottom sediments have been studied.

Keywords: mineral lakes, bacteria-destructors.

На обширной части Монгольского плато – от Забайкальских степей до Хинган – широко распространены минеральные озера [1]. Характерными особенностями минеральных озер являются высокая концентрация солей и щелочные условия, что создает экстремальные условия для развития биоты в водной толще и донных отложениях. Физико-химические условия содово-соленых водоемов препят-

ствуют развитию в них эукариотного сообщества, при этом прокариотная микробная популяция представлена крайне разнообразно [2].

Цель работы – изучение физико-химических параметров воды и распространения различных физиологических групп бактерий-деструкторов органического вещества (ОВ) в минеральных озерах Монгольского плато: Сахюрта, Шабхалантын Нуур, Дардай Нуур, Бус Нуур, Биндэрэй Нуур, Тосон (Аварга) Нуур, Улянсунь.

Методы исследования

Пробы воды и донных осадков для исследований отбирали в стерильную посуду. Кислотность среды измеряли прибором pH/EC/TDS Waterproof family (Италия), значения общей минерализации – тестер-кондуктометром TDS-4 (Сингапур).

Определение численности бактерий проводили методом предельных разведений в жидкой среде следующего состава (г/ дм³): KN₂PO₄ – 0,2; MgCl₂·H₂O – 0,1; NH₄Cl – 0,5; KCl – 0,2; дрож. экстракт – 0,05; NaCl – 1,5% [3, 4]. В среду вносили по 1,5% соответствующих субстратов: для целлюлолитиков – фильтровальная бумага, протеолитиков – пептон, амилолитиков – крахмал. Посевы инкубировали в термостате при 30 °С.

Результаты и обсуждение

Исследования проводили в минеральных озерах Китая, Монголии и Забайкальского края в течение 2011–2012 гг. Для определения условий среды обитания микроорганизмов были проведены измерения физико-химических показателей воды в озерах (табл. 1).

Таблица 1

Физико-химические показатели воды исследуемых озер

Озеро	Дата отбора	Местоположение	М, г/ дм ³	pH
Сахюрта	09.2011	Забайкальский край	1,1	9,0
Талын Нуур	06.2011	Монголия	0,8	9,2
Цэгээнэй Нуур	06.2011	Монголия	38,7	10,2
Шабхалантын Нуур	08.2011	Внутренняя Монголия	15,2	7,5
Дардай Нуур	09.2011	Монголия	8,1	8,0
Бус Нуур	06.2011	Монголия	7,9	8,7
Бус Нуур	05.2012	Монголия	3,1	8,8
Биндэрэй Нуур	06.2011	Монголия	2,8	9,5
Улянсунь	09.2012	Внутренняя Монголия	12,0	8,8
Тосон (Аварга) Нуур	06.2012	Внутренняя Монголия	3,9	9,9

Значения минерализации воды озер в период исследований варьировали от 0,8 до 38,7 г/дм³. Значения pH воды находились в щелочной области и варьировали от 7,5 до 10,2. Наименьшие значения минерализации 0,8 и 2,8 г/ дм³ выявлены в озерах Талын Нуур и Биндэрэй Нуур, отбор проб в которых был проведен в начале июня. В это время в озера поступает талая вода снега с горных хребтов Хэнтэя. Вода оз. Цэгээнэй Нуур характеризовалась наибольшими показателями минерализации и pH среди исследуемых водоемов, до 38,7 г/дм³ и 10,2 соответственно. Озеро Шабхалантын Нуур с минерализацией воды до 15,2 г/ дм³ используется местным населением для лечения заболеваний органов опорно-двигательного аппарата и кожи и характеризуется наименьшим значением pH (7,5). Показатели минерализации оз. Бус Нуур значительно отличались в различные годы исследования.

Автохтонное и аллохтонное органическое вещество подвергается деструкции. Согласно современным представлениям, микробное сообщество содовых озер имеет все основные группы микроорганизмов, осуществляющих деструкцию органического вещества вплоть до полного его разложения [2]. Распространение алкалофильных бактерий-деструкторов органического вещества было изучено в воде и донных осадках исследуемых озер. Определена численность протеолитических, целлюлолитических и амилолитических бактерий в пробах воды и ила исследуемых озер (табл. 2).

Таблица 2

Максимальная численность бактерий-деструкторов в озерах, кл/мл

Озеро	Проба	протеолитики		целлюлолитики		амилолитики	
		аэробы	анаэробы	аэробы	анаэробы	аэробы	анаэробы
Сахюрта	Вода	10 ⁶	10 ⁶	10 ³	10 ⁶	10 ⁶	10 ⁶
	Ил	10 ⁶	10 ⁶	10 ⁴	10 ⁶	10 ⁴	10 ⁵
Шабхалантын нуур	Вода	10 ³	10 ⁶	10 ⁴	10 ⁶	10 ³	10 ⁶
	Ил	10 ⁴	10 ⁶	10 ⁴	10 ⁶	10 ⁵	10 ⁴
Дардай нуур	Вода	10 ⁶	10 ³	10 ⁴	10 ⁶	10 ⁴	10 ⁶
Бус нуур	Ил	10 ³	10 ⁶	10 ⁵	10 ⁶	10 ⁴	10 ⁴

Исследуемые водные экосистемы характеризовались высокими значениями численности микроорганизмов. Наиболее многочисленными были анаэробные целлюлолитические и протеолитические бактерии, количество которых было равно 10⁶ кл/мл. Преобладание данных групп бактерий, возможно, связано с широким распространением легкогидролизуемого субстрата. Количество амилолитических бактерий в воде и донных осадках на 1-2 порядка ниже, чем целлюлолитических и протеолитических. Сравнительный анализ показал, что в воде и донных отложениях исследуемых озер анаэробных клеток амилолитиков было больше, чем аэробных. Кроме того, накопительные культуры аэробных целлюлолитиков, выделенных из проб воды исследуемых озер, имели окрашивание кораллового цвета, что, по-видимому, связано с выделением в воду различных веществ.

Изучение физико-химических параметров воды исследованных озер позволило выявить, что значения рН находились в щелочной области (до 10,2). Значения минерализации достигали от 0,8 до 38,7 г/дм³. Микробиологические исследования показали, что в воде и донных отложениях исследуемых озер распространены различные физиологические группы алкалофильных бактерий-деструкторов, максимальная численность которых достигала 10⁶ кл/мл.

Литература

1. Zheng Xiyu Salt lakes on the Inner Mongolian Plateau of China // Chinese geographical science. – Science Press, Beijing, China, 1991. – Т. 1. – С. 83-94.
2. Заварзин Г.А., Жилина Т.Н., Кевбрин В.В. Алкалофильное микробное сообщество и его функциональное разнообразие // Микробиология. – 1999. – Т.65. – №5. – С. 579-599.
3. Практикум по микробиологии: учеб. пособ. для студентов высших учебных заведений / А.И. Нетрусов и др. – М.: Академия, 2005. – 607 с.
4. Романенко В.И., Кузнецов С.И. Экология микроорганизмов пресных водоемов. – Л.: Наука, 1974. – 197 с.

Абидуева Елена Юрьевна, доктор биологических наук, профессор, старший научный сотрудник, лаборатория микробиологии, Институт общей и экспериментальной биологии СО РАН, 670047, Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6.

Лин Ху, доктор философии, колледж окружающей среды и ресурсов, университет Внутренней Монголии, Китай, 010021, Хух-Хото, ул. Западного университета, 235.

Чжао Жи, профессор, доктор философии, декан Колледжа окружающей среды и ресурсов, Университет Внутренней Монголии, 010021, Хух-Хото, ул. Западный университет, 235.

Шудин Вай, доктор философии, колледж окружающей среды и ресурсов, университет Внутренней Монголии, Китай, 010021, Хух-Хото, ул. Западного университета, 235.

Хахинов Вячеслав Викторович, доктор химических наук, профессор, Байкальский институт природопользования СО РАН, 670047, Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6.

Намсараев Баир Бадмабазарович, доктор биологических наук, профессор, зав. лабораторией микробиологии, Институт общей и экспериментальной биологии СО РАН, 670047, Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6.

Abidueva Elena Yurievna, doctor of biological sciences, professor, senior researcher, Laboratory of Microbiology, Institute of General and Experimental Biology SB RAS, 670047, Ulan-Ude, Sakhyanova Str., 6.

Linhu Vi, doctor of philosophy, College of Environment and Resources, Inner Mongolia University, China, 010021, Huhhot, West University Str., 235.

Chzhao Zhi, professor, doctor of philosophy, Dean of College of Environment and Resources, Inner Mongolia University, 010021, Huhhot, West University Str., 235.

Shudin Vai, doctor of philosophy, College of Environment and Resources, Inner Mongolia University, China, 010021, Huhhot, West University Str., 235.

Khakhinov Vyacheslav Viktorovich, doctor of chemical sciences, professor, Baikal Institute of Nature Management SB RAS, 670047, Ulan-Ude, Sakhyanova Str., 6.

Namsaraev Bair Badmabazarovich, doctor of biological sciences, professor, Head of the Laboratory of Microbiology, Institute of General and Experimental Biology SB RAS, 670047, Ulan-Ude, Sakhyanova Str., 6.

УДК 579.266.2

© Р.В. Колосов, С.П. Бурюхаев

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКАЯ И МИКРОБИОЛОГИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ЛЬДА ОЗЕРА ДОРОНИНСКОЕ (ЗАБАЙКАЛЬЕ)

*Работа выполнена при финансовой поддержке интеграционного гранта СО РАН №56 и №94;
Минобрнауки РФ ФЦП – кадры Соглашение 8116*

Проведены гидрохимические и микробиологические исследования в ледовом покрове озера Доронинское в 2009 и 2012 гг. Значение рН льда составляло 9.9-10.7, минерализация изменялась от 2.09 до 5.15 и 3.28-4.37 г/л. Общая численность микроорганизмов в керне льда в марте 2009 варьировала от 110 до 420 тыс. кл мл⁻¹, в апреле 2012 г. численность была на порядок ниже и составляла 24–42 тыс. кл/мл. Скорость темновой фиксации в талой воде льда колебалась от 10.51 до 28.97 мкг С/(дм³ сут).

Ключевые слова: активность микробных процессов, темновая ассимиляция.

R.V. Kolosov, S.P. Buryukhaev

PHYSICAL AND CHEMICAL AND MICRIBIOLOGICAL CHARACTERISTIC OF ICE OF LAKE DORONINSKOYE (TRANSBAIKALIA)

Hydrochemical and microbiological researches in the ice covering of Lake Doroninskoye were carried out in 2009 and 2012. Thickness of the ice was 122-125 sm. The pH value of the ice was 9.9-10.7, mineralization varied from 2.09 to 5.15 g/l and from 3.28 to 4.37. The total amount of microorganisms in the ice core in March 2009 varied from 110 thousand up to 42·10⁴ cells/ml, in April 2012 the amount was much lower and it reached 24-42 thousand cells/ml. Speed of dark fixing in ice water varied from 10.51 to 28.97 mkg C/(dm per day).

Keywords: activity of microbial processes, dark fixing of CO₂.

В последние десятилетия стратифицированные водоемы привлекают к себе внимание исследователей разных направлений, поскольку характер протекания здесь физических, химических и биологических процессов отличается от подобных процессов в типичных перемешиваемых водоемах [1]. В Забайкалье широко распространены содово-соленые водоемы с различной минерализацией [2]. Особое место среди них занимает озеро Доронинское, которое имеет ярко выраженную стратификацию по ряду физико-химических и биологических параметров [3–5].

Объекты и методы

Объект исследования – стратифицированное озеро Доронинское, расположенное в 154 км от г. Читы в бассейне реки Ингода. Площадь водной поверхности озера 4,5 км², глубина около 6 м. Вода характеризуется высокой степенью минерализации.

Пробы льда отбирали из разных горизонтов, включая поверхностный слой. Лед хранили в полиэтиленовых пакетах в темноте при температуре ниже нуля. Перед проведением анализов лед помещали в стерильную посуду и растапливали при комнатной температуре.

Концентрацию карбонат- и гидрокарбонат-ионов определяли титриметрическим методом [6]. рН определяли рН-метром рНер («Hanna», Италия). Соленость определяли кондуктометром DIST 1 («Hanna», Италия).

Для определения общей численности микроорганизмов воду, полученную при растапливании льда, фильтровали через нитро-целлюлозные фильтры с диаметром пор 0,22 мкм («Владисарт», Россия), окрашивали 5% раствором эритрозина и просматривали на микроскопе Axiostar Plus («ZEISS», Германия) при увеличении 1,25x10x100 в двадцати полях зрения. Расчет численности бактерий производился по формуле:

$$N=n \cdot K/V, \text{ кл/мл,}$$

где n – среднее число бактерий в одном поле зрения; K – отношение фильтрующей площади фильтра S (мкм) к просчитываемой площади поля зрения s; V – объем профильтрованной воды (мл) [7].

Скорость микробиологического процесса темновой ассимиляции CO_2 определяли с помощью радиоизотопного метода [8].

Результаты и обсуждение

В озере Доронинское были изучены физико-химические параметры льда (в ходе весенних экспедиций в 2009 и 2012 г.). Отмечены изменения состояния оз. Доронинское (табл. 1).

Таблица 1

Физико-химические параметры льда озера Доронинское

Дата отбора	Горизонт, см	pH	Минерализация, мг/л	CO_3^{2-} , мг/л	HCO_3^- , мг/л
март 2009 г.	0-5	10,59	5 150	1 260	2 484
	5-25	10,00	2 088	240	676
	25-55	10,56	2 756	456	1704
	55-65	10,76	4 063	960	1656
	65-75	10,0	3 700	696	1972
	75-85	10,68	3 928	1080	1416
	85-95	10,4	3 488	1075	761
	95-105	9,9	3 216	876	1624
апрель 2012 г.	105-122	10,5	3 730	1152	1537
	0-10	10,6	4073	1164	1074
	10-25	10	3747	900	1454
	25-40	10,44	4373	1200	1330
	40-55	10,57	4011	1140	1370
	55-77	10,4	3447	810	626
	77-100	9,9	3781	717	1030
	100-115	10	3280	522	744
115-125	10,72	3788	1050	1678	

Межгодовая динамика pH была выражена слабо. Показатель pH варьировал от 9,9 до 10,76 (рис. 1). В верхних (до 40 см) и нижних (от 100 см) слоях льда амплитуды колебаний pH совпадали в 2009 и 2012 г.

Изменения минерализации по глубине колонки льда озера Доронинское были более выраженными в 2009 г. чем в 2012 г. (рис. 2). Минерализация ледового покрова варьировала в 2009 г. от 2088 до 5150 мг/л; в 2012 г. – от 3280 до 4373 мг/л. В марте 2009 г. в верхнем горизонте ледового покрова отмечены наибольшие значения минерализации и содержания карбонат- и гидрокарбонат-ионов, что может быть связано с образованием гуджира. Однако далее, так же в верхних слоях, наблюдается резкое снижение минерализации и содержания ионов карбонатного комплекса (рис. 3, рис. 4), а также снижение значения pH. В марте 2009 г. количество

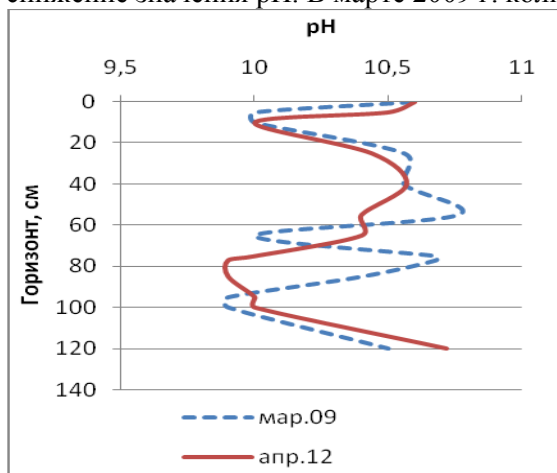


Рис. 1. Динамика изменений pH льда

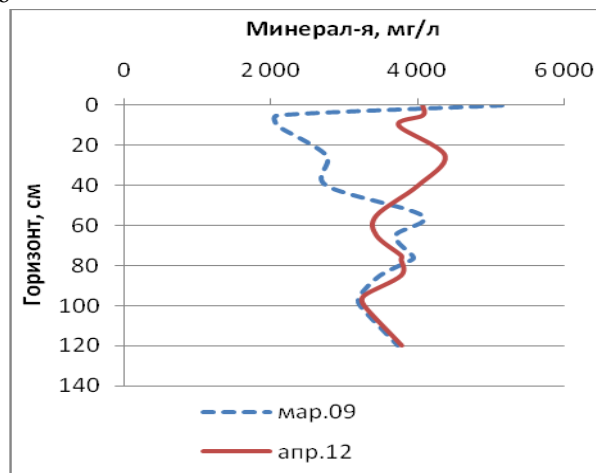


Рис. 2. Динамика изменений минерализации льда

ионов CO_3^{2-} в ледовом покрове варьировало от 240 до 1260 мг/л; HCO_3^- – от 676 мг/л до 2484 мг/л. В апреле 2012 г. амплитуды колебаний содержания ионов карбонатного комплекса, как и колебаний минерализации, были меньше, чем в марте 2009 г. В целом в распределении минерализации и карбонатного комплекса по глубине колонки льда отмечается синхронность.

В ледовом покрове оз. Доронинское отмечено более низкое содержание карбонат- и гидрокарбонат-ионов по сравнению с водной толщей в теплое время года, что связано с особенностями формирования ледового покрова, при котором часть солей переходит в водную толщу [9]. Количество ионов CO_3^{2-} варьировало от 240 до 1260 мг/л; HCO_3^- – от 626 до 2484 мг/л (рис. 3, рис. 4).

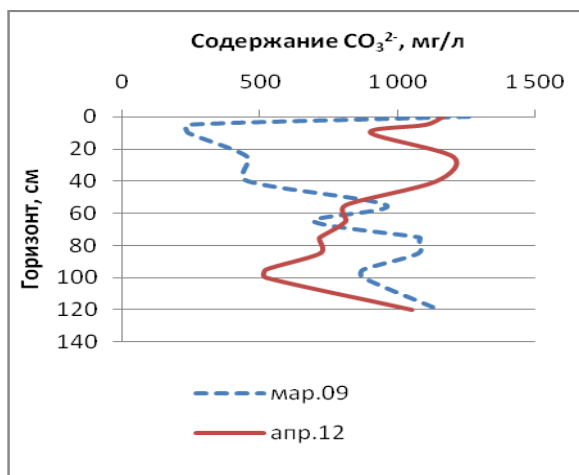


Рис. 3. Динамика содержания ионов CO_3^{2-} в ледовом покрове

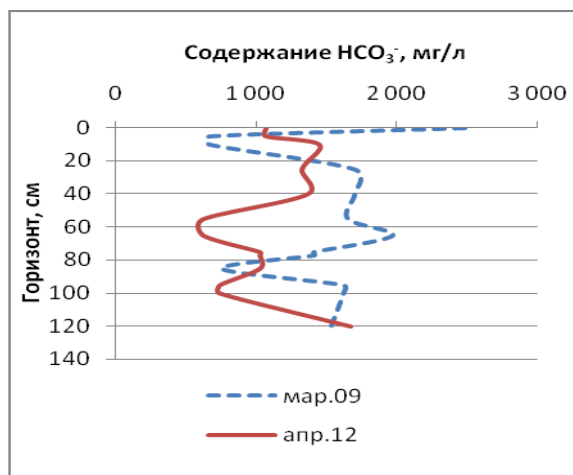


Рис. 4. Динамика содержания ионов HCO_3^- в ледовом покрове

В 2009 г. общая численность микроорганизмов (ОЧМ) по глубине колонки льда варьировала от 110 тыс. до 420 тыс. кл/мл, и максимальная численность была выявлена в верхних горизонтах (табл. 2). В апреле 2012 г. в верхних слоях льда, напротив, общая численность микроорганизмов была минимальной (2.4×10^4 кл/мл), затем с глубиной возрастала, достигая максимального значения в нижнем горизонте (4.2×10^4 кл/мл).

Одним из показателей активности микробного сообщества является темновая ассимиляция углекислоты (ТАУ). В талой воде льда в апреле 2012 г. была определена скорость ТАУ. Активность микробного сообщества составляла от 10.5 до 29 мкг С/(л сут). Наименьшая скорость процесса ТАУ наблюдалась в слое 55–77 см, а максимальные значения выявлены в нижнем горизонте. Изменение значений скорости совпадало с распределением ОЧМ в керне льда.

Таким образом, в период ледостава в ледовом покрове озера формируются особые условия, характеризующиеся четкой стратификацией физико-химических, гидрохимических и микробиологических параметров. Наибольшие значения ОЧМ и ТАУ наблюдаются в нижних слоях льда. Эти результаты показывают, что деятельность микроорганизмов продолжается в этот период в трещинах и микропорах льда.

Таблица 2

ОЧМ микроорганизмов и скорость ТАУ в пробах талой воды льда оз. Доронинское

Горизонт, см	ОЧМ, $\times 10^4$ кл/мл	ТАУ, мкг С/(л сут)
Март 2009 г.		
0-5	42	–
5-25	37	–
25-55	12	–
55-65	11	–
65-75	20	–
75-85	18	–
85-95	31	–
95-105	15	–

105-122	34	–
Апрель 2012 г.		
0-10	2.4	19.3
10-25	3.2	22.38
25-40	3.8	20.45
40-55	3.7	23.06
55-77	3.29	10.51
77-100	4.1	20.65
100-115	3.75	13.89
115-125	4.2	28.97

«-» – не определяли.

Литература

1. Кузнецов С.И. Микрофлора озер и ее геохимическая деятельность. – М.: АН СССР, 1970. – 440 с.
2. Солоноватые и соленые озера Забайкалья: гидрохимия, биология / В.В. Хахинов и др. – Улан-Удэ: Изд-во Бурят. гос. ун-та. – 2009. – 340 с.
3. Замана Л.В., Борзенко С.В. Сероводород и другие восстановленные формы серы в кислородной воде озера Доронинское (Забайкалье) // Докл. РАН. – 2007. – Т. 417. – №2. – С. 232–235.
4. Замана Л.В., Борзенко С.В. Гидрогеохимия и термодинамическая оценка минеральных равновесий водной толщи содового озера Доронинское // Геохимия и рудообразование радиоактивных, благородных и редких металлов в эндогенных и экзогенных процессах: материалы всерос. конф. с межд. уч-ем, 16–18 апреля 2007. – Улан-Удэ: Изд-во БНЦ СО РАН, – 2007. – С. 151–153.
5. Микробные сообщества стратифицированного озера Доронинское (Забайкалье) / В.М. Горленко и др. // Микробиология. – 2010. – Т.79. – №3. – С. 410–421.
6. Резников А.А., Муликовская Е.П., Соколов И.Ю. Методы анализа природных вод. – М.: Недра. – 1970. – 121 с.
7. Методические рекомендации по сбору и обработке материалов при гидробиологических исследованиях на пресноводных водоемах. Бактериопланктон и его продукция / под ред. Г.Г. Винберга. – Л.: Наука, 1984. – С. 22.
8. Сорокин Ю.И. Применение изотопного метода в водной микробиологии // Успехи микробиологии. – 1975. – №10. – С. 214–228.
9. Савельев Б.А. Гляциология. – М.: Наука, 1991. – 288 с.

Колосов Руслан Вячеславович, аспирант, лаборатория микробиологии, Институт общей и экспериментальной биологии СО РАН, 670047, Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6, e-mail:ruslankolosov@mail.ru

Бурюхаев Савелий Петрович, кандидат биологических наук, старший научный сотрудник, лаборатория микробиологии, Институт общей и экспериментальной биологии СО РАН, 670047, Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6, e-mail:bursav@mail.ru

Kolosov Ruslan Vyacheslavovich, postgraduate student, Laboratory of Microbiology, Institute of General and Experimental Biology SB RAS, 670047, Ulan-Ude, Sakhyanova Str., 6, ruslankolosov@mail.ru

Buryukhaev Savely Petrovich, candidate of biological sciences, senior researcher, Laboratory of Microbiology, Institute of General and Experimental Biology SB RAS, 670047, Ulan-Ude, Sakhyanova Str., 6, bursav@mail.ru

УДК 577.151.01

© Е.В. Лаврентьева, А.А. Раднагуруева, Я.Е. Дунаевский, Б.Б. Намсараев

ВНЕКЛЕТОЧНЫЕ ПЕПТИДАЗЫ АЛКАЛИТЕРМОФИЛЬНЫХ БАКТЕРИЙ, ВЫДЕЛЕННЫХ ИЗ ГОРЯЧИХ ИСТОЧНИКОВ БУРЯТИИ

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России по госконтракту №8116 в рамках ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 гг.

Изучена внеклеточная протеолитическая активность пяти штаммов алкало-, термофильных бактерий, выделенных из горячих источников Бурятии. Установлено, что субтилизиноподобный фермент наиболее активен в щелочном диапазоне рН, термостабилен и характеризуется широким температурным оптимумом действия. По характеру гидролиза специфических синтетических субстратов и типу ингибирования ферменты классифицированы как сериновые пептидазы субтилизиноподобного типа.

Ключевые слова: протеолитическая активность, термофильные бактерии, сериновые пептидазы.

E.V. Lavrentieva, A.A. Radnagurueva, Ya.E. Dunaevsky, B.B. Namsaraev

EXTRACELLULAR PEPTIDASES OF ALKALITHERMOPHILIC BACTERIA ISOLATED FROM HOT SPRINGS IN BURYATIA

Extracellular proteolytic activity of five strains alkali- and thermophilic bacteria taken from hot springs in Buryatia was studied. A subtilisin-like enzyme is the most active in the alkaline pH range, thermally stable and characterized by a wide temperature optimum of action. According to hydrolysis character of specific synthetic substrates and the type of inhibition these enzymes are classified as serine peptidases of subtilisin-like type.

Keywords: proteolytic activity, thermophilic bacteria, serine peptidases.

Благодаря широкому спектру выполняемых функций, пептидазы играют исключительно важную роль в обмене веществ у всех живых организмов. В течение миллиардов лет физиологическая и молекулярная адаптация прокариотных микроорганизмов обеспечила им возможность выживания в любой экологической нише. Изучение пептидаз бактерий, выделенных из экстремальных мест обитания, предоставляет уникальную возможность исследовать стратегии отдельных регуляторных процессов прокариотной клетки и границы функционирования бактерий, т.к. известно, что усиленный синтез гидролитических ферментов является одним из способов адаптации бактерий к экстремальным условиям окружающей среды [1, 2, 3]. Бурятия, где широко распространены щелочные гидротермы с резко градиентными физико-химическими характеристиками (температура, pH), является уникальным объектом для выделения экстремофильных микроорганизмов. Ферменты экстремофилов проявляют повышенную устойчивость не к одному, а к нескольким факторам среды, что в перспективе делает возможным их широкое использование при разработке промышленных биотехнологий [4].

Целью работы было изучение внеклеточных пептидаз, алкалотермофильных бактерий, выделенных из щелочных гидротерм Бурятии.

Методика

В работе использовали штаммы пяти алкалотермофильных культур Ur-6, Br-2-2, Ga-9-2, Al-9-1 и Se-1, выделенные из микробных матов и донных осадков горячих источников Бурятии (коллекция лаборатории микробиологии ИОЭБ СО РАН г. Улан-Удэ). Краткая характеристика выделенных культур представлена в табл. 1.

Таблица 1

Характеристика изученных штаммов

Штамм	Место выделения/источник выделения	Таксономическая принадлежность	lim/°C _{опт}	lim /pH _{опт}
Ur-6	Уро/микробный мат	<i>Bacillus hemicellulosolyticum</i> C-11 (99%)	35-70/50	6,5-8,5/8,0
Br-2-2	Большая речка/микробный мат	<i>B. licheniformis</i> BBDC6 (97 %)	35-70 /50	6,8-9,0/8,2
Ga-9-2	Гарга/микробный мат	<i>Anoxybacillus flavithermus</i> DSM 2641 (Z26932) 95%	37-75/57	6,8-9,0/8,5
Al-9-1	Алла/донные осадки	<i>A. pushchinoensis</i> AT-2 (AB234214) (96%)	35-67 /50	6,5-9,0/8,0
Se-1	Сея/донные осадки	<i>A. pushchinoensis</i> AT-2 (AB234214) (95%)	35-70 /50	6,5-9,5/8,2

Культуры инкубировались при 50 °С на комплексной среде в течение 12–96 ч. После инкубации клетки осаждали центрифугированием (12000 g, 15 мин), полученный супернатант использовали для определения активности пептидаз. Общую активность измеряли по гидролизу 0,5% раствора азоказеина (pH 8). Специфическую активность секретируемых пептидаз определяли, используя в качестве субстратов 5 мМ *n*-нитроанилиды: BAPA, GlpAALpNA, GlpFpNA, GlpFApNA иTpNA, ApNA, LpNA.

Определение оптимума pH-активности и pH-стабильности фермента. При определении оптимума pH действия секретируемой пептидазы по отношению к синтетическим субстратам были использованы следующие буферные растворы (0,02 М): цитратно-фосфатный, трис-HCl и глицин-NaOH, имеющие pH в диапазоне от 2,9 до 11,6.

Определение температурного оптимума и температурной стабильности. Температурный оптимум фермента определяли, измеряя активность фермента при температурах от 30 до 80 °С.

Ингибиторный анализ. Для выяснения природы функциональных групп активного центра использовали ингибиторы сериновых протеиназ – ФМСФ, ТЛХК, ТФХК, ЭДТА и ЙАА.

Результаты и их обсуждение

Общая протеолитическая активность, измеренная по азоказеину. Исследовали динамику накопления общей протеолитической активности, измеренной по азоказеину у культур, растущих в течение 48 ч на среде с различными источниками азота (триптон, пептон, казеин). Установлено, что максимальная активность у культуры Ur-6 проявляется на среде с триптоном при 12 ч культивирования, тогда как другие культуры достигают максимального значения при 36 ч культивирования.

Отмечено, что при добавлении в среду казеина в качестве источника азота активность была минимальной (до 0,04 ед/мг). В отличие от других культур Se-1 показала более высокую активность на среде с казеином, которая доходила до 0,3 ед/мг при 36 ч культивирования. Активность культур Bг-2-2 и Ga-9-2 была низкой вне зависимости от источника азота и времени культивирования.

Субстратная специфичность. Результаты исследования зависимости активности пептидаз от температуры культивирования показали, что наиболее высокая активность на субстрате для субтилизиноподобных ферментов обнаружена при 50 °С. При этой температуре максимальная удельная активность у культуры Ur-6 обнаружена при 12 ч культивирования и составила 3,24 ед/мг. Показано, что температура 60 °С у данной культуры является наиболее благоприятной для развития аминопептидазной активности (рис. 1).

Интересен факт, что культуры Ur-6, Bг-2-2, Ga-9-2, выделенные из микробных матов горячих источников, кроме субтилизиноподобной, обладают также высокой аминопептидазной активностью.

Определение температурной стабильности фермента. Внеклеточная пептидаза штамма Ur-6 имела оптимум активности при 60°С и сохраняла до 31% активности при 70 °С. Температурная стабильность фермента находилась в интервале температур 23–60 °С (рис. 2).

Анализ литературы показывает, что субтилизиноподобные пептидазы характеризуются широким интервалом температурного оптимума и стабильности. Высокая стабильность пептидаз бацилл обеспечивается гидрофобными и ионными взаимодействиями, а также водородными связями и дисульфидными мостиками в белковой глобуле субтилизина [1, 7, 9]. Культура Ga-9-2 показала оптимум активности внеклеточной пептидазы при 50 °С, тогда как культура Bг-2-2 при 40 °С (рис. 3).

Стабильность ферментов данных штаммов сохраняется до 60 °С. Данные культуры не отличались высокой активностью, что может быть обусловлено отсутствием дисульфидных связей стабилизирующих структуру белка при высоких температурах [1, 10].

Определение рН-оптимума и стабильности фермента. Изученные ферменты штаммов Ga-9-2 и Bг-2-2 активны в относительно узком щелочном диапазоне рН, с максимумом при рН 9,6 и 9,0 соответственно. Исследуемые ферменты были стабильны при рН 7,5–11,8 (рис. 4). Напротив, пептидаза культуры Ur-6 активна в широком интервале рН – значения активности более 50% от максимальной были выявлены на отрезке рН 8,2-12, с максимумом при рН 10. Фермент сохранял стабильность в интервале рН 7,8-12 (рис. 5).

Литературные данные свидетельствуют, что субтилизиноподобные пептидазы являются высокощелочными ферментами с рН оптимумом больше 8, за счет высокого числа гидрофобных и заряженных аминокислот на поверхностной области белковой глобулы субтилизинов [6, 7, 9]. Можно предположить, что высокая щелочеустойчивость изученных белков служит адаптационным, а может и жизненно необходимым свойством бактерий, позволяющим им функционировать в экстремальных условиях щелочных гидротерм.

Анализ природы функциональных групп активного центра

Проведенный нами анализ функциональных групп активного центра показал, что активность внеклеточных пептидаз по субстрату GlpAALpNA у изученных штаммов Ur-6, Ga-9-2 и Bг-2-2 подавляется специфическим ингибитором сериновых протеиназ – ФМСФ. Представленные данные вместе с данными о предпочтительном субстрате исследуемых ферментов позволяют отнести их к классу сериновых протеиназ субтилизиноподобного типа.

В заключение необходимо отметить, что бактерии, выделенные из щелочных гидротерм Бурятии, характеризуются высокой и активной продукцией внеклеточных пептидаз. Этот факт может свиде-

тельствовать об их участии в гидролизе экзогенных белковых макромолекул и снабжении клеток мономерами, которые впоследствии потребляются клетками и используются для их функционирования в естественных условиях обитания. Внеклеточные пептидазы вынуждены работать в более жестких условиях внешней среды и, следовательно, должны иметь более высокую стабильность. Показана широкая вариабельность температурного

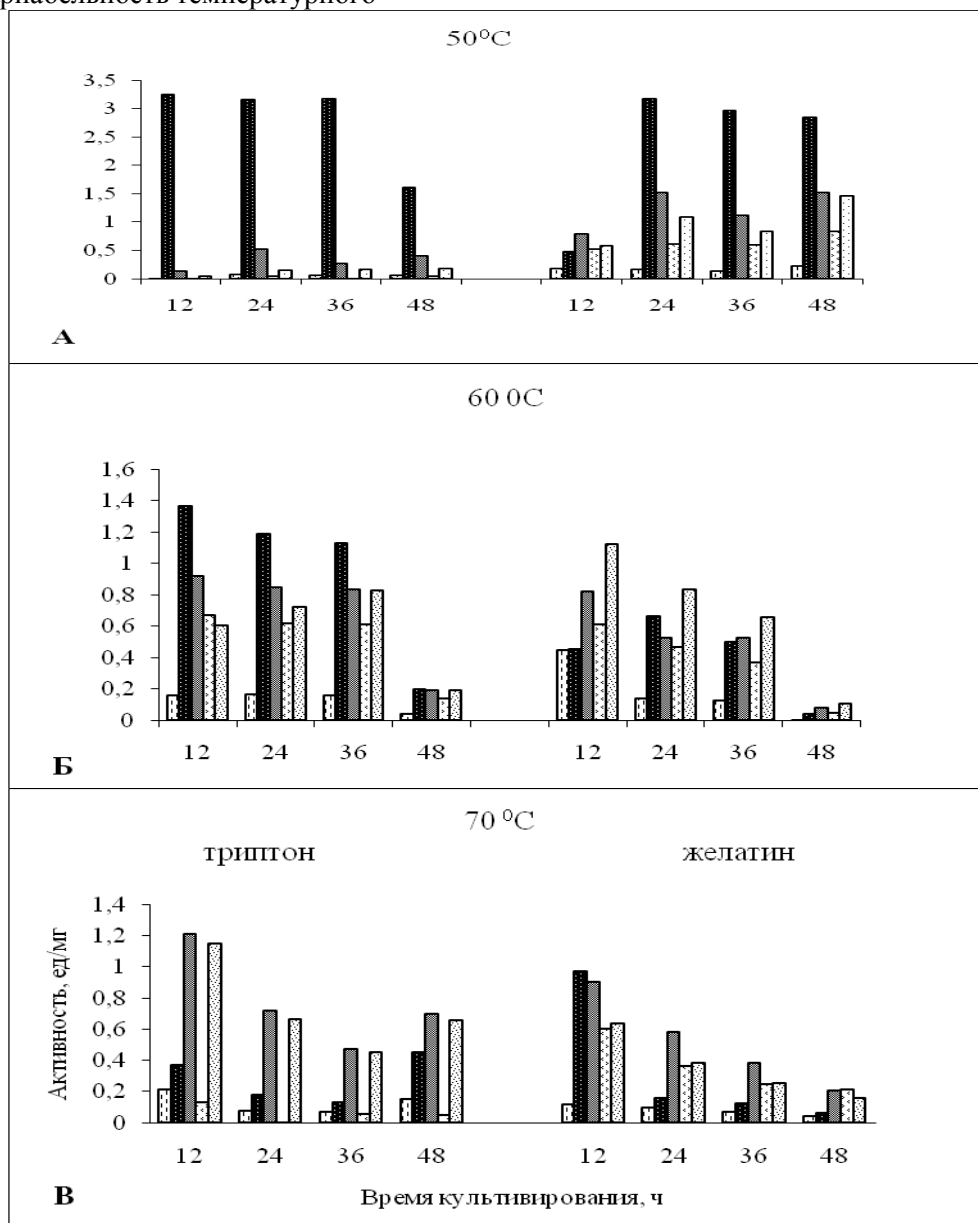


Рис. 1. Динамика активности субтилизиноподобной пептидазы штамма Ur-6 при различных температурах культивирования

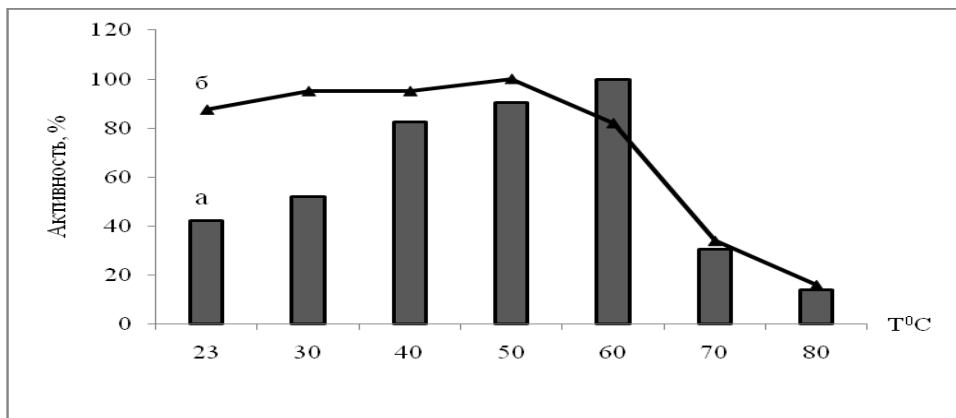


Рис. 2. Температурные оптимум (а) и стабильность (б) внеклеточной пептидазы культуры Uг-6

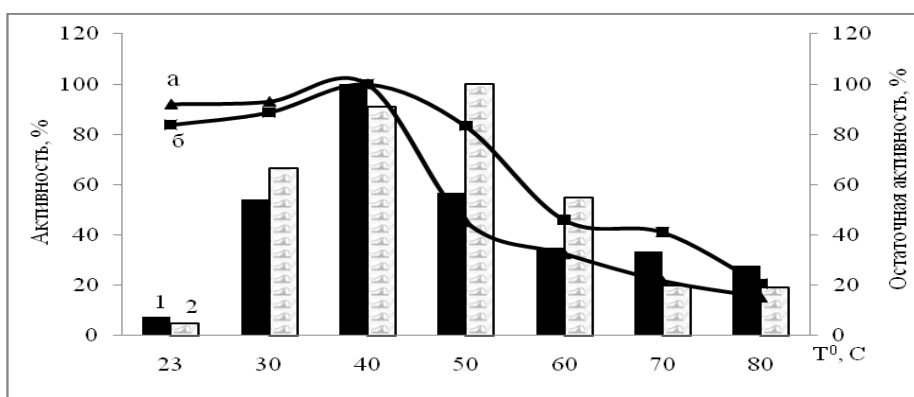


Рис. 3. Температурные оптимум и стабильность внеклеточных пептидаз культур Br-2-2 (I, а) и Ga-9-2 (II, б)

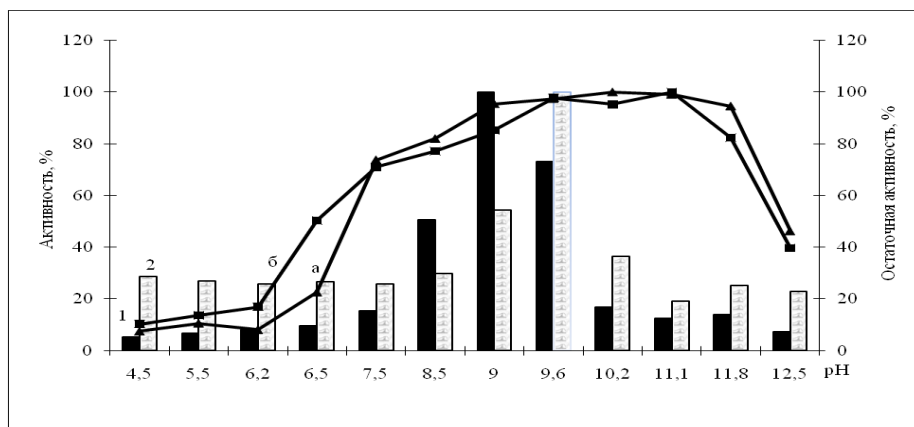


Рис. 4. pH-оптимум и стабильность внеклеточных пептидаз культур Br-2-2 (1, а), Ga-9-2(2, б)

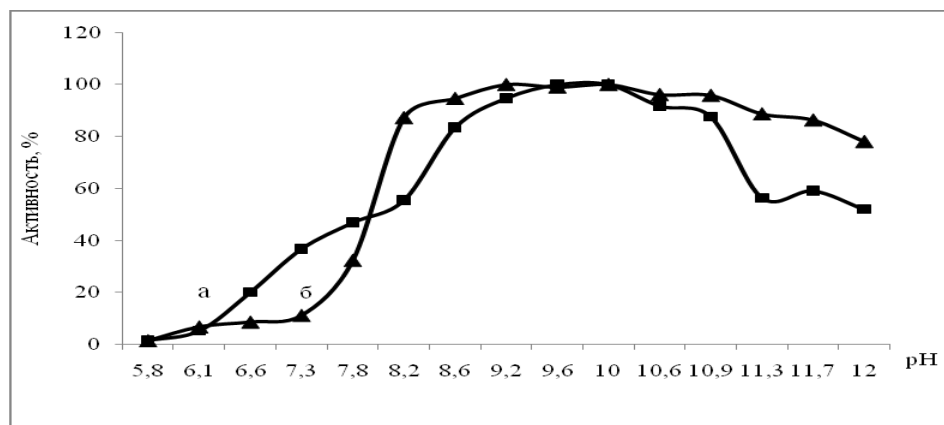


Рис. 5. pH – оптимум (а) и стабильность (б) внеклеточной пептидазы Uг-6

оптимума и стабильности. Полученные результаты показали границы приспособляемости и функционирования выделенных бактерий в экстремальных условиях гидротерм Бурятии.

Литература

1. Выделение и характеристика субтилизиноподобной протеиназы *Bacillus intermedius*, секретируемой рекомбинантным штаммом *Bacillus subtilis* AJ 73 на разных фазах роста бацилл / Е.О. Михайлова и др. // Биохимия. – 2007. – Т.72, вып.2. – С. 228-235.
2. Система межклеточной коммуникации энтеробактерии *Erwinia carotovora* при формировании адаптивного ответа к условиям, неблагоприятным для роста / В.Ю. Горшков и др. // Докл. РАН. – 2010. – Т.430. – №2. – С. 268-272.
3. Optimization of *Bacillus intermedius* glutamyl endopeptidase production by recombinant strain of *Bacillus subtilis* and localization of glutamyl endopeptidase in *Bacillus subtilis* cells / L.A. Gabdrakhmanova and oht. // Enzyme and Microbial Technology. – 2002. – V 31. – P. 256-263.
5. Экстремофильные микроорганизмы: биохимическая адаптация и биотехнологическое применение (обзор) / Е.В. Морозкина и др. // Прикладная биохимия и микробиология. – 2010. – Т.46. – №1. – С. 5-20.
6. Erlanger B., Kokowsky N., Cohen W. The preparation and properties of two new chromogenic substrates of trypsin // Arch. Biochem. Biophys. – 1961. – V.95. – P. 271-278.
7. Биосинтез субтилизиноподобной протеиназы *Bacillus amyloliquefaciens* и биологические свойства фермента / Н.П. Балабан и др. // Биохимия. – 2007. – Т.72, Вып.4. – С. 568-575.
8. Vielle C., Zeikus G.J. Hyperthermophilic enzymes: Sources, uses, and molecular mechanisms for thermostability // Microbiol. Mol. Biol. Rev. – 2001. – V.65, №1. – P. 1-43.
9. Regulation of secretion of extracellular proteases by filamentous fungus *Botrytis cinerea* Fr / Y.E. Dunaevsky and oth. // J. Russian Phytopathol. Soc. – 2001. – V.2. – P. 39-43.
10. Kumar S., Tsai C.-J., Nussinov R. Factors enhancing protein thermostability // Protein Eng. – 2000. – V.13. – P. 179-191.
11. Определение аминокислотного состава микробных матов водных экосистем Байкальского региона с помощью тонкослойной хроматографии / О.М. Калашникова и др. // Вестник Моск. Ун-та. Сер. 2. Химия. – 2004. – Т.45. – №6. – С. 393-398.

Лаврентьева Елена Владимировна, кандидат биологических наук, научный сотрудник, Институт общей и экспериментальной биологии СО РАН, 670047, Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6, e-mail:lena_l@mail.ru

Раднагуреева Арюна Арсалановна, кандидат биологических наук, младший научный сотрудник, Институт общей и экспериментальной биологии СО РАН, 670047, Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6, e-mail:aryuna_rg@mail.ru

Дунаевский Яков Ефимович, доктор биологических наук, профессор, НИИ физико-химической биологии им. А.Н. Белозерского МГУ им. М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Ленинские горы, стр. А40, e-mail:dun@belozersky.msu.ru

Намсарев Баир Бадмабазарович, доктор биологических наук, зав. кафедры экспериментальной биологии, Бурятский государственный университет, 670000, Улан-Удэ, ул. Смолина, 24а.

Lavrentieva Elena Vladimirovna, candidate of biological sciences, researcher, Institute of General and Experimental Biology SB RAS, 670047, Ulan-Ude, Sakhyanova Str., 6, e-mail:lena_l@mail.ru

Radnagurueva Aruna Arsalanovna, candidate of biological sciences, junior researcher, Institute of General and Experimental Biology SB RAS, 670047, Ulan-Ude, Sakhyanova Str., 6, e-mail:aryuna_rg@mail.ru

Dunaevsky Yakov Efimovich, doctor of biological sciences, professor, A.N. Belozersky Physical-Chemical Biology Institute, M.V. Lomonosov Moscow State University, 119991, Moscow, Leninskiye gory, Bdg, A 40, e-mail:dun@belozersky.msu.ru

Namsaraev Bair Badmabazarovich, doctor of biological sciences, Head of the Department of Experimental Biology, Buryat State University, 670000, Ulan-Ude, Smolin Str., 24a

УДК 544.015.3+546.776'36'65'83

© Ю.Л. Тушинова, Б.Г. Базаров, Ж.Г. Базарова

ФАЗОВЫЕ СООТНОШЕНИЯ В СИСТЕМАХ $Cs_2MoO_4-Ln_2(MoO_4)_3-Zr(MoO_4)_2$ ($Ln = Nd, Sm, Tb, Er$)

*Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ №11-03-00867а,
№11-08-00681а, Президиума РАН*

Системы $Cs_2MoO_4-Ln_2(MoO_4)_3-Zr(MoO_4)_2$ ($Ln = Nd, Sm, Tb, Er$) изучены методом рентгенофазового анализа в субсолидусной области. Выявлены квазибинарные разрезы и проведена триангуляция. В системах впервые установлено образование тройных молибдатов $Cs_2LnZr_2(MoO_4)_{6,5}$ ($Ln = Nd, Sm, Tb, Er$) (2:1:4).

Ключевые слова: фазовые соотношения, триангуляция, твердофазные реакции, тройные молибдаты

Yu.L. Tushinova, B.G. Bazarov, Zh.G. Bazarova

PHASE RELATIONS IN $Cs_2MoO_4-Ln_2(MoO_4)_3-Zr(MoO_4)_2$ ($Ln = Nd, Sm, Tb, Er$) SYSTEMS

$Cs_2MoO_4-Ln_2(MoO_4)_3-Zr(MoO_4)_2$ ($Ln = Nd, Sm, Tb, Er$) systems were studied by X-ray phase analysis in the sub-solidus area. Quasibinary sections were identified and triangulation was held. In systems the formation of triple molybdates $Cs_2LnZr_2(MoO_4)_{6,5}$ ($Ln = Nd, Sm, Tb, Er$) (2:1:4) was defined for the first time.

Keywords: phase relations, triangulation, solid-phase reactions, triple molybdates

Одной из основных задач неорганической химии является синтез и изучение новых соединений. Получение соединений, способных служить основой создания материалов с функциональными свойствами, в значительной степени определяет прогресс в материаловедении и технике. Исследования многокомпонентных молибдатных и вольфраматных систем позволили значительно расширить круг перспективных соединений.

В частности, ранее нами были изучены фазовые равновесия в субсолидусной области тройных солевых систем $Cs_2MoO_4-R_2(MoO_4)_3-Zr(MoO_4)_2$ ($R = Al, Ga, Fe, Cr, In, Sc, Bi$) и показано образование соединений составов: $Cs_5RZr(MoO_4)_6$ (5:1:2), $Cs(RZr_{0,5})(MoO_4)_3$ (1:1:1) и $Cs_2BiZr_2(MoO_4)_{6,5}$ (2:1:4) [1–6].

В настоящее время работы продолжают и направлены на исследование систем с участием молибдатов цезия, редкоземельных элементов и циркония. Их изучение позволит выявить влияние трехзарядного катиона на характер фазовых соотношений. В данной работе представлены результаты исследования систем $Cs_2MoO_4-Ln_2(MoO_4)_3-Zr(MoO_4)_2$ ($Ln = Nd, Sm, Tb, Er$).

Экспериментальная часть

В качестве исходных реактивов для синтеза компонентов систем использованы: Cs_2MoO_4 (ч.), MoO_3 (х.ч.), $ZrO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ (ч.д.а.), Ln_2O_3 – основного вещества не менее 99.9%. Средние молибдаты лантаноидов $Ln_2(MoO_4)_3$ и молибдат циркония $Zr(MoO_4)_2$ получены методом твердофазных реакций ступенчатым отжигом в интервале температур 350–750 °С в течение 80–100 ч.

Рентгенофазовый анализ (РФА) проведен на дифрактометре Advance D8 фирмы Bruker AXS (CuK_{α} -излучение, графитовый монохроматор).

Твердофазное взаимодействие компонентов тройных систем изучено методом «пересекающихся разрезов» [7]. Отжиг образцов производили ступенчато в интервале температур 350–600 °С с многократным промежуточным перетирированием в течение 300–400 ч до достижения равновесия. Равновесие считалось достигнутым в случаях стабильности фазового состава образцов после нескольких последовательных отжигов.

Результаты и их обсуждение

Согласно литературным данным все двойные системы, ограничивающие стороны концентрационных треугольников исследуемых систем, являются фазообразующими. В системе $Cs_2MoO_4-Nd_2(MoO_4)_3$ образуются соединения $CsNd(MoO_4)_2$ (1:1) и $Cs_3Ln(MoO_4)_3$ (3:1). Аналогичные системы с участием других рассмотренных лантаноидов характеризуются образованием одного соединения $CsLn(MoO_4)_2$ [8, 9]. В других бинарных системах образуются двойные молибдаты: $Cs_2Zr(MoO_4)_3$ (1:1) и $Cs_8Zr(MoO_4)_6$ (4:1) [10, 11], $Ln_2Zr_3(MoO_4)_9$ (1:3) ($Ln = Nd, Sm, Tb$), $Ln_2Zr_2(MoO_4)_7$ (1:2) ($Ln = Sm, Tb$), $Er_2Zr(MoO_4)_5$ (1:1) [12-14]. Нами подтверждены литературные данные по двойным ограничивающим системам рассматриваемых тройных молибдатных систем.

Для определения субсолидусного строения тройных молибдатных систем нами были проведены все возможные разрезы в исследуемых системах и выбраны из всего количества полученных точек пересечения те, анализ фазовых составов которых после отжига, по нашему предположению, позволит судить о характере всех разрезов. Кроме того, по аналогии с литературными данными рассмотрены образцы с мольным соотношением исходных компонентов 5:1:2, 2:1:4 и 1:1:1. Как пример, в табл. 1 отражено содержание, выраженное в мол.% средних молибдатов, выбранных образцов системы $Cs_2MoO_4-Sm_2(MoO_4)_2-Zr(MoO_4)_2$. Там же приведены результаты РФА отожженных образцов.

Таблица 1

Данные РФА образцов системы $Cs_2MoO_4-Sm_2(MoO_4)_2-Zr(MoO_4)_2$

№ образца	Содержание в мол.%			Фазовый состав
	Cs_2MoO_4	$Sm_2(MoO_4)_2$	$Zr(MoO_4)_2$	
1	28.5	43	28.5	D+E+B*
2	30	40	30	D+E+B
3	39.5	20.5	40	D+G+E
4	20.5	20	59.5	G+I
5	50	17	33	D+G
6	75	8.5	16.5	D+H
7	17	16.5	66.5	E+F+C
8	39	31	30	D+E
9	40	6.5	53.5	G+E
10	10	27	63	E+I
11	13	20	67	E+F
12	17	8	75	E+C

*обозначения фаз: **A**- Cs_2MoO_4 , **B**- $Sm_2(MoO_4)_3$, **C**- $Zr(MoO_4)_2$, **D**- $CsSm(MoO_4)_2$, **I**- $Sm_2Zr_2(MoO_4)_7$, **F**- $Sm_2Zr_3(MoO_4)_9$, **G**- $Cs_2Zr(MoO_4)_3$, **H**- $Cs_8Zr(MoO_4)_6$, **E**- $Cs_2SmZr_2(MoO_4)_{6.5}$.

Во всех исследуемых системах $Cs_2MoO_4-Ln_2(MoO_4)_3-Zr(MoO_4)_2$ ($Ln = Nd, Sm, Tb, Er$) установлено образование новых тройных молибдатов состава $Cs_2LnZr_2(MoO_4)_{6.5}$ (2:1:4). Сравнительный анализ дифрактограмм позволяет сделать заключение об изоструктурности полученных молибдатов, на рис. 1 приведена дифрактограмма цезий-неодим-циркониевого молибдата.

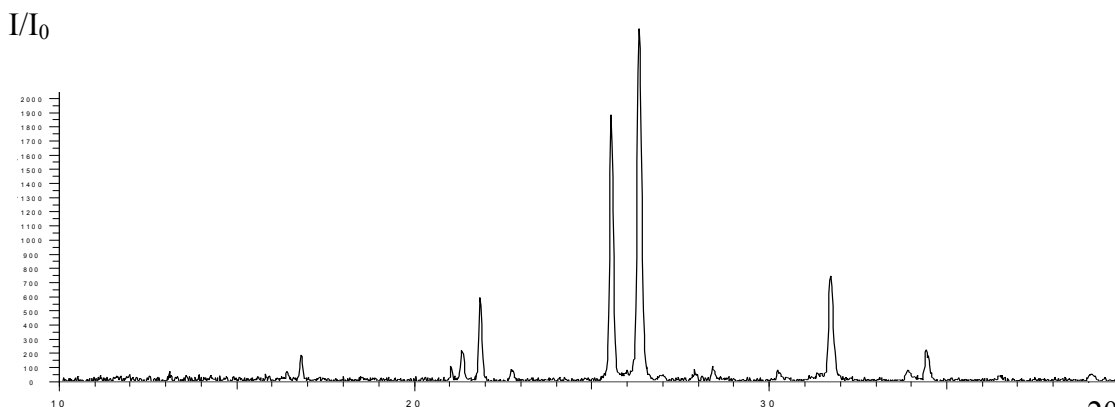


Рис. 1. Дифрактограмма $Cs_2NdZr_2(MoO_4)_{6.5}$

Далее уточнялись возможные квазибинарные разрезы с участием выявленных соединений. На рис. 2 приведены дифрактограммы образцов, позволившие сделать заключение о квазибинарности разреза $\text{Er}_2(\text{MoO}_4)_3\text{-Cs}_2\text{ErZr}_2(\text{MoO}_4)_{6.5}$.

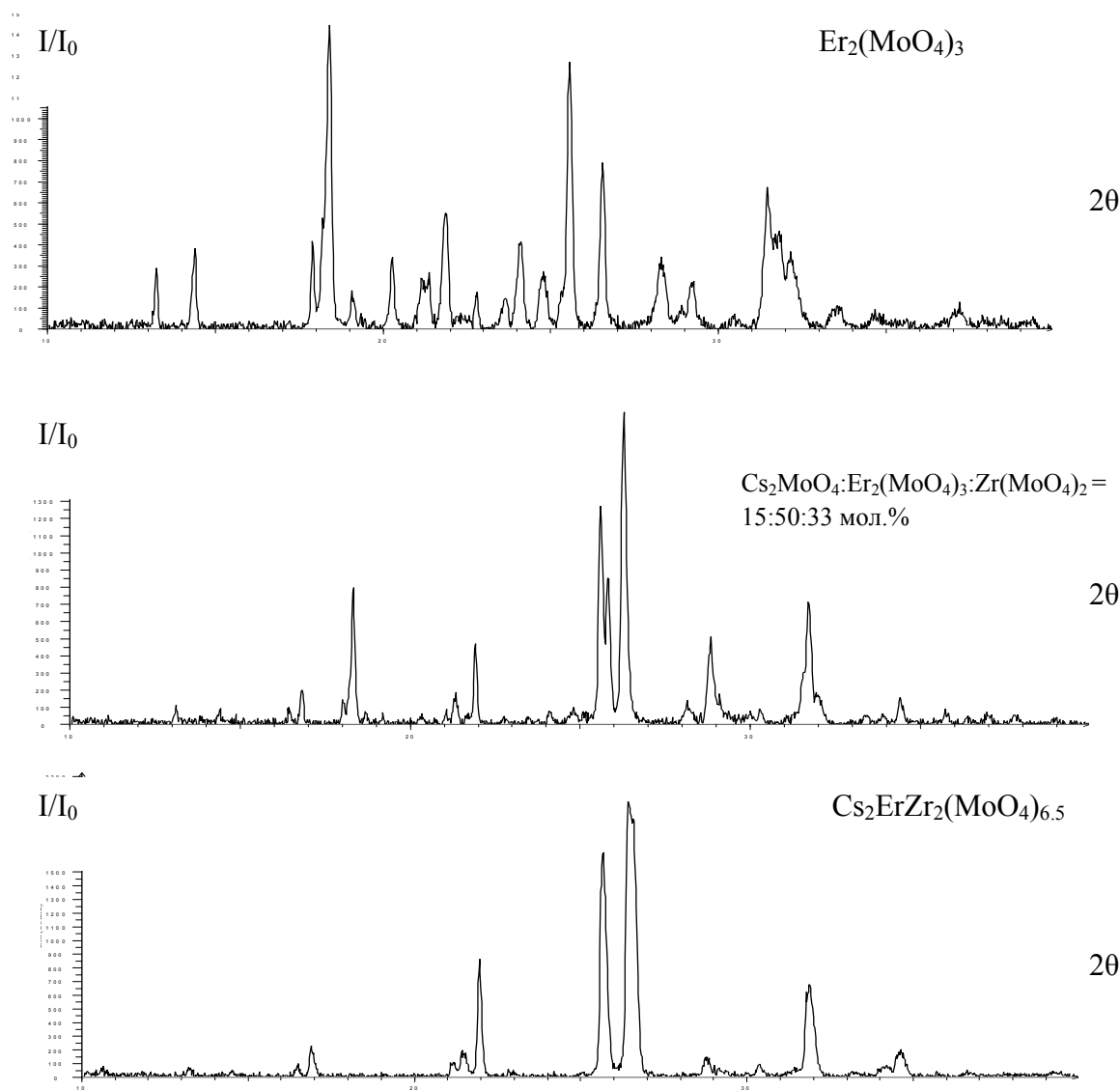


Рис. 2. Дифрактограммы образцов разреза $\text{Er}_2(\text{MoO}_4)_3\text{-Cs}_2\text{ErZr}_2(\text{MoO}_4)_{6.5}$

По данным РФА образцов, составы которых отвечали точкам пересечения всех возможных разрезов, и с учетом образующихся соединений состава $\text{Cs}_2\text{LnZr}_2(\text{MoO}_4)_{6.5}$ построены диаграммы фазовых соотношений исследуемых систем в субсолидусной области (рис. 3).

В тройной цезий-неодим-циркониевой молибдатной системе фазовые соотношения при 500°C характеризуются следующими квазибинарными разрезами: $\text{Cs}_3\text{Nd}(\text{MoO}_4)_3\text{-Cs}_8\text{Zr}(\text{MoO}_4)_6$, $\text{CsNd}(\text{MoO}_4)_2\text{-Cs}_8\text{Zr}(\text{MoO}_4)_6$, $\text{CsNd}(\text{MoO}_4)_2\text{-Cs}_2\text{Zr}(\text{MoO}_4)_3$, $\text{Cs}_2\text{Zr}(\text{MoO}_4)_3\text{-Cs}_2\text{NdZr}_2(\text{MoO}_4)_{6.5}$, $\text{CsNd}(\text{MoO}_4)_2\text{-Cs}_2\text{NdZr}_2(\text{MoO}_4)_{6.5}$, $\text{CsNd}(\text{MoO}_4)_2\text{-Nd}_2\text{Zr}_3(\text{MoO}_4)_9$, $\text{Cs}_2\text{NdZr}_2(\text{MoO}_4)_{6.5}\text{-Nd}_2\text{Zr}_3(\text{MoO}_4)_9$, $\text{Cs}_2\text{NdZr}_2(\text{MoO}_4)_{6.5}\text{-Zr}(\text{MoO}_4)_2$.

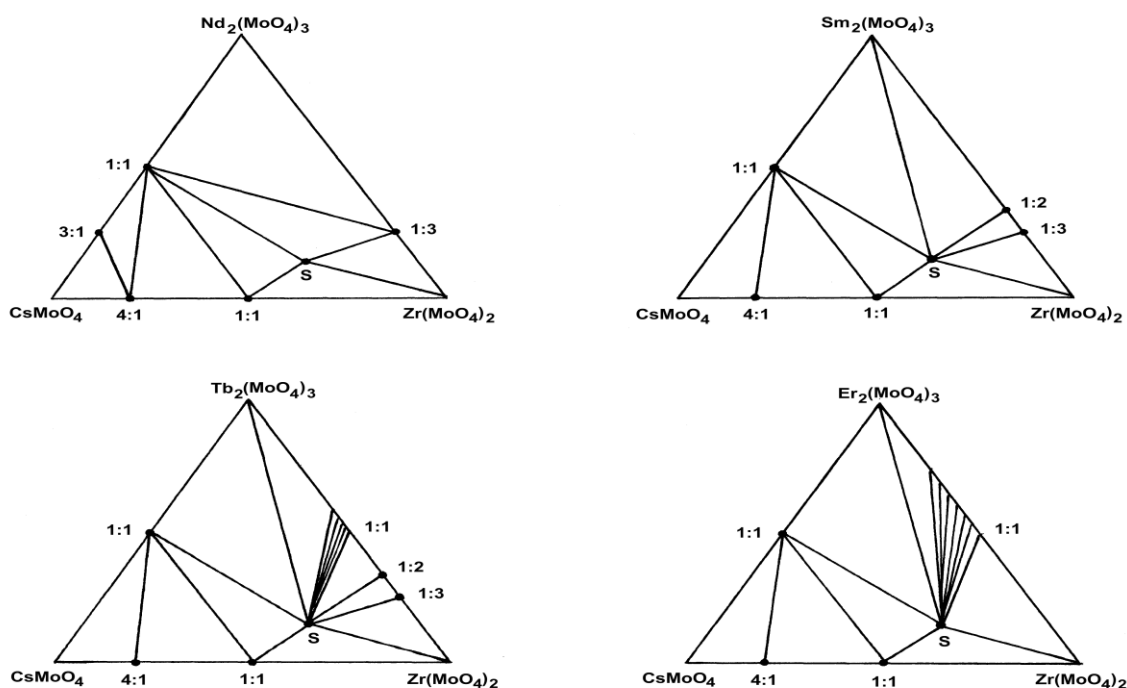


Рис. 3. Субсолидусное строение фазовых диаграмм систем $\text{Cs}_2\text{MoO}_4\text{-Ln}_2(\text{MoO}_4)_3\text{-Zr}(\text{MoO}_4)_2$ (S – $\text{Cs}_2\text{LnZr}_2(\text{MoO}_4)_{6.5}$; заштрихована область двухфазного равновесия)

Фазовые соотношения в цезий-самарий-циркониевой молибдатной системе характеризуются восемью квазибинарными разрезами: $\text{CsSm}(\text{MoO}_4)_2\text{-Cs}_8\text{Zr}(\text{MoO}_4)_6$, $\text{CsSm}(\text{MoO}_4)_2\text{-Cs}_2\text{Zr}(\text{MoO}_4)_3$, $\text{Cs}_2\text{Zr}(\text{MoO}_4)_3\text{-Cs}_2\text{SmZr}_2(\text{MoO}_4)_{6.5}$, $\text{CsSm}(\text{MoO}_4)_2\text{-Cs}_2\text{SmZr}_2(\text{MoO}_4)_{6.5}$, $\text{Sm}_2(\text{MoO}_4)_3\text{-Cs}_2\text{SmZr}_2(\text{MoO}_4)_{6.5}$, $\text{Cs}_2\text{SmZr}_2(\text{MoO}_4)_{6.5}\text{-Sm}_2\text{Zr}_2(\text{MoO}_4)_7$, $\text{Cs}_2\text{SmZr}_2(\text{MoO}_4)_{6.5}\text{-Sm}_2\text{Zr}_3(\text{MoO}_4)_9$, $\text{Cs}_2\text{SmZr}_2(\text{MoO}_4)_{6.5}\text{-Zr}(\text{MoO}_4)_2$. В отличие от цезий-неодим-циркониевой молибдатной системы аналогичный разрез $\text{CsSm}(\text{MoO}_4)_2\text{-Sm}_2\text{Zr}_3(\text{MoO}_4)_9$ в самариевой системе не является квазибинарным.

На вид триангуляции солевой системы с участием молибдатов цезия, тербия и циркония влияют фазовые соотношения в ограняющей системе молибдат тербия – молибдат циркония, в которой образуются фазы: $\text{Tb}_2\text{Zr}_3(\text{MoO}_4)_9$, $\text{Tb}_2\text{Zr}_2(\text{MoO}_4)_7$ и $\text{Tb}_2\text{Zr}(\text{MoO}_4)_5$ с областью гомогенности около 8 мол.%. В системе выявлены следующие квазибинарные разрезy: $\text{CsTb}(\text{MoO}_4)_2\text{-Cs}_8\text{Zr}(\text{MoO}_4)_6$, $\text{CsTb}(\text{MoO}_4)_2\text{-Cs}_2\text{Zr}(\text{MoO}_4)_3$, $\text{Cs}_2\text{Zr}(\text{MoO}_4)_3\text{-Cs}_2\text{TbZr}_2(\text{MoO}_4)_{6.5}$, $\text{CsTb}(\text{MoO}_4)_2\text{-Cs}_2\text{TbZr}_2(\text{MoO}_4)_{6.5}$, $\text{Tb}_2(\text{MoO}_4)_3\text{-Cs}_2\text{TbZr}_2(\text{MoO}_4)_{6.5}$, $\text{Cs}_2\text{TbZr}_2(\text{MoO}_4)_{6.5}\text{-Tb}_2\text{Zr}(\text{MoO}_4)_5$, $\text{Cs}_2\text{TbZr}_2(\text{MoO}_4)_{6.5}\text{-Tb}_2\text{Zr}_2(\text{MoO}_4)_7$, $\text{Cs}_2\text{TbZr}_2(\text{MoO}_4)_{6.5}\text{-Tb}_2\text{Zr}_3(\text{MoO}_4)_9$, $\text{Cs}_2\text{ErZr}_2(\text{MoO}_4)_{6.5}\text{-Zr}(\text{MoO}_4)_2$. Таким образом, триангулирующими сечениями данная система разбивается на девять вторичных треугольников.

В цезий-эрбий-циркониевой молибдатной системе зафиксировано наименьшее количество квазибинарных разрезов, что обусловлено уменьшением числа промежуточных фаз, образующихся в ограняющих системах. Следует отметить, что область гомогенности фазы $\text{Er}_2\text{Zr}(\text{MoO}_4)_5$ шире и составляет около 15 мол.%. В системе выявлены квазибинарные разрезy: $\text{CsEr}(\text{MoO}_4)_2\text{-Cs}_8\text{Zr}(\text{MoO}_4)_6$, $\text{CsEr}(\text{MoO}_4)_2\text{-Cs}_2\text{Zr}(\text{MoO}_4)_3$, $\text{Cs}_2\text{Zr}(\text{MoO}_4)_3\text{-Cs}_2\text{ErZr}_2(\text{MoO}_4)_{6.5}$, $\text{CsEr}(\text{MoO}_4)_2\text{-Cs}_2\text{ErZr}_2(\text{MoO}_4)_{6.5}$, $\text{Er}_2(\text{MoO}_4)_3\text{-Cs}_2\text{ErZr}_2(\text{MoO}_4)_{6.5}$, $\text{Cs}_2\text{ErZr}_2(\text{MoO}_4)_{6.5}\text{-Er}_2\text{Zr}(\text{MoO}_4)_5$, $\text{Cs}_2\text{ErZr}_2(\text{MoO}_4)_{6.5}\text{-Zr}(\text{MoO}_4)_2$.

Итак, в отличие от системы $\text{Cs}_2\text{MoO}_4\text{-Bi}_2(\text{MoO}_4)_3\text{-Zr}_2(\text{MoO}_4)_2$, для которой характерно образование молибдатов $\text{Cs}_2\text{BiZr}_2(\text{MoO}_4)_{6.5}$ и $\text{Cs}_5\text{BiZr}(\text{MoO}_4)_6$, во всех исследованных тройных системах обнаружены соединения одного состава – $\text{Cs}_2\text{LnZr}_2(\text{MoO}_4)_{6.5}$. Фазовые соотношения в изученных системах являются результатом изменения характера фазообразования в двойных ограняющих системах с участием молибдатов редкоземельных элементов.

Сопоставление полученных результатов с данными по ранее изученным аналогичным системам с участием молибдата рубидия, $\text{Rb}_2\text{MoO}_4\text{-Ln}_2(\text{MoO}_4)_3\text{-Zr}(\text{MoO}_4)_2$ ($\text{Ln} = \text{La-Lu}$) [15], позволяет сделать следующие выводы. Во-первых, в рассмотренных системах не наблюдается формирование фаз состава 5:1:2, в то время как с молибдатом рубидия получен широкий ряд $\text{Rb}_5\text{LnZr}(\text{MoO}_4)_6$ с $\text{Ln} = \text{Ce-Lu}$. Во-вторых, в рубидиевых системах молибдаты состава $\text{Rb}_2\text{LnZr}_2(\text{MoO}_4)_{6.5}$ получены с $\text{Ln} = \text{Sm-Lu}$, а с бо-

лее крупными лантаноидами $Ln=Ce-Lu$ образуются соединения другого состава – $RbLnZr_{0.5}(MoO_4)_3$ (1:1:1).

Таким образом, впервые изучены фазовые равновесия в субсолидусной области систем $Cs_2MoO_4-Ln_2(MoO_4)_3-Zr(MoO_4)_2$ ($R = Nd, Sm, Tb, Er$) и проведена их триангуляция. Установлено образование новых тройных молибдатов составов $Cs_2LnZr_2(MoO_4)_{6.5}$ (2:1:4).

Литература

1. Базаров Б.Г., Намсараева Т.В., Базарова Ж.Г. Фазовые соотношения в тройных солевых системах $Cs_2MoO_4-R_2(MoO_4)_3-Zr(MoO_4)_2$, где $R=Al, In$ // Вестник Бурятского государственного университета. – 2006. – Вып. 3. – С. 3–6.
2. Субсолидусное строение фазовых диаграмм систем $Cs_2MoO_4-R_2(MoO_4)_3-Zr(MoO_4)_2$, где $R = Al, Sc, In$ / Б.Г. Базаров и др. // Журн. неорганической химии. – 2007. – Т. 52. – №9. – С. 1552–1556.
3. Фазовое равновесие в системе $Cs_2MoO_4-Bi_2(MoO_4)_3-Zr(MoO_4)_2$ и кристаллическая структура нового тройного молибдата $Cs_3BiZr(MoO_4)_6$ / Б.Г. Базаров и др. // Журн. неорганической химии. – 2008. – Т.53. – №9. – С. 1585–1589.
4. Новые тройные молибдаты в системах $Cs_2MoO_4-R_2(MoO_4)_3-Zr(MoO_4)_2$ ($R=Al, Cr, Fe, In, Sc, Bi$) / Т.В. Намсараева и др. // Вестник Бурятского государственного университета. – 2009. – Вып. 3. – С. 96–99.
5. Синтез и кристаллическая структура нового тройного молибдата $CsFeZr_{0.5}(MoO_4)_3$ / Б.Г. Базаров и др. // Докл. АН. – 2010. – Т. 431. – №1. – С. 58–62.
6. Фазовое равновесие в системе $Cs_2MoO_4-Al_2(MoO_4)_3-Zr(MoO_4)_2$ в субсолидусной области и кристаллическая структура нового тройного молибдата $Cs(AlZr_{0.5})(MoO_4)_3$ / Т.В. Намсараева и др. // Журн. неорганической химии. – 2010. – Т. 55. – №2. – С. 244–249.
7. Захаров А.М. Диаграммы состояния двойных и тройных систем. – М.: Металлургия, 1978. – 256 с.
8. Соединения редкоземельных элементов. Молибдаты, вольфраматы / А.А. Евдокимов и др.. – М.: Наука, 1991. – 267 с.
9. Трунов В.К., Ефремов В.А., Великодний Ю.А. Кристаллохимия и свойства двойных молибдатов и вольфраматов. – Л.: Наука, 1986. – 173 с.
10. Синтез двойных молибдатов циркония и гафния с цезием и кристаллическая структура $Cs_8Zr(MoO_4)_6$ / Р.Ф. Клевцова и др. // Кристаллография. – 1980. – Т. 25. – №5. – С. 972–978.
11. Золотова Е.С., Подберезская Е.В., Клевцов П.В. Двойные молибдаты цезия с цирконием и гафнием $CsM(IV)(MoO_4)_3$ // Изв. СО АН СССР. – 1976. – Вып. 7. – С. 93–95.
12. Фазообразование в системах $La_2O_3-ZrO_2-MoO_3$ ($Ln=La-Lu, Y, Sc$) / Ж.Г. Базарова и др. // Журн. неорганической химии. – 2001. – Т.46. – №1. – С. 146–149.
13. Новый тип смешанного каркаса в кристаллической структуре двойного молибдата $Nd_2Zr_3(MoO_4)_9$ / Р.Ф. Клевцова и др. // Журн. структурной химии. – 2000. – Т. 41. – №2. – С. 343–348.
14. Фазовая диаграмма системы $Tb_2(MoO_4)_3-Zr(MoO_4)_2$ и свойства двойных молибдатов $Ln_2Zr_3(MoO_4)_9$ / Б.Г. Базаров и др. // Журн. неорганической химии. – 2003. – Т. 48. – №9. – С. 1551–1553.
15. Базаров Б.Г., Гонгорова Л.И., Базарова Ж.Г. Фазообразование в тройных молибдатных системах $Rb_2MoO_4-Ln_2(MoO_4)_3-Zr(MoO_4)_2$ ($Ln = La-Lu$) // Вестник Бурятского государственного университета. – 2012. – Вып. 3. – С. 39–42.

Тушинова Юнна Лудановна, кандидат химических наук, научный сотрудник, лаборатория оксидных систем, Байкальский институт природопользования СО РАН, 670047, Улан-Удэ, ул. Сахьяновой 6, e-mail:yutushi@mail.ru

Базаров Байр Гармаевич, доктор физико-математических наук, ведущий научный сотрудник, лаборатория оксидных систем, Байкальский институт природопользования СО РАН, 670047, Улан-Удэ, ул. Сахьяновой 6, e-mail:jbaz@binm.bscnet.ru

Базарова Жибзема Гармаевна, доктор химических наук, профессор, зав. лабораторией оксидных систем, Байкальский институт природопользования СО РАН, 670047, Улан-Удэ, ул. Сахьяновой 6, e-mail:jbaz@binm.bscnet.ru

Tushinova Yunna Ludanovna, candidate of chemical sciences, researcher, Laboratory of Oxide Systems, Baikal Institute of Nature Management SB RAS, 670047, Ulan-Ude, Sakhyanova Str., 6, e-mail:yutushi@mail.ru

Bazarov Bair Garmaevich, doctor of physical and mathematical sciences, leading researcher, Laboratory of Oxide Systems, Baikal Institute of Nature Management SB RAS, 670047, Ulan-Ude, Sakhyanova Str., 6, e-mail:jbaz@binm.bscnet.ru

Bazarova Zhibzema Garmaevna, doctor of chemical sciences, professor, Head of the Laboratory of Oxide Systems, Baikal Institute of Nature Management SB RAS, 670047, Ulan-Ude, Sakhyanova Str., 6, e-mail:jbaz@binm.bscnet.ru

ФИЗИКА

УДК 539.4

© А.Д. Насонов, Е.А. Языкова, Л.Н. Тупикова,
Т.В. Терещенко, П.Д. Голубь, Ф.М. Бетенков

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЯЗКОУПРУГИХ СВОЙСТВ АКРИЛОВЫХ БАЗИСНЫХ ПЛАСТМАСС ПОД ВЛИЯНИЕМ ФАКТОРОВ ВНЕШНЕЙ СРЕДЫ

Низкочастотным акустическим методом на частоте $\nu \approx 1$ Гц было проведено исследование вязкоупругих свойств базисных акриловых материалов «СтомАкрил», «Пластмасса бесцветная», «Паладон 65». Исследования проводились в интервале температур 250÷450 К. Было показано влияние влаги на механические характеристики полимерных материалов.

Ключевые слова: динамический модуль сдвига, температура стеклования, тангенс угла механических потерь.

A.D. Nasonov, E.A. Yazykova, L.N. Tupikova,
T.V. Tereschenko, P.D. Golub, F.M. Betenkov

A STUDY OF VISCOELASTIC PROPERTIES OF ACRYLIC BASIC PLASTICS UNDER THE INFLUENCE OF ENVIRONMENTAL FACTORS

A study of viscoelastic properties of basic acrylic materials "StomAkriL", "Plastic colorless", "Paladon 65" was carried out by low-frequency acoustic method at a frequency $\nu \approx 1$ Hz. The studies were carried out in the temperature range 250÷450 K. The effect of moisture on the mechanical properties of polymeric materials was revealed.

Keywords: dynamic shear modulus, glass transition temperature, tangent of mechanical losses angle.

В настоящее время является актуальным широкое использование съемных пластиночных протезов из акриловых пластмасс при лечении частичного или полного отсутствия зубов [1]. Однако до сих пор остаются недостаточно изученными вопросы об изменении физико-механических свойств базисных акриловых материалов под влиянием условий внешней среды, а также оценки качества съемных пластиночных протезов при увеличении их срока службы [3].

Материал и методы исследования

Чтобы получить представление об изменении прочностных свойств базисных пластмасс в зависимости от длительности и режима пользования нами был проведен сравнительный анализ вязкоупругих характеристик образцов базисных материалов, широко применяемых в ортопедической стоматологии. Пластмассы на акриловой основе: «СтомАкрил» (ТУ 939-009-40151387-99), «Пластмасса бесцветная» (ТУУ 24.4-00481318-033-2003) и «Паладон 65» ISO 1567 подвергались увлажнению и высушиванию по методике описанной ниже [4, 5].

Образцы для испытаний прошли все технологические стадии изготовления, что и базисы съемных пластиночных протезов. Использовались пластинчатые образцы прямоугольного сечения (60×20×1,5 мм) по 30 из каждого вида исследуемой пластмассы. Изготовление образцов проводилось в строгом соответствии с инструкциями фирм производителей по технологическому режиму – прессование в кювете под давлением с полимеризацией в воде. Высушивание материала проводилось в суховоздушном термостате при температуре 37±1°C в течение 23±1 ч, увлажнение – путем погружения в дистиллированную воду (ГОСТ 6709) с температурой 37±1 °C на 168±2 ч. Исследовались образцы при температуре окружающей среды 23±1 °C и относительной влажности воздуха не менее 30% (ГОСТ Р 51889-2002).

Вязкоупругие параметры измерялись низкочастотным акустическим методом на частоте $\nu \approx 1$ Гц, в интервале температур 250÷450 К. Система термостатирования позволяла поддерживать температуру образца с точностью 0,5 К. В процессе измерений были определены динамический модуль сдвига G и тангенс угла механических потерь tgδ. Погрешность в определении G не превышала 3%, а tgδ – 7%.

В результате изучения изменений вязкоупругих свойств образцов базисных акриловых материалов «СтомАкрил», «Пластмасса бесцветная», «Паладон 65» получены следующие данные.

Таблица 1

Изменение вязкоупругих свойств материала «СтомАкрил»

Образец №	T_g , К	T_1 , К	T_2 , К	ΔT , К	$\text{tg}\delta_{\text{max}} 10^{-2}$	G, ГПа
№1 (высушенный)	382	374	391	17	1,41±0,1	1,18±0,04
№2 (высушенный и увлажненный)	376	367	386	19	1,35±0,1	1,17±0,04

Таблица 2

Изменение вязкоупругих свойств материала «Пластмасса бесцветная»

Образец	T_g , К	T_1 , К	T_2 , К	ΔT , К	$\text{tg}\delta_{\text{max}} 10^{-2}$	G, ГПа
№3 (высушенный)	376	366	391	25	1,46±0,1	1,35±0,04
№4 (высушенный и увлажненный)	376	361	388	27	2,00±0,1	1,15±0,03

Таблица 3

Изменение вязкоупругих свойств материала «Паладон 65»

Образец	T_g , К	T_1 , К	T_2 , К	ΔT , К	$\text{tg}\delta_{\text{max}} 10^{-2}$	G, ГПа
№5 (высушенный)	381	372	392	20	1,24±0,1	1,28±0,04
№6 (высушенный и увлажненный)	373	359	385	26	1,12±0,1	1,23±0,04

Здесь T_g – температура стеклования полимера, определенная по методике описанной ранее [2], T_1 и T_2 – температуры начала и конца процесса стеклования, $\Delta T = T_2 - T_1$, $\text{tg}\delta_m$ – величина пика тангенса угла механических потерь в области стеклования, G – динамический модуль сдвига в стеклообразном состоянии. Следует отметить, что значение модуля сдвига практически одинаково в образце №1 и №2 (табл. 1), что – свидетельствует об одинаковой устойчивости физико-механических свойств базисной пластмассы «СтомАкрил» к увлажнению и высушиванию. В то же время температура стеклования увлажненных образцов (367 °К) ниже, чем высушенных (374 °К), на 6°. Это означает, что теплостойкость базисной пластмассы «СтомАкрил» во влажном виде уменьшается.

Для «Пластмассы бесцветной» характерно следующее (табл. 2): при температуре стеклования в высушенных образцах (№3) пластмассы динамический модуль сдвига оставался достоверно больше (15%), чем в образцах, подвергшихся воздействию влаги (№4). Это говорит о том, что увлажнение съемных пластиночных протезов, изготовленных из данного вида пластмассы, приводит к снижению их физико-механических свойств на 15%.

Базисная пластмасса «Паладон 65» в сухом виде при температуре стеклования обладает более высокими физико-механическими свойствами, чем та же базисная пластмасса в увлажненном состоянии (на 4%), так как динамический модуль сдвига материала во влажном виде меньше (табл. 3). Более того, в увлажненном виде уменьшается и теплостойкость пластмассы «Паладон 65» на 8К, что будет влиять на рекомендации по пользованию ортопедическими конструкциями из данного вида базисного материала.

Из вышеизложенного следует:

- образцы материалов «СтомАкрил» и «Паладон 65» под воздействием влаги становятся менее теплостойкими, «Пластмасса бесцветная» при увлажнении теплостойкость не изменяется;
- при сравнении динамического модуля сдвига G всех исследованных образцов базисных пластмасс видим, что наибольший показатель этого параметра у «Пластмассы бесцветной» в высушенном виде (1,35 ГПа). В то же время у данного материала во влажном состоянии динамический модуль сдвига G минимальный (1,15 ГПа) и наиболее выражено уменьшение G (на 15%) под действием влаги;
- при влиянии влажной среды на материалы «Пластмасса бесцветная» и «Паладон 65» уменьшается динамический модуль сдвига в стеклообразном состоянии, поэтому хранение съемных пластиноч-

ных протезов из этих базисных пластмасс в ночное время в воде будет ухудшать их физико-механические свойства;

- переход из стеклообразного в высокоэластическое состояние у исследованных базисных материалов начинается при температурах от 359 до 374 К (или от 86 до 101 °С), следовательно, при пользовании съемными пластиночными протезами из данных материалов не рекомендовано употребление чрезмерно горячей пищи и напитков, промывание под горячей водой и кипячение, так как это может привести к деформации ортопедической конструкции;

- съемные протезы, изготовленные из материалов «Пластмасса бесцветная», «Паладон 65» желательно хранить в ночное время в сухом виде, так как влага ухудшает их вязкоупругие свойства. Ортопедические конструкции из пластмассы «СтомАкрил» можно хранить в сухом или влажном виде, потому что данный материал показал устойчивость к влаге.

Выводы

1. Физико-механические свойства съемных пластиночных зубных протезов из базисных акриловых пластмасс («СтомАкрил», «Пластмасса бесцветная», «Паладон 65») зависят как от условий пользования, так и от условий хранения. При увлажнении таких образцов как «Пластмасса бесцветная», «Паладон 65» снижаются вязкоупругие характеристики, базисная пластмасса «СтомАкрил» остается устойчивой к воздействию влаги.

2. Съемные ортопедические конструкции, изготовленные из материалов «Пластмасса бесцветная», «Паладон 65» рекомендовано хранить в ночное время в сухом виде, а из «СтомАкрила» – в сухом или влажном виде. При пользовании съемными пластиночными протезами из данных материалов не рекомендовано употребление чрезмерно горячей пищи и напитков, промывание под горячей водой и кипячение, так как это может привести к деформации ортопедических конструкций.

Литература

1. Алимский А.В. Обеспечение ортопедической стоматологической помощью лиц преклонного возраста с полным отсутствием зубов // Стоматология для всех. – 2001. – №1. – С. 31.
2. Бетеньков Ф.М., Насонов А.Д., Голубь П.Д. Исследование криогенной деструкции высоконаполненных эластомерных полимерных материалов // Вестник Бурятского государственного университета. – 2012. – Вып 3. – С. 160-164.
3. Динамический анализ вязкоупругих свойств стоматологических базисных пластмасс / Л.Н. Тупикова и др. // Наука, культура, образование. – 2003. – №13-14. – С. 91-92.
4. Перепечко И.И. Акустические методы исследования полимеров. – М.: Химия, 1973. – 295 с.
5. Composite Materials. – Riga: Institute of Polymer Mechanics, University of Latvia, 2002. – 194 p.

Насонов Алексей Дмитриевич, кандидат физико-математических наук, профессор, кафедра физики и методики обучения физике, Алтайская государственная педагогическая академия, 656031, Барнаул, ул. Ядринцева, 130-52.

Языкова Елена Александровна, кандидат медицинских наук, ассистент, кафедра ортопедической стоматологии, Алтайский государственный медицинский университет, 656907, Барнаул, ул. Школьная, 16-2.

Тупикова Людмила Николаевна, доктор медицинских наук, профессор, зав. кафедрой ортопедической стоматологии, Алтайский государственный медицинский университет, 656031, Барнаул, ул. Молодежная, 33.

Терещенко Татьяна Васильевна, магистрант, Алтайская государственная педагогическая академия, 656050, Барнаул, ул. Гущина, 153а -104.

Голубь Павел Дмитриевич, кандидат физико-математических наук, профессор, кафедра физики и методики обучения физике, Алтайская государственная педагогическая академия, 656056, Барнаул, ул. Чернышевского, 28-41.

Бетеньков Федор Михайлович, кандидат технических наук, доцент, кафедра технологических дисциплин, Алтайская государственная педагогическая академия, 656066, Барнаул, ул. Малахова, 158-90, e-mail: bfinl982@yandex.ru

Nasonov Alexey Dmitrievich, candidate of physical and mathematical sciences, professor, Department of Physics and Methodology of Teaching Physics, Altay State Pedagogical Academy, 656031, Barnaul, Yadrintseva Str., 130-52.

Yazykova Elena Alexandrovna, candidate of medical sciences, assistant, Department of Prosthodontics, Altai State Medical University, 656907, Barnaul, Shkolnaya Str., 16-2.

Tupikova Ludmila Nikolaevna, doctor of medical sciences, professor, Head of the Department of Prosthodontics, Altai State Medical University, 656031, Barnaul, Molodezhnaya Str., 33.

Tereschenko Tatyana Vasilievna, graduate student, Altai State Pedagogical Academy, 656050, Barnaul, Guschina Str., 153a-104.

Golub Pavel Dmitrievich, candidate of physical and mathematical sciences, professor, Department of Physics and Methodology of Teaching Physics, Altai State Pedagogical Academy, 656056, Barnaul, Chernyshevsky Str., 28-41.

Betenkov Fyodor Mikhailovich, candidate of technical sciences, associate professor, Department of Technological Disciplines, Altai State Pedagogical Academy, Barnaul, Malakhova Str., 158-90, e-mail: bfinl982@yandex.ru

УДК 537.534

© Д.В. Антонов, Б.Д. Цыдыпов

КВАЗИОДНОМЕРНЫЙ РАСЧЕТ ТЕМПЕРАТУРНОГО ПОЛЯ ТВЕРДОТЕЛЬНЫХ КАТОДОВ ПЛАЗМОТРОНОВ

Разработан квазиодномерный метод расчета термического состояния тугоплавких катодов генераторов низкотемпературной плазмы.

Ключевые слова: квазиодномерный метод, энергообмен, низкотемпературная плазма.

D.V. Antonov, B.D. Tsydyпов

QUASI-ONE-DIMENSIONAL CALCULATION OF TEMPERATURE FIELD OF PLASMATRON SOLID CATHODES

A quasi-one-dimensional method of calculation a thermal state of infusible cathodes of low-temperature plasma generators has been developed.

Keywords: quasi-one-dimensional method, energy exchange, low-temperature plasma.

В работе рассмотрена обобщенная задача теплофизического состояния составных катодных узлов сильноточных плазменных систем [1]. Она основана на решении нелинейного уравнения нестационарной теплопроводности:

$$c\rho \frac{\partial T}{\partial t} = \text{div}(\lambda \text{grad} T) + q_v \quad (1)$$

с учетом основных видов теплообмена электродного узла с внешней средой, где T – температура, c – удельная теплоемкость, ρ – плотность материала, λ – коэффициент теплопроводности, q_v – объемная плотность внутренних источников и стоков, обусловленных различного рода физико-химическими процессами выделения и поглощения энергии.

На рис. 1 показана модель типичного катодного узла плазменных устройств. Для плазмотронов наиболее работоспособными являются конструкции, состоящие из центрального стержневого электрода – вставки I из тугоплавкого металла (например, чистый или активированный вольфрам), запрессованного в медный цилиндрический корпус катодного узла – обойму II.

Длина вылета катода варьируется от $L_c = 0$ (заделка заподлицо) до $L_c / d_1 \gg 1$ (длинный катод).

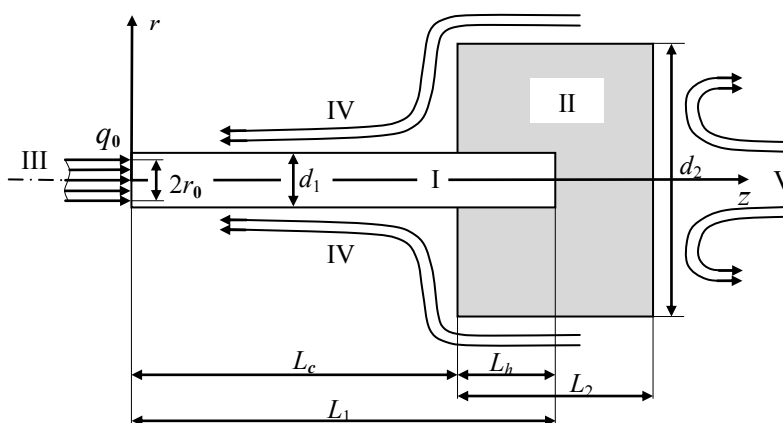


Рис. 1. Схема составного катодного узла плазменных устройств.
I – катод (вставка), II – корпус узла (обойма), III – плазма разряда,
IV – плазмообразующий газ, V – теплоотвод (жидкость)

В квазиодномерном методе влияние массивной охлаждаемой обоймы на температурное поле вставки в постановке задачи заменяется граничным условием I рода, а сложный теплообмен через боковые поверхности электрода учитывается введением в одномерное уравнение теплопроводности так называемых эффективных объемных источников и стоков энергии. Это приближение подходит для расчета температуры длинных катодов с диффузной привязкой разрядов при достаточно большой токовой нагрузке, когда площадь контакта разряда близка к поперечному сечению электрода ($r_0 \approx R_1$) и изменением температуры по радиусу можно пренебречь.

В данном случае уравнение теплопроводности (1) записывается только для вставки I (рис. 1) в виде:

$$c_1 \rho_1^m \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left[\lambda_1(T) \frac{\partial T}{\partial z} \right] - \frac{2\alpha(T)}{r_1} (T - T_g) - \frac{2\varepsilon(T)\sigma_B}{r_1} (T^4 - T_m^4) + j_1^2 / \sigma_1(T) \quad (2)$$

где $\alpha(T)$ – коэффициент конвективной теплоотдачи, $\varepsilon(T)$ – интегральная излучательная способность, σ_B – постоянная Стефана-Больцмана T_g и T_m – температуры плазмообразующего газа и окружающей среды.

Для установившихся тепловых режимов численно решается стационарное уравнение теплопроводности стандартным итерационным методом Рунге-Кутты с учетом известного из эксперимента удельного теплового потока из плазмы q_0 :

$$q_0 = -\lambda(T)\partial T(0)/\partial z$$

Второе граничное условие задается на холодном торце катода:

$$T(L_1) = 300 \text{ К}$$

Квазиодномерный метод позволяет оптимизировать температурный режим и выявить вклад каждого из составляющих уравнения (2) в энергобаланс катода.

Рассмотрим термоэмиссионные катоды плазмотронов с обжатой дугой, широко используемых для сварки и резки не только тонких (0,15–0,5 мм), но и толстых листов металлов [2]. Они особенно эффективны в автоматизированных процессах, где их ресурс непрерывной работы становится наиболее важным элементом технического цикла. На рис. 2а показаны полученные в расчетах осевые распределения температур в цилиндрическом W – катоде фиксированной длины $L_c = 20$ мм с диаметром 5 мм при различных значениях тока дуги. Экспериментальное оптимальное распределение температуры соответствует току 350 А (пунктир), что подтверждается графиками 4 и 5.

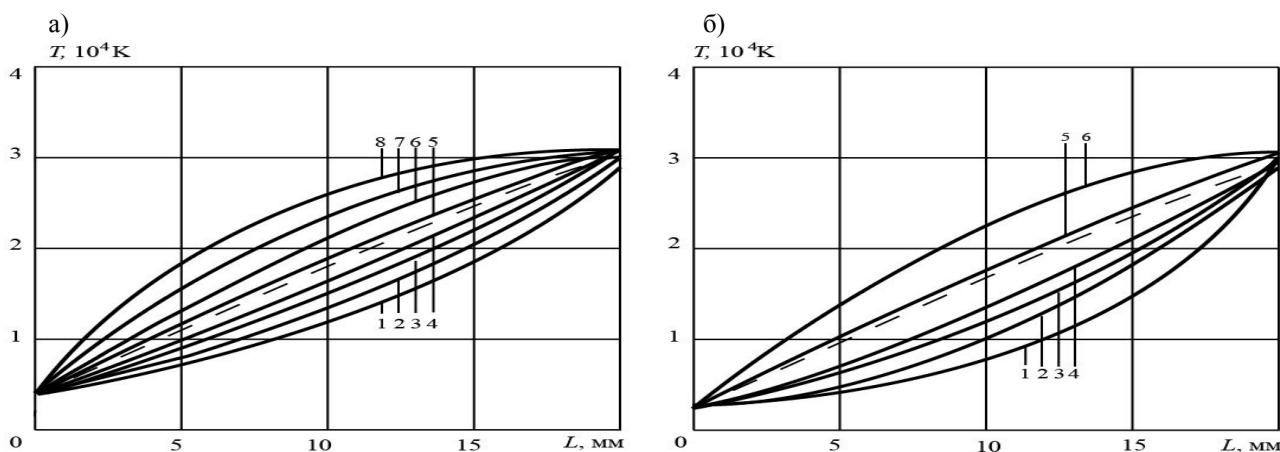


Рис. 2. Осевые распределения температур катода. а) $d_1 = 5$ мм, 1 – 8 ток соответственно 50, 100, 200, 300, 400, 500, 600, 700 А. б) $d_1 = 3.5$ мм, 1 – 6 ток соответственно 50, 75, 100, 125, 150, 200 А

На рис. 2б представлено распределение температуры для электрода с диаметром 3,5 мм. Видно, что к экспериментально найденному распределению (пунктир) наиболее близка расчетная кривая, соответствующая току 150 А. При реализации данного токового режима ($I = 125–150$ А) электрод функционирует с наибольшим ресурсом [2]. Таким образом, графики показывают, что квазиодномерный метод расчета применим для оптимизации температурного режима стержневого тугоплавкого катода, так как дает результаты, практически совпадающие с данными эксперимента и обобщенной задачи [1].

Из расчетов следует, что наиболее сильное влияние на термический режим катодов оказывает их диаметр d_1 .

Литература

1. Цыдыпов Б.Д., Симаков И.Г. Тепловое состояние катодных узлов сильнотоочных плазменных систем // Теплофизика высоких температур. – 2011. – Т.49. – №5. – С. 663–670.
2. Аньшаков А.С., Урбах Э.К., Цыдыпов Б.Д. Оптимизация теплового состояния и ресурса стержневого термокатода // Теплофизика и аэромеханика. – 1995. – Т.2. – №2. – С. 167–171.

Цыдыпов Балдандоржо Дашиевич, доктор технических наук, ведущий научный сотрудник, Институт физического материаловедения СО РАН, 670047, Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6, e-mail:lmf@ipms.bscnet.ru

Антонов Денис Викторович, аспирант, Институт физического материаловедения СО РАН, 670047, Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6, e-mail:antnv.d@gmail.com

Tsydyпов Baldandorzho Dashievich, doctor of technical sciences, leading researcher, Institute of Physical Materials Science SB RAS, 670047, Ulan-Ude, Sakhyanova Str., 6, lmf@pres.bscnet.ru

Antonov Denis Viktorovich, postgraduate student, Institute of Physical Materials Science SB RAS, 670047, Ulan-Ude, Sakhyanova Str., 6, antnv.d@gmail.com

УДК 537.534.21

© Б.Д. Цыдыпов

НЕСТАЦИОНАРНАЯ ФИЗИКО-МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ПРОЦЕССОВ В СИЛЬНОТООЧНЫХ ПЛАЗМЕННЫХ СИСТЕМАХ

Обоснована и развита физико-математическая модель нестационарных процессов в сильнотоочных плазменных системах.

Ключевые слова: модель, нестационарные процессы, энергообмен, низкотемпературная плазма.

B.D. Tsydyпов

NONSTATIONARY PHYSICAL AND MATHEMATICAL MODEL OF PROCESSES IN HIGH-CURRENT PLASMA SYSTEMS

In the paper a physical and mathematical model of nonstationary processes in high-current plasma systems has been worked out and developed.

Keywords: model, nonstationary processes, energy exchange, low-temperature plasma.

Представлена эволюционная физико-математическая модель катодных и прикатодных процессов (КПП), учитывающая динамику эмиссионных свойств электродов в процессе функционирования сильнотоочных плазменных систем. Схема развитой модели КПП показана на рис. 1. Она основана на решении задачи тепломассопереноса и испарения легирующих элементов тугоплавких катодов совместно с уравнениями, описывающими процессы в пространственной системе «катод – прикатодная область – дуговой канал». Замкнутая постановка обобщенной задачи позволяет исследовать закономерности и динамику во времени всей цепочки КПП в совокупности с учетом влияния плазмы столба разряда. В модели впервые рассматриваются процессы тепломассопереноса, рециклинг нейтралов и ионов в приэлектродной области и элементарные процессы, сопровождающие данный механизм. Ввиду многообразия и сложности КПП для описания их разбиваем на четыре взаимосвязанные группы, выделяя в каждой из них только основные процессы.

1. **Процессы в объеме твердого тела.** Протекание тока, нагрев массива электрода объемными (джоулево тепловыделение) и поверхностными (тепловой и лучистый потоки из плазмы) источниками тепла. Охлаждение катода за счет испарения нейтралов и термоэмиссии электронов, кондуктивного и конвективного теплообмена и радиационного излучения. В активированных катодах процессы тепломассообмена зависят от диффузии и испарения атомов легирующего металла и при высоких температурных полях сопровождаются рекристаллизацией структуры матрицы.

2. **Процессы на поверхности катода.** Испарение нейтралов, эмиссия электронов и нейтрализация ионов. Лучистый и конвективный переносы тепла. Бомбардировка поверхности твердого тела потоками возбужденных атомов, высокоэнергетичных ионов и «обратных» (плазменных) электронов, accommodation их на поверхности. Энергообмен этих процессов.

3. **Процессы в прикатодной области.** Образование избыточного пространственного заряда и скачка потенциала перед катодом. Ускорение ионов и электронов эмиссии в зоне положительного пространственного заряда. Торможение «обратных» электронов. Рециклинг атомов и ионов, их возбуждение и ионизация, рекомбинация заряженных частиц. Формирование потоков ионов и «обратных» электронов, установление квазинейтральности и локального термодинамического равновесия (ЛТР) на границе с ядром разряда.

4. **Процессы в канале разряда.** Стабилизированный канал разряда состоит из областей прикатодной контракции и положительного столба (рис. 2, зоны III, IV) с процессами энергетического баланса: кондуктивный, конвективный и радиационный теплообмены, протекание тока и джоулево тепловыделение в объеме плазмы в приближении ЛТР.

Уравнения, описывающие процессы в твердом теле (перенос тепла, протекание тока, диффузия активатора) с соответствующими граничными условиями рассмотрены в [1–3].

Уравнения для процессов на поверхности катода, контактирующей с плазмой разряда, представлены в виде:

$$q_0 + j_e^{эм}(\varphi_{эф} + 2kT/e) = j_c(1-s)(V_c + V_i - \varphi_{эф} + 2kT/e) - \quad (1)$$

$$- \varepsilon_1 \sigma T^4 + q_{пл} + 0,25 \alpha_e e n_e < v_e > (2kT_e/e + \varphi_{эф}) \exp(-eV_c/kT_e) \\ j_e^{эм} = AT^2 \exp(-e\varphi_{эф}/kT), \quad e\varphi_{эф} = e\varphi_w - e(eE)^{1/2} \quad (2)$$

$$I_e = sI = \int_F (j_e^{эм} - j_e^{опр}) dF \quad (3)$$

$$n_a v_a = n_i v_i \quad (4)$$

Процессы в прикатодной области (рис. 2, II) в одномерном приближении описываются следующей системой уравнений:

$$m_k n_k v_k (dv_k/dx) = e_k n_k E - \text{grad } p_k - \sum_{l \neq k} m_{kl} n_k v_{kl} (v_k - v_l), \quad (k, l = e, i, a) \quad (5)$$

$$d\Phi_i/dx = -\beta n_e n_a + \alpha n^3_e \quad (6)$$

$$d\Phi_i/dx = -d\Phi_e/dx = d\Phi_a/dx, \quad \Phi_i = n_i v_i, \quad \Phi_e = n_e v_e, \quad \Phi_a = n_a v_a \quad (7)$$

$$n_i v_i + n_e v_e = j_c/e = \text{const} \quad (8)$$

$$p = n_a k T_a + n_e k T_e + n_i k T_i \quad (9)$$

$$j_e^{эм} V_c = j_i V_i + j_e^{опр} (V_c + 2kT_e/e) + 3,2 j_c kT_e/e \quad (10)$$

$$j_e^{опр} = 0,25 \alpha_e e n_e < v_e > \exp(-eV_c/kT_e) \quad (11)$$

В (1–11) обозначения общепринятые, уравнения в различных модификациях используются в работах Ли, Гринвуда, Неймана, Зимина, Хвесюка, Мойжеса, Немчинского и др.

В настоящей работе система дополняется уравнением, связывающим эффективную работу выхода электронов со степенью покрытия θ и распределением концентрации активатора на поверхности электрода:

$$e\varphi_{эф}(t) = kT(t) \ln \{ \theta(t) \exp[-e\varphi_a/kT(t)] + [1 - \theta(t)] \exp[-e\varphi_m/kT(t)] \} \quad (12)$$

где $e\varphi_m$, $e\varphi_a$ – соответственно работы выхода электронов матрицы и активатора.

Следует особо подчеркнуть, что $e\varphi_{эф}(t)$ является основным параметром, управляющим динамикой всей замкнутой системы эволюционной модели КПП.

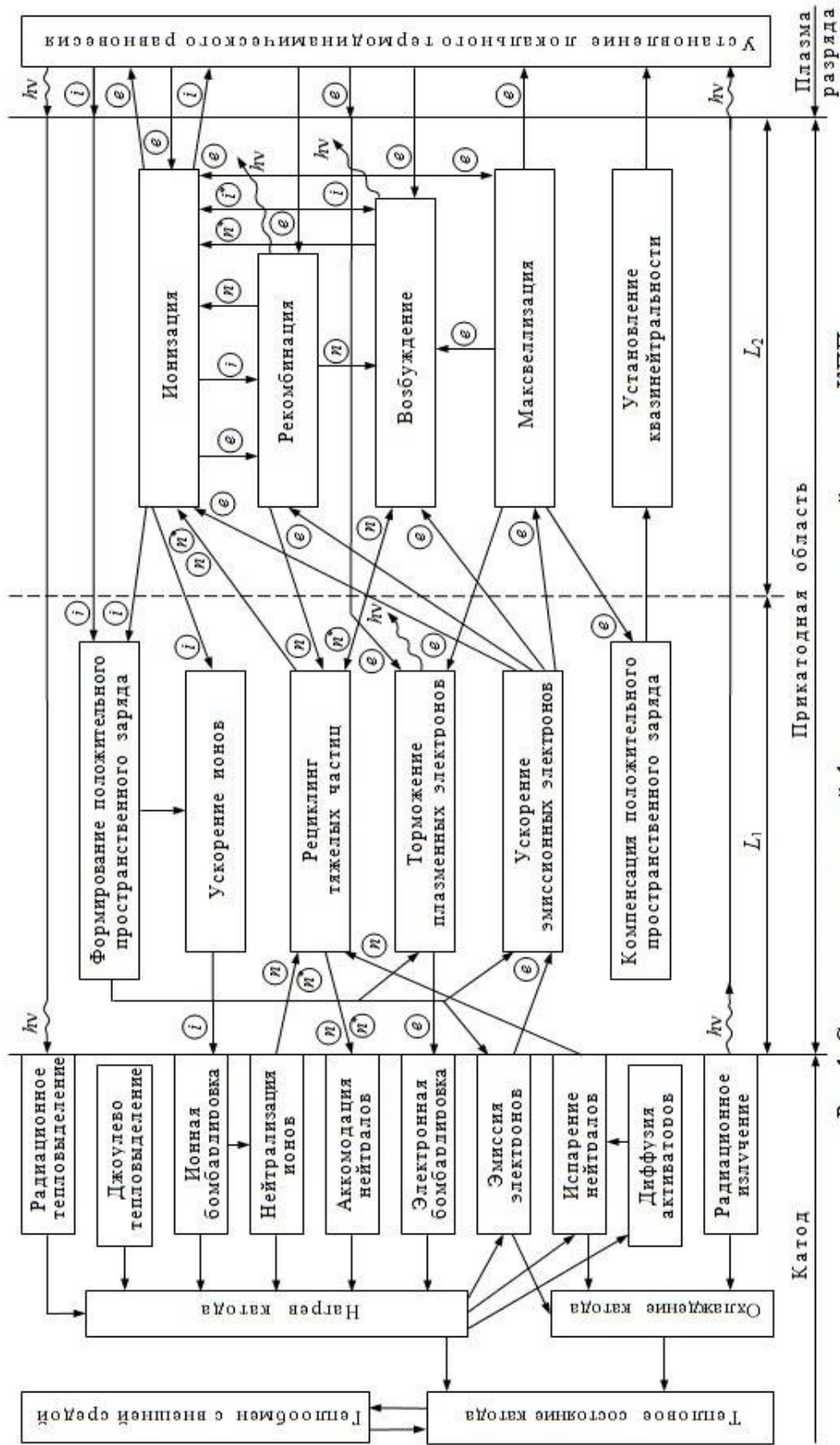


Рис. 1. Схема эволюционной физико-математической модели КВП.
 L_1 – лентморовский слой (зона I), L_2 – ионизационный слой (зона II), $h\nu$ – излучение,
 \ominus – электроны, \oplus – ионы, \circ – нейтралы, \oplus^* и \circ^* – возбужденные ионы и нейтралы

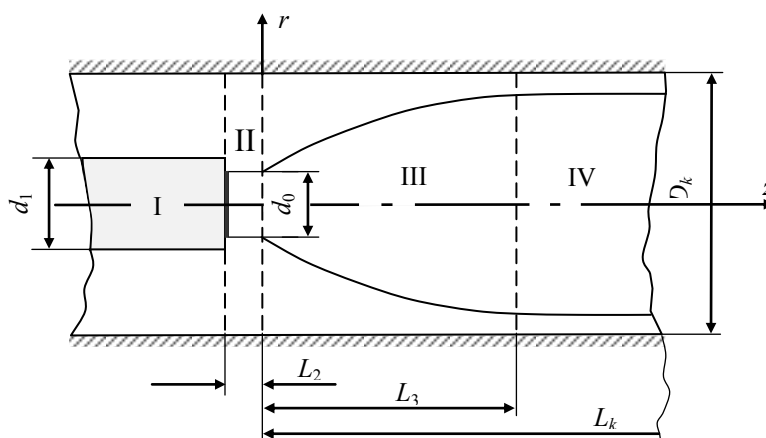


Рис. 2. Расчетная модель сильноточного разряда, стабилизированного коаксиальной стенкой.
 I – катод, II – прикатодная область, III – область контракции, IV – столб разряда.
 III – область контракции разряда, IV – столб разряда

Энергообмен в дуговом разряде цилиндрической симметрии (рис. 2, III–IV) в двумерном приближении описывается следующей системой самосогласованных уравнений:

а) уравнения Эленбааса-Геллера для определения поля температур

$$\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left\{ r \lambda_p [T_p(r, z)] \frac{\partial T_p(r, z)}{\partial r} \right\} + \frac{\partial}{\partial z} \left\{ \lambda_p [T_p(r, z)] \frac{\partial T_p(r, z)}{\partial z} \right\} + \sigma_p [T_p(r, z)] E^2(r, z) - W_p [T_p(r, z)] = 0 \quad (13)$$

б) уравнения потенциала электрического поля

$$\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left\{ r \sigma_p [T_p(r, z)] \frac{\partial U_p(r, z)}{\partial r} \right\} + \frac{\partial}{\partial z} \left\{ \sigma_p [T_p(r, z)] \frac{\partial U_p(r, z)}{\partial z} \right\} = 0 \quad (14)$$

в) уравнения полного тока

$$I = 2\pi \int_0^{R_k} r \frac{\partial U_p(r, z)}{\partial r} \sigma_p [T_p(r, z)] dr \quad (15)$$

Здесь $T_p, \lambda_p, \sigma_p, E_p, U_p, W_p, r, z$ – соответственно температура, коэффициенты теплопроводности и электропроводности, напряженность и потенциал электрического поля, мощность излучения и текущие координаты. Мощность излучения разряда учитывалась в объемном приближении. Решение уравнений (13–15) с соответствующими граничными условиями позволяет рассчитать параметры плазмы в прикатодном участке и столбе разряда, строго сформулировать граничные условия к обобщенной системе уравнений [4]. Математически замкнутая система уравнений КПП включает в себя 19 уравнений (алгебраических, дифференциальных как в обыкновенных, так и в частных производных с нелинейными граничными условиями). Решение задачи в обобщенной постановке или для группы явлений проводится численными методами на ЭВМ. Алгоритм и результаты решения системы будут представлены в последующих работах.

Литература

1. Цыдыпов Б.Д. К оптимизации тепловых режимов сильноточных термоэмиссионных катодов // Теплофизика и аэромеханика. – 2007. – Т.14, №2. – С. 269–275.
2. Цыдыпов Б.Д., Симаков И.Г. Закономерности процессов теплопереноса и испарения активаторов термоэмиссионных катодов // Журн. технич. физики. – 2010. – Т.80, вып. 11. – С. 115–122.
3. Цыдыпов Б.Д., Симаков И.Г. Тепловое состояние катодных узлов сильноточных плазменных систем // Теплофизика высоких температур. – 2011. – Т.49. – №5. – С. 663–670.
4. Tsydyrov B.D. Distinction of near-electrodes plasma on high-currents thermoelectrodes // Proc. XII Intern. Cong. on Plasma Physics. – France: Nice, 2004. – P. 109–112.

Цыдыпов Балдандоржо Дашиевич, доктор технических наук, ведущий научный сотрудник, Институт физического материаловедения СО РАН, 670047, Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6, e-mail:lmf@ipms.bscnet.ru
Tsydyrov Baldandorzho Dashievich, doctor of technical sciences, leading researcher, Institute of Physical Materials Science SB RAS, 670047, Ulan-Ude, Sakhyanova Str., 6, e-mail:lmf@ipms.bscnet.ru

ОСОБЕННОСТИ ПОВЕДЕНИЯ КОЭФФИЦИЕНТОВ ПУАССОНА АУКСЕТИЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ

При стандартных условиях на основе известных экспериментальных значений постоянных жесткости c_{ij} кубических ионных монокристаллов с разными типами кристаллических решеток (B1, B2, B3, NaClO_3) определены анизотропные и изотропные для поликристаллов коэффициенты Пуассона галогенидов, галогенатов, цианидов щелочных металлов, а также галогенидов меди, серебра, таллия и аммония. Установлено, что при комнатной температуре и атмосферном давлении отрицательными значениями коэффициента Пуассона в направлении $\langle 110 \rangle$ (вдоль $1\bar{1}0$) обладают LiF и галогениды меди. При этом указанный коэффициент Пуассона аномально положителен в цианидах щелочных металлов. Исследованы температурные (LiF, NaCN) и барические (CuCl) зависимости коэффициентов Пуассона.

Ключевые слова: коэффициент Пуассона, ауксетик, анизотропия, параметр Грюнайзена.

V.N. Belomestnykh, E.G. Soboleva

FEATURES OF POISSON'S RATIO BEHAVIOR OF AUXETIC MATERIALS

The anisotropic and isotropic (for polycrystals) Poisson's ratios of halogenides, halogenates, cyanides of alkali metals and halogenides of copper, silver, thallium and ammonium have been defined under standard conditions on the basis of the known experimental data of the stiffness constants, c_{ij} , of cubic ionic singlecrystals with different types of crystal lattice (B1, B2, B3, NaClO_3). At room temperature and atmospheric pressure LiF and copper halogenides have negative value of Poisson's ratio in the direction $\langle 110 \rangle$ (along $1\bar{1}0$). At the same time, the Poisson's ratio in the direction $\langle 110 \rangle$ is abnormally positive in cyanides of alkali metals. Temperature (LiF, NaCN) and pressure (CuCl) dependences of Poisson's ratios have been researched.

Keywords: Poisson's ratio, auxetic, anisotropy, Grüneisen's parameter.

Введение. Критерий неаксиальной ауксетичности вдоль $\langle 110 \rangle$ кристаллографического направления

Начиная с последней четверти прошлого века и по настоящее время мы являемся свидетелями все возрастающего интереса к одному из основных физико-механических параметров твердого тела, введенного Дени Пуассоном 200 лет назад и названного в его честь. Устанавливаются критерии и обсуждаются механизмы межатомных взаимодействий, приводящие к отрицательным и аномально большим положительным значениям коэффициента Пуассона и в упруго анизотропных средах (кристаллах) [1]. Для кубических металлов, например, общей особенностью является отрицательный коэффициент Пуассона при их растяжении вдоль оси $\langle 110 \rangle$ ($\approx 70\%$) [2, 3].

В работе [1] предложена классификация монокристаллов по наличию отрицательного коэффициента Пуассона в кристаллографических направлениях $\langle 100 \rangle$ (аксиально-ауксетичные) и в несовпадающих с указанным направлениях (неаксиально-ауксетичные). Среди ГЦК и ОЦК фаз простых металлов аксиально-ауксетичные монокристаллы крайне редки, а для наличия неаксиально-ауксетичных свойств в [2] предложен критерий в виде комбинации постоянных податливостей s_{ij}

$$(S_{11} + S_{12} - 0,5S_{44} > 0) \quad (1)$$

В современной справочной, обзорной и оригинальной литературе сведения по упругим свойствам монокристаллов представлены в подавляющем большинстве через постоянные жесткости c_{ij} . С учетом этого критерий (1) можно трансформировать для кубических кристаллов с $c_{12} > 0$ к неравенству

$$\delta_{\langle 110 \rangle} = \frac{c_{11}c_{44} - 3\mathbf{B}c_s}{6\mathbf{B}c_{44}c_s} > 0, \quad (2)$$

$$\text{где } \mathbf{B} = 1/3(c_{11} + 2c_{12}), \quad c_s = 1/2(c_{11} - c_{12}), \quad c_{11} = \frac{s_{11} + s_{12}}{(s_{11} - s_{12})(s_{11} + 2s_{12})},$$

$$c_{12} = \frac{-s_{12}}{(s_{11} - s_{12})(s_{11} + 2s_{12})}, \quad c_{44} = 1/s_{44}.$$

1. Краткая общая характеристика разнотипных ионных кристаллов

Анизотропия упругих свойств типичных ионных кристаллов с решетками хлористого натрия (В1) и хлористого цезия (В2) – галогенидов щелочных металлов (щелочно-галоидных кристаллов, ЩГК) – при стандартных условиях и при внешних воздействиях (температура, давление, облучение и др.) исследована среди диэлектриков наиболее подробно [4, 5]. Упругую анизотропию кубических кристаллов обычно описывают с помощью фактора упругой анизотропии $A = 2c_{44}/(c_{11} - c_{12})$ (для упругоизотропного кристалла $A = 1$) и определяющую роль в характере изменения упругой анизотропии в ЩГК играют металлический ион и тип кристаллической решетки.

Постоянные жесткости второго порядка для монокристаллов представлены в табл. 1. При этом были использованы в подавляющем большинстве сведения по c_{ij} из справочника [4] и монографии [5]. Упругие свойства цианидов щелочных металлов изучались в ряде работ Хауссюля и др. [6-10]. Постоянные c_{11} , c_{12} и c_{44} монокристаллов галогенидов меди при стандартных условиях ультразвуковым методом на частоте 90 МГц измерены в [11], а их изменения в интервале давлений (0–15) ГПа определены в [12]. Для хлората натрия в табл. 1 наряду с динамическими (адиабатическими) значениями постоянных жесткости приведены три варианта статических (изотермических) значений этих постоянных, определенных методом кручения и изгиба Фохта [13, 14]. Необычность сведений по трем вариантам связана с отрицательным значением постоянной c_{12} , тогда как в динамических экспериментах при стандартных условиях $c_{12} > 0$.

Приведенные данные Фохта показывают, что он неоднократно на протяжении, по крайней мере, 35 лет, (1893 г., NaClO_3^* ; 1910 г., NaClO_3^{**} ; 1928 г., NaClO_3^{***}) возвращался к экспериментам по изучению упругих свойств монокристалла хлората натрия и убеждался, что для данного вещества $c_{12} < 0$. Недавно обнаружено [15], что и в динамических экспериментах c_{12} NaClO_3 становится отрицательной, но не при комнатной температуре, как у Фохта, а вблизи 260 и 525 К. Такое различие в знаке постоянной c_{12} монокристалла данного вещества в статических и динамических экспериментах не совсем понятно и подлежит дальнейшему изучению.

Постоянные c_{11} , c_{12} и c_{44} (табл. 1) были использованы нами для расчета фактора упругой анизотропии A , соотношения Коши Δ и критерия неаксиальной ауксетичности вдоль кристаллографического направления $\langle 110 \rangle$ $\delta_{\langle 110 \rangle}$ изучаемых кубических кристаллов. Установлено, что $A > 1$ в галогенидах лития и меди, а среди остальных соединений с $A < 1$ наибольшей упругой анизотропией обладает цианид натрия. В этом же кристалле соотношение Коши на порядок превышает значения данного параметра в других ионных соединениях. Представляется, что в таких «выбросах» значений A и Δ в NaCN существенную роль играет близость стандартных условий и точки структурного перехода $\text{NaCN I} \rightarrow \text{NaCN II}$ ($T_c = 284,7$ К). Критерий $\delta_{\langle 110 \rangle}$ оказался положительным только в LiF и галогенидах меди и, следовательно, для этих кристаллов следует ожидать отрицательных коэффициентов Пуассона в направлении $\langle 110 \rangle$ при стандартных условиях.

2. Расчетные соотношения

Коэффициенты Пуассона в особых кристаллографических направлениях $\langle 100 \rangle$, $\langle 110 \rangle$ и $\langle 111 \rangle$ кубических монокристаллов находили по известным соотношениям

$$\begin{aligned} \sigma_{\langle 100,001 \rangle} &= \frac{c_{12}}{c_{11} + c_{12}}, & \sigma_{\langle 110,001 \rangle} &= \frac{2c_{12}}{c_{11} + 3Bc_s/c_{44}}, \\ \sigma_{\langle 110,1\bar{1}0 \rangle} &= \frac{2Bc_s - c_{11}c_{44}}{3Bc_s + c_{11}c_{44}}, & \sigma_{\langle 111,111 \rangle} &= \frac{3B - 2c_{44}}{6B + 2c_{44}}. \end{aligned} \tag{3}$$

Для поиска средних значений коэффициента Пуассона σ (коэффициента Пуассона поликристаллов) использовали связь этого параметра с модулем объемной упругости (модулем всестороннего сжатия) B и модулем сдвига G

$$\sigma = \frac{3B - 2G}{2(3B + G)}. \tag{4}$$

При этом модуль сдвига находили как среднее арифметическое значение из трех приближений – Фохт-Ройс-Хилла (ФРХ) [4] $G_{\text{ФРХ}}$, Peresada [16] G_{Per} и Александрова [17] $G_{\text{Ал}}$.

Модуль Юнга E и скорости звука (скорость распространения продольных упругих волн в неограниченной среде v_L , скорость распространения продольных волн в стержне v_ℓ , скорость поперечных волн v_t , средняя скорость \bar{v} , среднеквадратичная скорость $\bar{v}_{\text{кв}}$) поликристаллов находили по формулам

$$E = \frac{9BG}{3B + G}, \quad v_L = \left(\frac{B + 4/3 G}{\rho} \right)^{1/2}, \quad v_\ell = \left(\frac{E}{\rho} \right)^{1/2}, \quad v_t = \left(\frac{G}{\rho} \right)^{1/2},$$

$$\bar{v} = \left[\frac{3}{(1/v_L^3 + 2/v_t^3)} \right]^{1/3}, \quad \bar{v}_{\text{кв}} = \left(\frac{v_L^2 + 2v_t^2}{3} \right)^{1/2}. \quad (5)$$

Меру ангармонизма межатомных колебаний и нелинейности сил межатомного взаимодействия – параметр Грюнайзена γ – оценивали по формуле [18]:

$$\gamma = \frac{3}{2} \cdot \left(\frac{3x^2 - 4}{x^2 + 2} \right), \quad x = \frac{v_L}{v_t}. \quad (6)$$

3. Результаты и их обсуждение

Модули объемной упругости, четыре коэффициента Пуассона в трех особых кристаллографических направлениях и изотропные коэффициенты монокристаллов исследуемых ионных соединений представлены в табл. 2. Для всех групп диэлектриков с постоянным катионом и переменным анионом модуль B закономерно уменьшается по ряду $F \rightarrow Cl \rightarrow Br \rightarrow I$. Отметим также по этому параметру более чем трехкратное уменьшение

Таблица 1

Плотность, постоянные жесткости, фактор упругой анизотропии, соотношение Коши и критерий неаксиальной ауксетичности кубических ионных монокристаллов

Вещество	Тип решетки	$\rho, 10^3$ кг/м ³	c_{11}	c_{12}	c_{44}	A	Δ	$\delta_{\langle 110 \rangle}$ нПа ⁻¹
			ГПа					
LiF	NaCl (B1)	2,601	106,77	39,38	63,33	1,880	0,622	0,653
LiCl	— —	2,075	49,40	22,60	24,90	1,858	0,908	-0,575
LiBr	— —	3,470	39,40	18,70	17,30	1,672	1,081	-4,089
LiI	— —	4,061	28,50	14,00	13,50	1,862	1,037	-2,206
NaF	— —	2,804	97,10	24,30	28,00	0,769	0,868	-8,694
NaCl	— —	2,163	48,34	12,98	12,76	0,722	1,017	-20,77
NaBr	— —	3,206	39,65	11,29	9,95	0,702	1,135	-27,76
NaI	— —	3,671	30,35	9,00	7,20	0,674	1,250	-40,01
KF	— —	2,526	65,80	14,90	12,80	0,503	1,164	-25,53
KCl	— —	1,984	39,80	6,20	6,25	0,372	0,992	-57,28
KBr	— —	2,750	34,50	5,40	5,08	0,349	1,063	-72,22
KI	— —	3,130	27,55	4,70	3,80	0,333	1,237	-98,90
RbF	— —	2,880	55,20	14,00	9,25	0,449	1,514	-37,94
RbCl	— —	2,798	36,30	6,20	4,65	0,309	1,333	-82,74
RbBr	— —	3,351	31,00	4,90	3,80	0,291	1,290	-102,5
RbI	— —	3,553	25,60	3,60	2,80	0,255	1,286	-143,1
CsF	— —	4,627	44,06	13,08	7,03	0,454	1,861	-50,85
AgCl	— —	5,560	60,10	36,20	6,30	0,527	5,746	-60,37
AgBr	— —	6,473	56,30	33,00	7,20	0,618	4,583	-49,67
NaCN	— —	1,599	25,34	14,44	0,330	0,061	43,76	-1472
KCN	— —	1,553	19,16	11,97	1,405	0,391	8,520	-294,0
RbCN	— —	2,330	17,39	10,58	1,596	0,469	6,629	-247,0
CsCl	CsCl (B2)	3,99	36,40	9,20	8,00	0,588	1,150	-380,6
CsBr	— —	4,45	31,00	8,40	7,50	0,664	1,120	-379,5
CsI	— —	4,53	24,50	7,10	6,20	0,713	1,145	-442,3
CsCN	— —	3,410	18,83	10,58	3,000	0,727	2,013	-1096
TlCl	— —	7,00	40,10	15,30	7,60	0,613	2,022	-428,9

TlBr	— —	7,56	38,50	14,90	7,37	0,625	1,059	-439,3
NH ₄ Cl	— —	1,526	39,00	7,20	6,80	0,428	1,113	-505,4
NH ₄ Br	— —	2,436	29,6	5,90	5,30	0,447	1,783	-641,5
NH ₄ I	— —	2,514	24,48	4,28	2,40	0,237	1,150	-1716
CuCl	ZnS (B3)	3,530	45,40	36,30	13,60	2,990	2,669	5,56
CuBr	— —	4,718	45,80	35,40	13,90	2,673	2,547	1,83
CuI	— —	5,650	45,10	30,77	18,20	2,540	1,691	2,07
NaClO ₃	NaClO ₃	2,490	49,38	14,35	11,76	0,671	1,220	-24,45
NaBrO ₃	— —	3,339	55,75	17,44	15,11	0,789	1,154	-17,02
NaClO ₃ *	— —	2,490	63,30	-21,40	12,18	0,288	-1,757	
NaClO ₃ **	— —	2,490	65,04	-20,99	11,97	0,278	-1,754	
NaClO ₃ ***	— —	2,490	66,30	-21,40	12,20	0,278	-1,754	

изотермического значения В для NaClO₃ (со «звездочками») по сравнению с адиабатическим для кристалла хлората натрия.

4. Результаты и их обсуждение

Анизотропные коэффициенты Пуассона, как и ожидалось по критерию $\delta_{<110>}$, оказались отрицательными для направления $<110>$ в кристаллах LiF, CuCl, CuBr и CuI. Минимальные и максимальные величины коэффициента Пуассона для данного направления монокристаллов не зависят от типа решетки, а определяются фактором упругой анизотропии: в галогенидах лития и меди ($A > 1$) $\sigma_{(110,1\bar{1}0)}$ минимальны, $\sigma_{(110,001)}$ максимальны; во всех других галогенидах, цианидах и галогенатах щелочных металлов, равно как и в галогенидах серебра, таллия и аммония (для всех $A < 1$), ситуация наоборот – $\sigma_{(110,001)}$ минимальны, $\sigma_{(110,1\bar{1}0)}$ максимальны. Абсолютно большие положительные значения коэффициента Пуассона отмечаются в цианиде натрия ($\sigma_{(110,1\bar{1}0)} = 0,945$) и хлориде меди ($\sigma_{(110,001)} = 0,856$). Три анизотропных изотермических коэффициента Пуассона NaClO₃ (по данным Фохта для c_{ij}) оказались отрицательными, наиболее отрицательным $\sigma_{<100>}$.

Таблица 2

Модули объемной упругости и коэффициенты Пуассона кубических монокристаллов

Вещество	В	$\sigma_{<100>}$	$\sigma_{<110,001>}$	$\sigma_{(110,1\bar{1}0)}$	$\sigma_{<111>}$	σ
	ГПа					
LiF	61,78	0,270	0,383	-0,039	0,118	0,185
LiCl	31,50	0,314	0,450	0,015	0,187	0,244
LiBr	25,57	0,322	0,438	0,077	0,224	0,267
LiI	18,81	0,329	0,476	0,031	0,211	0,264
NaF	48,52	0,200	0,170	0,322	0,258	0,236
NaCl	24,74	0,212	0,172	0,361	0,280	0,254
NaBr	20,72	0,222	0,176	0,382	0,293	0,266
NaI	16,10	0,229	0,176	0,405	0,306	0,277
KF	31,83	0,185	0,116	0,486	0,323	0,275
KCl	17,38	0,135	0,069	0,558	0,340	0,273
KBr	15,08	0,135	0,066	0,580	0,349	0,280
KI	12,30	0,146	0,068	0,603	0,360	0,292
RbF	27,71	0,202	0,116	0,541	0,350	0,300
RbCl	16,22	0,146	0,064	0,626	0,369	0,300
RbBr	13,59	0,137	0,057	0,638	0,372	0,300
RbI	10,92	0,123	0,047	0,668	0,382	0,305
CsF	23,38	0,229	0,132	0,557	0,363	0,318
AgCl	44,12	0,376	0,232	0,614	0,432	0,413
AgBr	40,73	0,370	0,260	0,557	0,417	0,400
NaCN	18,06	0,363	0,031	0,945	0,491	0,468
KCN	14,35	0,385	0,185	0,704	0,453	0,432

RbCN	12,84	0,378	0,212	0,651	0,440	0,420
CsCl	18,25	0,202	0,142	0,438	0,309	0,270
CsBr	15,92	0,213	0,163	0,398	0,297	0,266
CsI	12,89	0,225	0,180	0,378	0,293	0,267
CsCN	13,32	0,360	0,287	0,490	0,395	0,382
TiCl	23,54	0,276	0,197	0,484	0,354	0,326
TiBr	22,74	0,279	0,201	0,479	0,354	0,327
NH ₄ Cl	17,78	0,156	0,088	0,524	0,331	0,272
NH ₄ Br	13,79	0,166	0,097	0,515	0,330	0,274
NH ₄ I	11,00	0,149	0,052	0,701	0,398	0,326
CuCl	39,29	0,444	0,856	-0,070	0,345	0,395
CuBr	38,83	0,436	0,792	-0,024	0,340	0,388
CuI	35,51	0,406	0,707	-0,036	0,281	0,342
NaClO ₃	26,00	0,225	0,173	0,404	0,304	0,275
NaBrO ₃	30,18	0,238	0,204	0,346	0,286	0,267
NaClO ₃ *	6,83	-0,511	-0,318	0,059	-0,059	-0,242
NaClO ₃ **	7,68	-0,477	-0,284	0,121	-0,013	-0,197
NaClO ₃ ***	7,83	-0,476	-0,284	0,121	-0,013	-0,197

Все изотропные коэффициенты Пуассона положительны при стандартных условиях, максимальный из них у NaCN (0,458), минимальный у LiF (0,153) и только изотермические значения σ из результатов по c_{ij} Фохта для NaClO₃ отрицательны (в среднем $\sigma = -0,143$).

Скорости звука, представленные в табл. 3, образуют «правильное» неравенство $v_L > v_t > v_l$ для поликристаллов всех веществ, кроме двух галогенидов лития – LiF, LiCl, в которых несколько неожиданно оказались $v_L < v_t$. Средняя скорость звука \bar{v} всегда меньше среднеквадратичной $\bar{v}_{\text{кв}}$, но наоборот может быть в NaClO₃, если использовать данные по изотермической упругости Фохта. Отношение модуля объемной упругости к модулю сдвига, мера хрупкости/пластичности кристаллов, указывает, что большинство диэлектриков группируются в пограничной по этим свойствам зоне ($B/G \approx 1,7$) и лишь галогениды серебра и цианиды щелочных металлов явно пластичные кристаллы, а LiF скорее хрупкий. Галогенаты натрия при динамическом деформировании по параметру B/G находятся там же, где и галогениды натрия, однако при статическом нагружении (результаты Фохта) они проявляют явные хрупкие предпочтения.

Таблица 3

Скорости звука, отношение модулей и параметр Грюнайзена поликристаллов диэлектриков

Вещество	v_L	v_t	v_l	\bar{v}	$\bar{v}_{\text{кв}}$	B/G	γ
	м/с						
LiF	6998	7379	4349	4936	5379	1,256	1,232
LiCl	5260	5338	3061	3475	3933	1,620	1,472
LiBr	3575	3494	2015	2289	2640	1,815	1,586
LiI	2844	2837	1610	1829	2103	1,786	1,571
NaF	5665	5013	3330	37801	4253	1,560	1,435
NaCl	4516	3886	2592	2943	3358	1,702	1,521
NaBr	3351	2833	1891	2148	2475	1,806	1,582
NaI	2729	2263	1515	1721	2003	1,910	1,640
KF	4638	3662	2585	2936	3410	1,886	1,626
KCl	3876	2906	2167	2461	2853	1,865	1,615
KBr	3042	2232	1682	1911	2230	1,938	1,654
KI	2542	1818	1378	1566	1849	2,071	1,724
RbF	3942	2945	2107	2393	2853	2,168	1,773
RbCl	3061	2133	1637	1860	2216	2,163	1,771
RbBr	2560	1764	1369	1556	1853	2,164	1,771
RbI	2217	1476	1176	1337	1600	2,224	1,800
CsF	2800	2035	1446	1643	2002	2,418	1,891
AgCl	3145	1801	1211	1376	2068	5,407	2,785

AgBr	2845	1775	1162	1321	1897	4,660	2,624
NaCN	3505	783	863	981	2143	15,176	3,689
KCN	3318	1621	1152	1309	2134	6,966	3,043
RbCN	2598	1405	965	1097	1694	5,917	2,878
CsCl	2807	2291	1575	1790	2069	1,843	1,602
CsBr	2495	2091	1409	1601	1844	1,801	1,579
CsI	2221	1881	1252	1423	1640	1,815	1,586
CsCN	2289	1567	1000	1137	1553	3,906	2,43
TiCl	2264	1715	1150	1307	1609	2,545	1,947
TiBr	2140	1625	1086	1234	1521	2,552	1,951
NH ₄ Cl	4474	3444	2506	2846	3295	1,856	1,609
NH ₄ Br	3110	2406	1735	1971	2287	1,881	1,623
NH ₄ I	2584	1634	1314	1493	1838	2,535	1,944
CuCl	3804	3219	1582	1797	2548	4,445	2,573
CuBr	3301	2810	1414	1607	2228	4,118	2,487
CuI	3042	2873	1492	1695	2137	2,823	2,064
NaClO ₃	4222	3509	2354	2673	3104	1,884	1,625
NaBrO ₃	3959	3411	2231	2534	2923	1,816	1,587
NaClO ₃ *	3672	3034	2838	3223	3141	0,340	0,418
NaClO ₃ **	3713	3081	2833	3217	3154	0,384	0,470
NaClO ₃ ***	3748	3110	2860	3247	3184	0,384	0,466

Параметр Грюнайзена γ по своим значениям повторяет характер изменения отношения модулей V/G среди исследованной группы веществ: он максимален в NaCN (3,689) и минимален в LiF (1,232). Резкое снижение величины γ в NaClO₃ по результатам экспериментов Фохта хотя и интересно с точки зрения взаимосвязи ауксетичности и ангармонизма межатомных колебаний ($\sigma \rightarrow -1, \gamma \rightarrow 0$), но в настоящее время еще не имеет четкого обоснования.

Наличие отрицательных коэффициентов Пуассона в одном из кристаллографических направлений при стандартных условиях в LiF, CuCl, CuBr и CuI, а также максимально положительное его значение в NaCN, естественно, побуждает расширить параметры состояния для указанных объектов исследования и выяснить поведение анизотропных и изотропных коэффициентов Пуассона при этом. В связи с вышеизложенным мы рассмотрели температурные изменения коэффициентов Пуассона в кристаллах LiF, NaCN I (рис. 1, 2) и зависимость от давления $\sigma_{\langle hkl \rangle}$, σ в кристалле CuCl (рис. 3).

Широкий интервал температур для LiF (рис. 1) охватывал всю шкалу его существования в твердом состоянии условно от 0 К (экстраполяция от 4,2 К) до температуры плавления $T_{пл} = 1143$ К (экстраполяция от 1023 К). Характер изменения с температурой всех пяти коэффициентов Пуассона в этом кристалле примерно одинаков – плавное слегка нелинейное вначале увеличение сменяется уменьшением с ростом температуры, скорость которого возрастает в области предплавления. Значения трех коэффициентов Пуассона – $\sigma_{\langle 110, \bar{1}10 \rangle}$, $\sigma_{\langle 111 \rangle}$, σ – при повышении температуры последовательно переходят из положительной области в отрицательную соответственно при температурах 260 К, 800 и 1065 К. Таким образом, кристалл LiF в состоянии предплавления становится аксиальным ауксетиком.

Коэффициенты Пуассона высокотемпературной кубической фазы кристалла цианида натрия NaCN I в зависимости от температуры линейны (рис. 2, атмосферное давление). В точке перехода T_c в частично упорядоченную ромбическую фазу NaCN II изотропный коэффициент Пуассона приближается к предельному положительному значению и при дальнейшем понижении температуры на зависимости $\sigma(T)$ очевиден излом. Все коэффициенты Пуассона кубической фазы кристалла NaCN I положительны в исследованном интервале температур и ожидаются таковыми вплоть до плавления ($T_{пл} = 835$ К). Нулевого значения может достичь лишь коэффициент Пуассона $\sigma_{\langle 100, 001 \rangle}$ в фазе NaCN II вблизи температуры 250 К (экстраполяция от T_c).

Весьма своеобразным оказался график барических зависимостей коэффициентов Пуассона кристалла хлористой меди (рис. 3, комнатная температура). Прежде всего отметим, что все коэффициенты Пуассона в точке структурного перехода P_c $V3 \rightarrow V1$ испытывают скачки, что характерно для фазовых переходов 1-го рода.

Анизотропные коэффициенты Пуассона $\sigma_{\langle 100 \rangle}$, $\sigma_{\langle 111 \rangle}$ и изотропный σ в зависимости от давления линейны в обеих фазах CuCl. Изотропный коэффициент Пуассона при критическом давлении P_c в фазе В3 CuCl близок к предельному положительному значению.

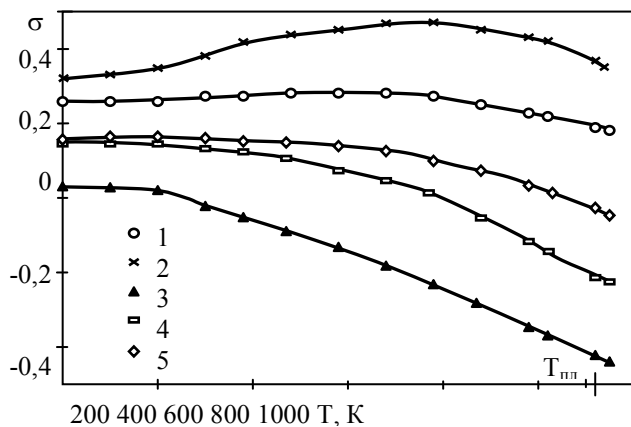


Рис. 1. Температурные изменения коэффициентов Пуассона кристалла LiF: 1 – $\sigma_{\langle 100 \rangle}$, 2 – $\sigma_{\langle 100,001 \rangle}$, 3 – $\sigma_{\langle 110,1\bar{1}0 \rangle}$, 4 – $\sigma_{\langle 111 \rangle}$, 5 – σ (поликристалл)

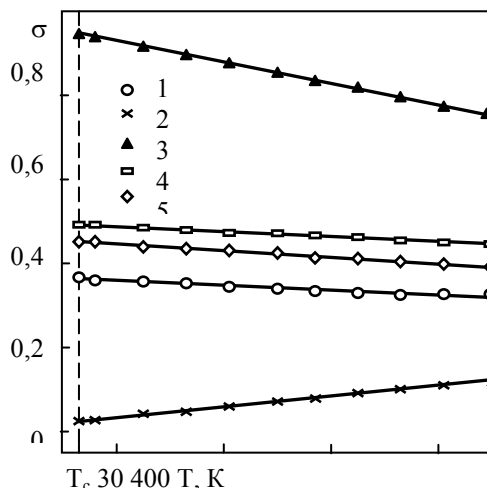


Рис. 2. Температурные изменения коэффициентов Пуассона кристалла NaCN I 1 – $\sigma_{\langle 100 \rangle}$, 2 – $\sigma_{\langle 110,001 \rangle}$, 3 – $\sigma_{\langle 110,1\bar{1}0 \rangle}$, 4 – $\sigma_{\langle 111 \rangle}$, 5 – σ (поликристалл)

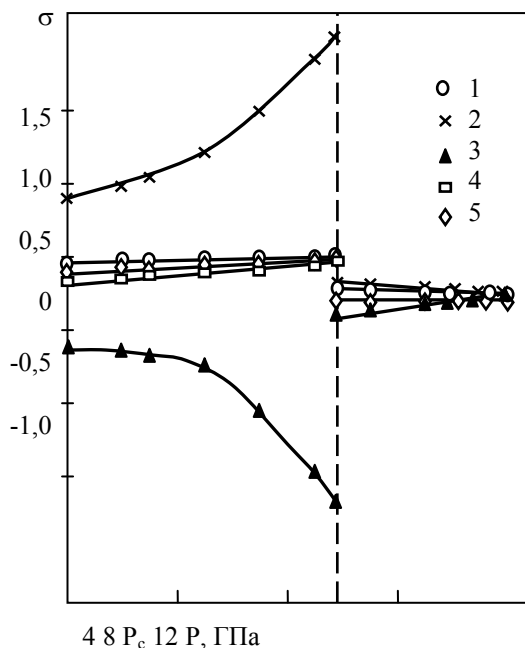


Рис. 3. Изменения коэффициентов Пуассона кристалла CuCl в фазах В3 → В1 под давлением 1 – $\sigma_{\langle 100 \rangle}$, 2 – $\sigma_{\langle 110,001 \rangle}$, 3 – $\sigma_{\langle 110,1\bar{1}0 \rangle}$, 4 – $\sigma_{\langle 111 \rangle}$, 5 – σ (поликристалл)

Существенную зависимость в фазе условно низкого давления при $P < P_c$ испытывают только коэффициенты Пуассона при деформировании кристалла CuCl вдоль гранной диагонали $\langle 110 \rangle$. При этом поперечные деформации по отношению к данному направлению противоположны по знаку и почти симметричны. В фазе высокого давления ($P > P_c$) CuCl (В1) линейные изменения коэффициен-

тов Пуассона с ростом давления таковы, что их значения сближаются и, следовательно, вблизи $P = 15$ ГПа кристалл хлорида меди становится упруго изотропным (по крайней мере, почти изотропным).

Заключение

Исследованы (комнатная температура, атмосферное давление) анизотропные $\sigma_{\langle hkl \rangle}$ и изотропные σ коэффициенты Пуассона 36 ионных, ионно-молекулярных и ионно-ковалентных кубических кристаллов с типами решеток В1 (NaCl), В2 (CsCl), В3 (ZnS, сфалерит) и NaClO_3 . Установлено, что в кристаллографическом направлении $\langle 110 \rangle$ два коэффициента Пуассона принимают минимальные или максимальные значения в зависимости от отклонения фактора упругой анизотропии по отношению к единице ($A > 1$ или $A < 1$). Относительно высокие положительные значения коэффициентов Пуассона наблюдаются в кристаллах с существенно нецентральным характером взаимодействия между ионами (цианиды щелочных металлов, галогениды серебра и меди). Критерий неаксиальной ауксетичности $\delta_{\langle 110 \rangle} > 0$ при стандартных условиях положителен в кристаллах LiF, CuCl, CuBr, CuI и для них один из коэффициентов Пуассона в кристаллографическом направлении $\langle 110 \rangle$ отрицательный. Четыре из пяти изотермических (статических) коэффициентов Пуассона кристалла NaClO_3 (из данных c_{ij} Фохта) отрицательные, тогда как все адиабатические (динамические) коэффициенты Пуассона этого кристалла положительные.

В интервале $0 - T_{\text{пл}}$ (1143 К) характер температурной зависимости коэффициентов Пуассона кристалла LiF одинаков – начальный рост в режиме повышения температуры с последующим плавным переходом к уменьшению. При этом три коэффициента Пуассона – $\sigma_{\langle 110, 1\bar{1}0 \rangle}$, $\sigma_{\langle 111 \rangle}$ и σ – меняют свои положительные значения на отрицательные соответственно при температурах 260 К, 800 и 1065 К. Таким образом, за 78° до плавления кристалл LiF становится аксиальным ауксетиком.

В ориентационно разупорядоченной по анионам CN^- фазе кристалла NaCN I коэффициенты Пуассона в интервале T_c (284,7–475 К) линейны и положительны. При этом $\sigma_{\langle 110, 001 \rangle}$ при повышении температуры растет, остальные коэффициенты Пуассона уменьшаются. В критической точке T_c сегнетоупругого перехода NaCN I \rightarrow NaCN II коэффициент Пуассона изотропного цианида натрия близок к предельному положительному значению ($\sigma = 0,454$). При $T < T_c$ ожидается $\sigma_{\langle 110, 001 \rangle} \rightarrow 0$ вблизи $T \approx 250$ К, что близко к параметру $T_0 = 255,4$ К, описывающему смягчение постоянной жесткости $c_{44}(T)$ ($c_{44} \rightarrow 0$) [6] и сегнетоупругий переход [19].

Зависимости коэффициентов Пуассона от давления кристалла CuCl существенно разные в фазе В3 ($P < P_c$) и в фазе В1 ($P > P_c$). С повышением давления в интервале $0 - P_c$ (9,75 ГПа) $\sigma_{\langle 110, 001 \rangle}$ нелинейно увеличивается (116%), а $\sigma_{\langle 110, 1\bar{1}0 \rangle}$ нелинейно уменьшается (700%). Коэффициент Пуассона изотропного CuCl при P_c достигает максимального положительного значения ($\sigma = 0,485$), близкого к предельному. При переходе В3 \rightarrow В1 все коэффициенты Пуассона изменяются скачком. В фазе В1 коэффициенты Пуассона линейно сближаются и вблизи давления $P = 15$ ГПа кристалл CuCl почти упруго изотропен.

Отношение упругих модулей V/G , однозначно определяющее коэффициент Пуассона σ , в ионных кристаллах коррелирует с параметром Грюнайзена γ , мерой ангармонизма межатомных колебаний и нелинейности сил межатомных взаимодействий.

Литература

1. Материалы с отрицательным коэффициентом Пуассона / Д.А. Конек и др. // Механика композитных материалов и конструкций. – 2004. – Т.10. – №1. – С. 35–69.
2. Анизотропия коэффициента Пуассона монокристаллов никелевого сплава / И.Л. Светлов и др. // Докл. АН СССР. – 1988. – Т.2. – №6. – С. 1372–1375.
3. Negative Poisson's ratio as a common feature of cubic metals / R.H. Baughman and old. // Nature. – 1998. – V.392. – №6674. – P. 362–365.
4. Францевич И.Н., Воронов Ф.Ф., Бакута С.А. Упругие постоянные и модули упругости металлов и неметаллов. Справочник. – Киев: Наукова думка, 1982. – 286 с.
5. Упругие и акустические свойства ионных, керамических диэлектриков и высокотемпературных сверхпроводников / В.Н. Беломестных и др. – Томск: STT, 2001. – 226 с.

6. Haussühl S., Eckstein J., Recker K., Wallrafen F. Cubic sodium cyanide, another crystal with KCN-type anomalous thermoelastic behaviour // *Acta Cryst.* – 1977. – V. A33. – №5. – P. 847–849.
7. Satija R.K., Wang C.H. Brillouin scattering of a sodium cyanide crystals in its disordered phase // *J. Chem. Phys.* – 1977. – V.66. – №5. – P. 2221–2222.
8. Haussühl S. Anomalous thermoelastic behaviour of cubic potassium cyanide // *Solid State Communic.* – 1973. – V.13, №2. – P. 147–151.
9. Loidl A., Haussühl S., Kjems J.K. Elastic properties CsCN // *Z. Phys.* – 1983. – V.B50, №3. – P. 187-192.
10. Gaur N.K., Singh P., Rini E.G., Galgale J., Singh R.K. Phonon dispersion curves of CsCN // *Pramana J. Phys.* – 2004. – V.63, №2. – P. 419–423.
11. Hanson R.C., Hallberg J.R., Schwab C. Elastic and piezoelectric constants of the cuprous halides // *Appl. Phys. Lett.* – 1972. – V.21, №10. – P. 490–492.
12. Singh R.K., Gupta D.C. Phase transition and high–pressure elastic behaviour of copper halides // *Phys. Rev. B.* – 1989. – V.40. – №16. – P. 11278–11283.
13. Voigt W. Bestimmung der Elasticitätsconstanten für das chloresaurе Natron // *Annalen der Physik und Chemie.* – 1893. – V. 49. – S. 719-723.
14. Voigt W. *Lehrbuch der Kristallphysik.* Leipzig: Verl. von B. G.Teubner. – 1910. – 964 s.; Leipzig und Berlin: Verl. und druck von B.G. Teubner. – 1928. – 978 s.
15. Belomestnykh V., Soboleva E. Auxetic number two: pros and cons // V Intern. conf. on physics of disordered systems PDS 10, Gdansk Sobieszewo, Poland. – Abstract book: Task publishing, 2010. – P. 181.
16. Peresada G.L. On the calculation of elastic moduli of polycrystals systems from single crystal data // *Phys. Status Solidi.* – 1971. – V.A4. – P. K23-K27.
17. Александров К.С. К вычислению упругих констант квазиизотропных поликристаллических материалов // Докл. АН СССР. – 1967. – Т.176. – №2. – С. 295–297.
18. Беломестных В.Н. Акустический параметр Грюнайзена твердых тел // Письма в ЖТФ. – 2004. – Т.30. – №3. – С. 14–19.
19. Sahu D., Mahanti S.D. Theory of elastic and phonon softening in ionic molecular solids. Application to alkali cyanides // *Phys. Rev. B.* – 1982. – V.26. – №6. – P. 2981–3000.

Беломестных Владимир Николаевич, доктор физико-математических наук, профессор, кафедра естественно-научного образования, Юргинский технологический институт (филиал) Томского политехнического университета, (3822)750651, e-mail:bvnilat@yandex.ru

Соболева Эльвира Гомеровна, кандидат физико-математических наук, доцент, кафедра естественно-научного образования, Юргинский технологический институт (филиал) Томского политехнического университета, (38451)64432, e-mail:sobolevaeno@mail.ru

Belomestnykh Vladimir Nikolaevich, doctor of physical and mathematical sciences, professor, Department of Science Education, Yurga Technological Institute (branch) of Tomsk Polytechnic University, e-mail:bvnilat@yandex.ru

Soboleva Elvira Gomerovna, candidate of physical and mathematical sciences, associate professor, Department of Science Education, Yurga Technological Institute (branch) of Tomsk Polytechnic University, e-mail:sobolevaeno@mail.ru

УДК 539.21

© В.Н. Беломестных, Е.П. Теслева

АКУСТИЧЕСКИЕ, УПРУГИЕ И АНГАРМОНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ С ПРОМЕЖУТОЧНОЙ ВАЛЕНТНОСТЬЮ $\text{Sm}_{1-x}\text{La}_x\text{S}$

Исследуются анизотропные и изотропные акустические (скорости звука), упругие (модули упругости, коэффициенты Пуассона) и ангармонические (параметры Грюнайзена) свойства монокристаллов сплавов $\text{Sm}_{1-x}\text{La}_x\text{S}$ ($0 \leq x \leq 0,35$). Обсуждается аномальное поведение перечисленных характеристик при изоструктурных электронных фазовых переходах в изучаемых смешанных системах в состоянии с промежуточной валентностью.

Ключевые слова: *твердые растворы, упругие постоянные, модули упругости, коэффициенты Пуассона, параметры Грюнайзена.*

V.N. Belomestnykh, E.P. Tesleva

ACOUSTIC, ELASTIC AND ANHARMONIC PROPERTIES OF SOLID SOLUTIONS WITH INTERMEDIATE VALENCE $\text{Sm}_{1-x}\text{La}_x\text{S}$

Anisotropic and isotropic acoustic (sound velocities), elastic (elastic moduli, Poisson's ratios) and anharmonic (Grüneisen's parameter) properties of monocrystals alloys $\text{Sm}_{1-x}\text{La}_x\text{S}$ ($0 \leq x \leq 0,35$) are researched. Abnormal behavior of

the named above properties at isostructural electronic phase transitions in the studied mixed systems with intermediate valence state is discussed.

Keywords: *solid solutions, elastic constants, elastic moduli, Poisson's ratios, Grüneisen's parameters.*

Редкоземельные полупроводники демонстрируют ряд необычных свойств, связанных, главным образом, с состоянием промежуточной валентности. Нестабильность и колебания валентности в этих соединениях – предмет интенсивного экспериментального и теоретического исследования [1-3]. Почти одновременно с этими системами начал формироваться и в настоящее время интенсивно развивается еще один новый класс материалов, получивший наименование ауксетики [4, 5]. Ауксетики обладают необычными механическими свойствами, обязанными, в первую очередь, отрицательному коэффициенту Пуассона. Примечательным фактом является то обстоятельство, что в некоторых составах твердых растворов SmS с моносulfидами редкоземельных элементов состояния с промежуточной валентностью одновременно характеризуются и отрицательными коэффициентами Пуассона. Наиболее выражена эта взаимосвязь при изоструктурных электронных фазовых переходах, когда проявляется аномально высокая сжимаемость [6]. Рост сжимаемости при фазовых переходах аналогичен уменьшению объемного модуля B . При этом возможны случаи, когда B становится меньше $2/3 G$ (G модуль сдвига) – материал превращается в ауксетик.

Ранее нами были изучены свойства соединений с промежуточной валентностью на примере смешанных кристаллов системы $Sm_{1-x}Y_xS$ [7, 8] и $Sm_xTm_{1-x}S$ [9]. В работе анализируются аналогичные свойства монокристаллов твердых растворов $Sm_xLa_{1-x}S$ при стандартных условиях (атмосферное давление, $T=300$ К).

Исходные экспериментальные данные и расчетные соотношения

Полученные в работе [10] для кубических кристаллов $Sm_xLa_{1-x}S$ экспериментальные значения постоянной решетки (a), плотности (ρ), постоянных жесткости (c_{11}, c_{12}, c_{44}), модуля объемной упругости (B) приведены в табл. 1. Здесь же помещены определенные нами на основе c_{ij} фактор упругой анизотропии A и соотношение Коши Δ . Основной особенностью представленных упругих свойств является отрицательное значение недиагональной компоненты c_{12} тензора упругости трех исследованных составов системы SmS–LaS. Этот факт однозначно указывает, что в таких кубических растворах хотя бы в одном кристаллографическом направлении анизотропный коэффициент Пуассона должен быть отрицательным и, следовательно, кристаллы данных составов являются аксиально-ауксетичными [4]. Анизотропия упругости A системы SmS–LaS резко увеличивается при начальных концентрациях примеси лантана ($0 \leq x \leq 0,10$), а затем столь же стремительно уменьшается и уже при $x \approx 0,35$ кристалл близок к упруго изотропному состоянию ($A \rightarrow 1$). Соотношение Коши Δ , также как и фактор упругой анизотропии A , во-первых, имеет большие отклонения от единицы ($\Delta=1$ – критерий центральности сил межионного взаимодействия), а, во-вторых, принимает даже отрицательные значения для некоторых составов. Физическая сущность последнего факта не совсем понятна. В имеющейся литературе данное обстоятельство никак не объясняется и пока можно только констатировать, что отрицательное значение соотношения Коши присуще аксиально-ауксетичным кристаллам.

Таблица 1

Плотность, упругие свойства, фактор упругой анизотропии и соотношение Коши кубических монокристаллов $Sm_{1-x}La_xS$ при стандартных условиях

	$\rho, 10^3$ кг/м ³	c_{11}	c_{12}	c_{44}	B	A	Δ
		ГПа					
SmS	5,97	5,690	127,00	12,0	26,9	0,468	0,446
Sm _{0,90} La _{0,10} S	5,761	128	-17	24	32	0,193	-0,708
Sm _{0,75} La _{0,25} S	5,911	91	-26	28	14	0,477	-0,928
Sm _{0,65} La _{0,35} S	5,908	62	-16	36	10	0,923	-0,444

Постоянные жесткости c_{11}, c_{12} и c_{44} кубических кристаллов твердых растворов использовались для расчета постоянных податливости s_{11}, s_{12}, s_{44} , концентрационной зависимости упругих модулей (модуля Юнга $E_{\langle hkl \rangle}$, модуля сдвига $G_{\langle hkl \rangle}$) и коэффициента Пуассона $\sigma_{\langle hkl \rangle}$ в разных кристаллографиче-

ских направлениях. Кроме этого, были определены упругие характеристики изотропных твердых растворов (модули упругости B , E , G , коэффициент Пуассона σ), для нахождения которых использовали приближения Фохт-Ройс-Хилла (ФРХ) [11], Пересада [12] и Александрова [13]. Формулы для расчета коэффициента Пуассона $\sigma_{\langle hkl \rangle}$ приведены в [9].

Постоянные податливости связаны с постоянными жесткости кубических кристаллов следующими формулами:

$$s_{11} = \frac{c_{11} + c_{12}}{(c_{11} - c_{12})(c_{11} + 2c_{12})}, s_{12} = \frac{c_{12}}{(c_{11} - c_{12})(c_{11} + 2c_{12})}, s_{44} = \frac{1}{c_{44}}. \quad (1)$$

Модули упругости в разных кристаллографических направлениях определялись по соотношениям:

$$\frac{1}{E_{(100)}} = s_{11}, \frac{1}{G_{(100)}} = s_{44}, \frac{1}{E_{(110)}} = \frac{1}{2}(s_{11} + s_{12} + 0,5 s_{44}), \frac{1}{G_{(110)}} = s_{11} - s_{12} + 0,5 s_{44},$$

$$\frac{1}{E_{(111)}} = s_{11} - 2/3(s_{11} - s_{12} + 0,5 s_{44}), \frac{1}{G_{(111)}} = s_{44} - 4/3(s_{11} - s_{12} + 0,5 s_{44}) \quad (2)$$

Приближение Фохт-Ройс-Хилла (кубическая сингония)

$$B_{\text{ФРХ}} = \frac{B_{\Phi} + B_P}{2}, B_{\Phi} = 1/3(c_{11} + 2c_{12}), 1/B_P = 3(s_{11} + 2s_{12}),$$

$$G_{\text{ФРХ}} = \frac{G_{\Phi} + G_P}{2}, G_{\Phi} = 1/5(c_{11} - c_{12} + 3c_{44}),$$

$$1/G_P = 1/5 [4(s_{11} - s_{12}) + 3s_{44}],$$

$$E_{\text{ФРХ}} = \frac{E_{\Phi} + E_P}{2}, E_{\Phi} = \frac{(c_{11} - c_{12} + 3c_{44})(c_{11} + 2c_{12})}{2c_{11} + 3c_{12} + c_{44}},$$

$$E_P = \frac{5c_{44}(c_{11} - c_{12})(c_{11} + 2c_{12})}{c_{44}(3c_{11} + c_{12}) + (c_{11} - c_{12})(c_{11} + 2c_{12})}. \quad (3)$$

Приближения Пересада и Александрова (кубическая сингония)

$$G = \frac{G_{\text{ФРХ}} + G_{\text{Пер}} + G_{\text{Ал}}}{3}, G_{\text{Пер}}^5 = 1/4 c_{44}^3 (c_{11} - c_{12})^2,$$

$$G_{\text{Ал}}^3 + 1/8(9B_{\Phi} + 4C')G_{\text{Ал}}^2 - 3/8(9B_{\Phi} + 4C')c_{44}G_{\text{Ал}} - 3/4B_{\Phi}C'c_{44} = 0 \quad (4)$$

где $C' = 1/2(C_{11} - C_{12})$

Скорости распространения продольных в изотропной неограниченной среде v_L и поперечных v_t упругих волн находили из модулей объемной упругости B и сдвига G по известным соотношениям теории упругости и физической акустики [11]:

$$v_L^2 \rho = B + 4/3G, v_t^2 \rho = G, \quad (5)$$

где ρ – плотность вещества. Среднюю \bar{v} и среднеквадратичную $\bar{v}_{\text{кв}}$ скорости звука вычисляли по определению

$$\bar{v}^3 = \frac{3}{1/v_L^3 + 2/v_t^3}, \bar{v}_{\text{кв}}^2 = \frac{v_L^2 + 2v_t^2}{3}. \quad (6)$$

Среднюю скорость звука использовали для расчета характеристической температуры Дебая Θ_D как функции концентрации примесей в исследуемых твердых растворах [11]:

$$\Theta_D = \frac{h}{k} \left(\frac{3sN\rho}{4\pi M} \right)^{1/3} \bar{v}, \quad (7)$$

где h – постоянная Планка, k – постоянная Больцмана, N – число Авогадро, M – молярная масса, s – число атомов в молекуле.

Параметр Грюназеина γ , меру ангармонизма межатомных колебаний и нелинейности сил межатомного взаимодействия вычисляли через скорости звука [14]:

$$\gamma = \frac{3}{2} \frac{(3x^2 - 4)}{(x^2 + 2)}, x = \frac{v_L}{v_t}. \quad (8)$$

Коэффициент Пуассона квазиизотропных поликристаллов твердых растворов $\text{Sm}_{1-x}\text{Tm}_x\text{S}$ находили по стандартной формуле

$$\sigma = \frac{3B - 2G}{2(3B + G)}. \quad (9)$$

Результаты и их обсуждение

Согласно теории упругости кубических кристаллов, модуль объемной упругости в разных приближениях должен быть одинаковым и B моно- и поликристаллов равны. Расчеты этого модуля для твердых растворов $Sm_{1-x}La_xS$ не нарушили данное теоретическое положение (значения B в табл. 1).

Таблица 2

Модули сдвига поликристаллов твердых растворов $Sm_{1-x}La_xS$ по разным приближениям (ГПа)

	G_ϕ	G_P	$G_{\phi PX}$	$G_{Пер}$	$G_{Ал}$	G
SmS	39,1	34,2	36,7	36,5	36,4	36,5
$Sm_{0,90}La_{0,10}S$	43,4	32,8	38,1	37,3	36,9	37,4
$Sm_{0,75}La_{0,25}S$	40,2	35,4	37,8	37,6	37,3	37,6
$Sm_{0,65}La_{0,35}S$	37,2	37,1	37,2	37,2	37,2	37,2

Модуль сдвига, наоборот, может различаться по величине, что и подтверждают данные табл. 2. При этом все модули сдвига в модели усреднения Фохта, как и следует из теории, оказались больше соответствующих модулей сдвига в модели Ройса ($G_\phi > G_P$). $G_{\phi PX}$, $G_{Пер}$ и $G_{Ал}$, по нашим расчетам, достаточно близки (максимальное отклонение между ними не превышает 4%) и для исследуемых составов твердых растворов выполняется неравенство $G_{\phi PX} > G_{Пер} > G_{Ал}$.

Концентрационные зависимости упругих модулей и коэффициента Пуассона в разных кристаллографических направлениях $Sm_{1-x}La_xS$ представлены на рис. 1-2. Упругие модули и коэффициенты Пуассона в зависимости от их составов изменяются без скачков, разрывов (плавно). Анизотропные модули Юнга в системе SmS–LaS (рис. 1а) с ростом примеси лантана понижаются с разной скоростью и вблизи ее концентрации $x \approx 0,35$ становятся равными: кристалл твердого раствора $Sm_{0,65}La_{0,35}S$ превращается в упругоизотропный. Данный факт согласуется с поведением фактора упругой анизотропии $A(x)$ для этой смешанной системы (табл. 1), результатами, представленными на рис. 1а и 2б (совпадение значений модулей Юнга моно- и поликристаллов для $x \approx 0,35$) и рис. 1б (анизотропные модули сдвига при этой концентрации La сближаются).

Для всех трех твердых растворов справедливы следующие соотношения: $E_{(100)} > E_{(110)} > E_{(111)}$ и $G_{(111)} > G_{(110)} > G_{(100)}$. Такие неравенства анизотропных упругих модулей характерны для кристаллов с решеткой типа NaCl. Как и предполагалось, получены отрицательные значения коэффициента Пуассона в разных кристаллографических направлениях в исследуемых смешанных системах. Это возможно в случае, если материал при продольном растяжении расширяется в поперечном направлении. Подобные аномальные деформационные свойства, характерные для нового класса материалов – «ауксетиков», имеют большие перспективы для практического применения [2].

Модули объемной упругости, Юнга и сдвига для поликристаллов твердых растворов $Sm_{1-x}La_xS$ представлены на рис. 2б. До концентрации лантана $x=0,10$ с ростом концентрации La модули E и G увеличиваются, а модуль B уменьшается. Однако концентрации La в твердом растворе и третий модуль (модуль сдвига) также начинают уменьшаться и модули E и G сближаются по величине.

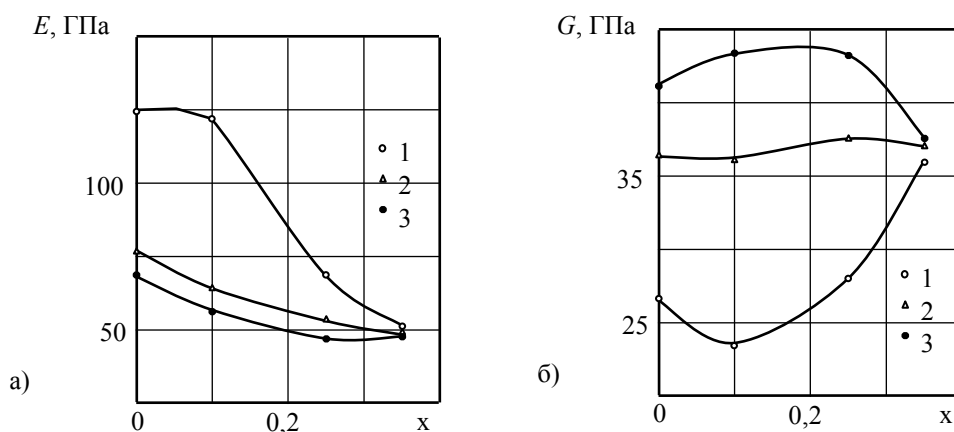


Рис. 1. Анизотропия модулей Юнга и сдвига в $\text{Sm}_{1-x}\text{La}_x\text{S}$ а: 1 – $E_{\langle 100 \rangle}$, 2 – $E_{\langle 110 \rangle}$, 3 – $E_{\langle 111 \rangle}$
 б: 1 – $G_{\langle 100 \rangle}$, 2 – $G_{\langle 110 \rangle}$, 3 – $G_{\langle 111 \rangle}$

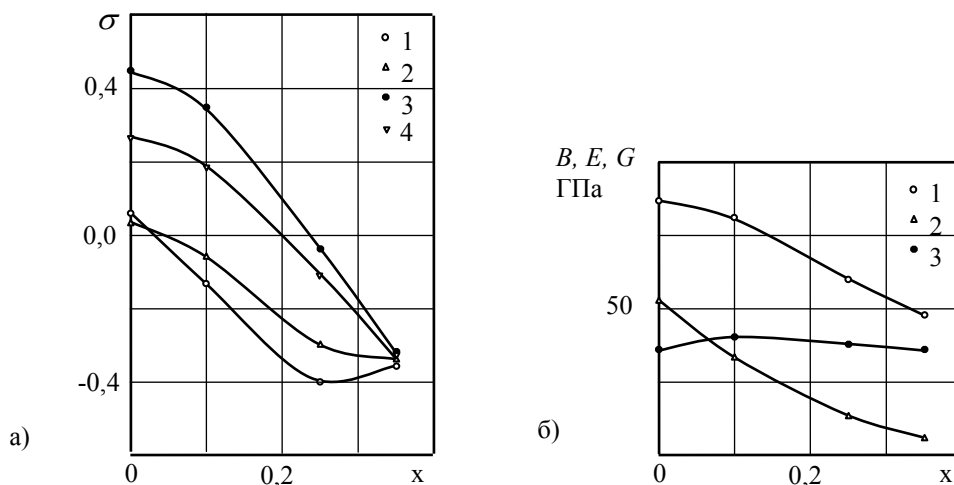


Рис. 2. Концентрационная зависимость коэффициента Пуассона в разных кристаллографических направлениях монокристаллов твердых растворов $\text{Sm}_{1-x}\text{La}_x\text{S}$ (а) и упругих модулей их поликристаллов (б):
 а) 1 – $\langle 100 \rangle$, 2 – $\langle 110, 001 \rangle$, 3 – $\langle 110, 1 \bar{1} 0 \rangle$, 4 – $\langle 111 \rangle$; б) 1 – E , 2 – B , 3 – G

Далее по формулам (6–10) были определены скорости звука и остальные параметры твердых растворов $\text{Sm}_{1-x}\text{La}_x\text{S}$. Полученные результаты помещены в табл. 3. Они показывают, что для твердых растворов, которые можно квалифицировать как ауксетики ($\sigma < 0$), отношение скоростей звука v_L/v_T существенно отличается от величины $\sqrt{3}$, т. е. здесь явно имеет место нецентральный характер взаимодействия между ионами. Для всех рассматриваемых составов скорости продольных волн больше скоростей поперечных волн.

Заключение

Исследованы анизотропные и изотропные акустические (скорости звука), упругие (модули упругости, коэффициенты Пуассона) и ангармонические (параметры Грюнайзена) свойства монокристаллов трех твердых растворов $\text{Sm}_x\text{La}_{1-x}\text{S}$ при стандартных условиях. Установлено, что все упругие характеристики в первом твердом растворе в области перехода изменяются скачком, а в двух других – плавно. Обнаружено, что изотропный коэффициент Пуассона принимает отрицательные значения в двух составах $\text{Sm}_x\text{La}_{1-x}\text{S}$. Твердые растворы этих составов представляют собой аксиально-ауксетичные системы. В составах с отрицательным значением σ параметр Грюнайзена принимает минимальные значения, что свидетельствует о гармонизации межатомных (межмолекулярных) взаимодействий.

Таблица 3

Скорости распространения продольных и поперечных упругих волн, средней и среднеквадратичной скоростей звука, температура Дебая, параметр Грюнайна и коэффициент Пуассона поликристаллов твердых растворов $Sm_{1-x}La_xS$

	v_L	v_t	\bar{v}	$\bar{v}_{кв}$	Θ_D	γ	σ
	10^3 м/с				К		
SmS	4,171	2,533	2,798	3,174	319	1,316	0,208
Sm _{0,90} La _{0,10} S	3,754	2,548	2,779	3,004	323	0,903	0,073
Sm _{0,75} La _{0,25} S	3,268	2,522	2,695	2,793	310	0,423	-0,236
Sm _{0,65} La _{0,35} S	3,176	2,509	2,669	2,750	311	0,336	-0,330

Литература

1. Смирнов И.А., Оскотский В.С. Фазовый переход полупроводник-металл в редкоземельных полупроводниках (монокалькогениды самария) // УФН. – 1978. – Т. 124. – №2. – С. 241-279.
2. Schärer U., Wachter P. Negative elastic constants in intermediate valent $Sm_xLa_{1-x}S$ // Solid State Comm. – 1995. – V. 96. – №7. – P. 497-501.
3. Schärer U., Jung A., Wachter P. Brillouin spectroscopy with surface acoustic waves on intermediate valent, doped SmS // Physica. – 1998. – V. 244. – P. 148-153.
4. Материалы с отрицательным коэффициентом Пуассона (Обзор) / Д.А. Конек и др. / Механика композитных материалов и конструкций. – 2004. – Т.10. – №1. – С. 35-69.
5. Лисовенко Д.С. Аномальные величины коэффициента Пуассона анизотропных кристаллов // Деформация и разрушение материалов. – 2011. – №7. – С. 1-10.
6. Хомский Д.И. Проблема промежуточной валентности // УФН. – 1979. – Т.129. – №3. – С. 443-485.
7. Беломестных В.Н., Теслева Е.П. Анизотропия ангармонизма межатомных колебаний в кристаллах $Sm_{1-x}Y_xS$ с промежуточной валентностью // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. – 2010. – Т.7. – №1. – С. 61-63.
8. Беломестных В.Н., Теслева Е.П. Упругие свойства поликристаллов сплавов $Sm_{1-x}Y_xS$ с промежуточной валентностью // Вестник Бурятского госуниверситета. – 2011. – Вып. 3. – С. 220-226.
9. Беломестных В.Н., Теслева Е.П. Акустические, упругие и ангармонические свойства твердых растворов с промежуточной валентностью $Sm_{1-x}Tm_xS$ // Вестник Бурятского госуниверситета. – 2012. – Вып. 3. – С. 164-169.
10. Schärer U, Wachter P. Negative elastic constants in intermediate valent $Sm_{1-x}La_xS$ // Solid State Communic. – 1995. – V.96. – P. 497-501.
11. Физическая акустика. Динамика решетки. – М.: Мир, 1968. – Т. III. – 391 с.
12. Peresada G.L. On the calculation of elastic moduli of polycrystal-line systems from single crystal data // Phys. Status Solidi. – 1971. – V.A4. – P. K23-K27.
13. Александров К.С. К вычислению упругих констант квазиизотропных поликристаллических материалов // Докл. АН СССР. – 1967. – Т.176. – №2. – С. 295–297.
14. Беломестных В.Н. Акустический параметр Грюнайна твердых тел // Письма в ЖТФ. – 2004. – Т.30. – Вып. 3. – С. 14-19.

Беломестных Владимир Николаевич, доктор физико-математических наук, профессор, кафедра естественно-научного образования, Юргинский технологический институт Национального исследовательского Томского политехнического университета, 8-(38451)64432, e-mail:bvnilat@yandex.ru

Теслева Елена Павловна, кандидат физико-математических наук, доцент, кафедра естественно-научного образования, Юргинский технологический институт Национального исследовательского Томского политехнического университета, e-mail:tesleva@mail.ru

Belomestnykh Vladimir Nikolayevich, doctor of physical and mathematical sciences, professor, Department of Science Education, Yurga Technological Institute, National Research Tomsk Polytechnic University, e-mail:bvnilat@yandex.ru

Tesleva Elena Pavlovna, candidate of physical and mathematical sciences, associate professor, Department of Science Education Yurga Technological Institute, National Research Tomsk Polytechnic University, e-mail:tesleva@mail.ru

УДК 53.043

© Н.А. Романов, А.В. Номоев, С.В. Калашников

**ИССЛЕДОВАНИЕ ФУНКЦИЙ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ НАНОЧАСТИЦ ПО РАЗМЕРАМ.
МЕХАНИЗМ ОБРАЗОВАНИЯ НАНОЧАСТИЦ, ПОЛУЧЕННЫХ
МЕТОДОМ ИСПАРЕНИЯ ЭЛЕКТРОННЫМ ПУЧКОМ**

Статья посвящена проблеме изучения механизма образования композитных наночастиц. В ходе исследования распределений частиц Cu, SiO₂, Cu@SiO₂ в вероятностно-логарифмических координатах показаны отличия в механизме образования композитных и одноструктурных наночастиц.

Ключевые слова: нанотехнологии, композитные наночастицы, механизм образования, логнормальное распределение.

N.A. Romanov, A.V. Nomoev, S.V. Kalashnikov

**RESEARCH OF FUNCTIONS OF NANOPARTICLES DISTRIBUTION BY THE SIZES.
A MECHANISM OF FORMATION OF THE NANOPARTICLES OBTAINED
BY THE METHOD OF EVAPORATION WITH THE USE OF ELECTRONIC BUNCH**

The article is devoted to the problem of studying a mechanism of composite nanoparticles formation. While studying distributions of particles Cu, SiO₂, Cu@SiO₂ in the probability-logarithmic coordinates the differences in the mechanism of formation of composite and one-structural nanoparticles have been revealed.

Keywords: nanotechnologies, composite nanoparticles, mechanism of formation, lognormal distribution.

Актуальность нашей работы продиктована тем, что в ближайшее время практически не останется ни одной области естествознания и техники, которая не претерпит кардинальных изменений вследствие развития нанотехнологий, которые основываются на том, что свойства материалов из нанокomпонентов существенно отличаются от свойств крупнозернистых материалов. Такие отличия обусловлены не только малым размером зерен, в частности, в компактных наноматериалах, но и большой долей и особым состоянием границ зерен в них. Эти особые состояния проявляются для самых различных веществ в виде новых эффектов.

Экспериментальная часть

Нами были исследованы функции распределения наночастиц композитного нанопорошка типа ядро-оболочка Cu@SiO₂, одноструктурных нанопорошков Cu, SiO₂; также были выявлены отличия в механизме их образования. Для исследования функций распределения наночастиц были использованы программы Score Photo и Origin Pro 8. Распределение частиц по размерам изучаемых нанопорошков получено по микрофотографиям просвечивающей электронной микроскопии с использованием специального программного обеспечения. Атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно связанной плазмой применялась для химического анализа нанопорошков и выполнялась на оборудовании ICP AAS-3.

Результаты и их обсуждение

Микрофотографии просвечивающей электронной микроскопии (рис. 1) показывают, что медные частицы – сравнительно большие, агломерированы, имеют сферическую форму и различные размеры. Спектр энергодисперсионного анализа подтверждает, что порошки состоят из частиц чистой меди без значительного количества примесей. Распределение по размерам частиц показывает, что наибольшее количество частиц – с размерами менее чем 100 нм. В порошке также имеются большие частицы с размерами до 750 нм. Средний размер медных частиц приблизительно равен 200 нм [1].

Из микрофотографии просвечивающей электронной микроскопии композитного нанопорошка (рис. 2) также следует, что получены наноразмерные порошки. Порошки содержат композитные медьсодержащие частицы, имеющие форму медных шариков – сферолитов в оболочке из диоксида кремния и меньших по размеру частиц диоксида кремния. Контраст в цвете ядер и оболочки композитных наночастиц на микрофотографии обусловлен различием в атомных номерах меди и кремния.

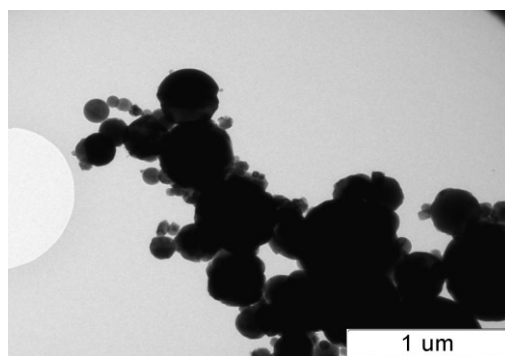


Рис. 1. Изображение медных наночастиц, полученных на сканирующем электронном микроскопе

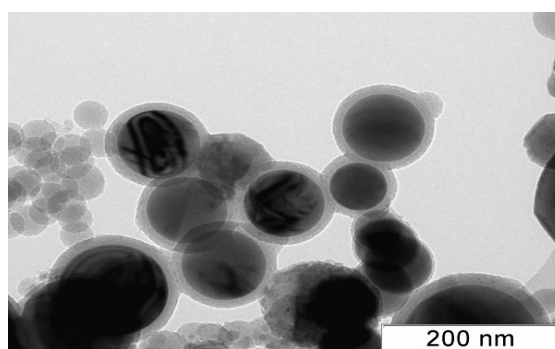


Рис. 2. Микрофотографии медных наночастиц в кремниевой оболочке, полученных на сканирующем электронном микроскопе

Предлагается следующий механизм образования композитного медьсодержащего нанопорошка. После испарения меди и кремния с жидкой поверхности расплава, смешанные пары меди и кремния попадают в поток газообразного аргона. Т. к. температура испарения кремния ($3249\text{ }^{\circ}\text{C}$) выше, чем меди ($2567\text{ }^{\circ}\text{C}$), жидкие капельки кремния начинают образовываться в более холодной зоне, с температурой зоны образования капелек меди. Однако более высокое давление паров меди и сравнительно небольшая концентрация кремния не допускают образования чисто кремниевых капелек, а создаются кремниевые капельки, заполненные медным паром. Когда они приходят в еще более холодную зону, композитные частицы, смешиваясь с кислородом воздуха, имеющегося в небольшом количестве в этой зоне, приобретают структуру жидкой меди, покрытой твердой оболочкой диоксида кремния, вследствие окисления кремния. С понижением температуры медь затвердевает. Исследования получения медных наночастиц методом электронного взрыва проводника показывают, что повышение давления в испарительной камере уменьшает размер частиц [2]. Т. к. в камере при получении композитных наночастиц создается более высокое давление пара из-за присутствия паров двух веществ, размер частиц композитного нанопорошка должен оказаться меньше по сравнению с чистым, что и наблюдается в действительности. Толщина кварцевого покрытия по данным просвечивающей электронной микроскопии составляет приблизительно 5-7 нм. Медьсодержащие композитные наночастицы по результатам атомно-эмиссионной спектроскопии с индуцированной плазмой состоят из 6.34 масс. % Si и 88.9 масс. % Cu и содержат небольшое количество примесей ($\text{Ca} < 0.04$, $\text{Fe} < 0.04$, $\text{Na} < 0.03$, $\text{Ti} < 0.02$ масс. %).

Для получения композитной наночастицы типа ядро-оболочка необходимо не только подобрать твердые вещества с разными температурами конденсации, а также требуется выполнить условие, чтобы температура конденсации вещества, образующего ядро, была выше максимальной температуры плавления одного из двух веществ. В противном случае одно из веществ испарится во время плавления твердых веществ в процессе получения однородного расплава [3].

Важнейшей характеристикой наноматериалов является размер частиц порошка или зерен массивного материала. В подавляющем большинстве случаев наноматериалы представляют собой полидисперсные системы, состоящие из зерен или частиц различной крупности. Разброс по размерам сильно изменяет физико-химические свойства материала. Высокая степень агрегирования порошков вызвана

стремлением наноразмерных систем к уменьшению их поверхностной энергии. В случае магнитных металлов склонность к образованию агрегатов еще более возрастает, что приводит к росту среднего размера последних. Эти процессы уменьшают удельную поверхность материала. Кроме среднего размера, свойства нанопорошков во многом определяются поведением ансамбля частиц в целом. Большой разброс по размерам усредняет свойства материала и может нивелировать особенности наносостояния. В связи с этим, на практике часто требуется получать порошки с как можно более узким распределением частиц по размерам. Как показывают исследования, функция распределения частиц по размерам определяется, главным образом, условиями формирования частиц и, следовательно, различна при разных методах их получения. Данный факт дает принципиальную возможность как прогнозирования, так и управления соответствующими процессами с целью получения заданного распределения.

Как известно, образование частиц может протекать по одному из следующих механизмов. Один из них – бездиффузионный – реализуется в том случае, когда скорость роста частицы определяется процессами на границе раздела фаз (адсорбцией, гетерогенной химической реакцией, растворением и т.д.). Если этот процесс реализуется в чистом виде, то линейные размеры образующейся фазы пропорциональны продолжительности ее роста. В случае реализации второго механизма – диффузионного – для поддержания роста частиц требуется перенос на значительные расстояния атомов различных компонентов. Рост частицы пропорционален скорости диффузии (а в некоторых случаях скорости конвекции) атомов к поверхности формирующегося материала. В этом случае радиус частицы пропорционален корню квадратному из времени роста. И, наконец, третий механизм – коагуляционный – связан со столкновениями друг с другом частиц различных размеров, сопровождающимися их слипанием. Этот процесс может сопровождаться быстрой рекристаллизацией или слиянием по механизму вязкого течения (подобно жидким каплям) – коалесценцией. Можно предположить, что большая скорость коалесценции в наноматериалах связана с избытком поверхностной энергии, что приводит к уменьшению температуры плавления малых частиц и образованию на их поверхности жидкоподобной пленки.

Кроме того, осложняющее влияние на вид распределения оказывают продукты химической реакции, образование частиц различного состава, сложная морфология частиц, неизбежность диффузии компонентов в конденсированной фазе. Если реализуются одновременно два условия – достаточно высокая температура (обычно выше $2/3 T_s$, где T_s – температура плавления массивного материала) и сильное взаимодействие между частицами, то имеет место процесс, называемый коалесценцией. При этом за промежуток времени происходит слияние частиц и утрачивается их исходная форма, образуется единая частица более равновесной конфигурации. При еще более высокой температуре коалесценция твердых наночастиц происходит настолько быстро, что напоминает слияние двух жидких капель и называется жидкоподобной коалесценцией. Если наночастицы имеют неравновесную форму и сильно шероховатую поверхность, то в результате диффузионных процессов, происходящих под действием сил поверхностного натяжения, каждая частица стягивается и округляется, приобретая более равновесную форму. Этот процесс называется автокоалесценцией.

В случае, когда температура процесса низкая и формоизменение самих наночастиц подавлено, в результате контактирования происходит коагуляция. При этом, в отличие от коалесценции, изменение исходной формы частиц незначительно. Функция распределения частиц по размерам имеет свои особенности в случаях формирования наносред по различным механизмам. Если коагуляционный рост подавлен, то преобладающую роль начинают играть процессы атомного массопереноса и явления на поверхности раздела фаз [4].

Теоретические исследования и опытные данные показали, что если экспериментальные точки описываются нормальным распределением:

$$f(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} \ell \frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2} \quad (1)$$

то при образовании частиц преобладает послыйный рост за счет адсорбции новых атомов. Несмотря на то, что распределение частиц по размерам в реальных условиях никогда не может быть истинно гауссовым, для описания более или менее симметричных гистограмм обычно используется понятие нормального распределения. Нормальным называется распределение вероятностей непрерывной случайной величины, которое описывается плотностью:

$$f(x) = (c)^{-1} \exp\left[-\frac{(x - \mu)^2}{2\sigma^2}\right] \quad (2)$$

где μ — математическое ожидание случайной величины, σ — ее среднее квадратическое отклонение [5].

Если при образовании частиц преобладает процесс коагуляции на всех стадиях роста, то на экспериментальной кривой будет длинный «хвост» в сторону больших размеров. Зависимость описывается логарифмически – нормальным законом:

$$f(x) = \exp\left(-\left[\frac{\ln(x) - \mu}{\sigma}\right]^2 / 2\right) / (x\sigma\sqrt{2\pi}) \quad (3)$$

На практике чаще всего распределение по размерам есть среднее между этими двумя законами, поскольку до определенных, пусть очень малых размеров, частицы всегда растут за счет послойного присоединения новых атомов, и только затем – путем коагуляции. Как показывают исследования, нормальное распределение характерно для частиц с размером < 10 нм. Отклонение экспериментальных данных от этого закона происходит для более крупных частиц. Таким образом, вероятность логарифмически-нормального распределения выше для частиц с большим средним размером. Если считать, что соответствие данному закону полностью объясняется процессом коагуляции, то можно заключить, что механизм этого роста играет большую роль с большим средним размером частиц. Можно сделать вывод, что для наночастиц, кроме самых мелких, нормальное распределение является наименее вероятным, более вероятным – логарифмически-нормальное и, наконец, распределение промежуточной формы – наиболее вероятно. В тех случаях, когда процесс образования дисперсной фазы определяется случайными и независимыми друг от друга факторами (например, получение гранулированных материалов или диспергирование жидкости через отверстия), их дисперсный состав подчиняется нормальному закону распределения Гаусса:

$$f(\delta) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \exp\left(-\frac{t^2}{2}\right) \quad (4)$$

$$D(\delta) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^t \exp\left[-\frac{y^2}{2}\right] dy \quad (5)$$

где $t = \frac{(\delta - \langle\delta\rangle)}{\sigma}$, σ – среднеквадратичное отклонение.

Наиболее распространен логарифмически-нормальный закон распределения. Такое распределение получается, если в нормальную гауссову функцию распределения подставить в качестве аргумента не размер частиц, а его логарифм:

$$f(\delta) = \frac{\lg e}{\delta\sigma_g\sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{t_g^2}{2}\right] \quad (6)$$

$$D(\delta) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{t_g} \exp\left[-\frac{y^2}{2}\right] dy \quad (7)$$

Были исследованы размеры наночастиц Cu, SiO₂ и Cu@SiO₂ (метод атомно-силовой микроскопии), проведена их обработка в пакете Scope Photo, также использована программа Origin Pro 8. В результате обработки данных в пакете Origin Pro мы получили следующие результаты:

1. Проведена аппроксимация распределения частиц моноструктурного нанопорошка Cu логнормальным распределением. Пояснение: на рис. 3, 5, 7 показаны гистограммы рассматриваемых веществ. При этом по оси ординат показано число частиц, по оси абсцисс показаны их диаметры.

2. Построено распределение наночастиц Cu в вероятностно-логарифмических координатах. Пояснение: на рис. 4, 6, 8 показано логнормальное распределение рассматриваемых веществ. При этом по оси абсцисс показаны логарифмы диаметров частиц, по оси ординат – процентное содержание частиц. Построено распределение наночастиц SiO₂ в вероятностно-логарифмических координатах.

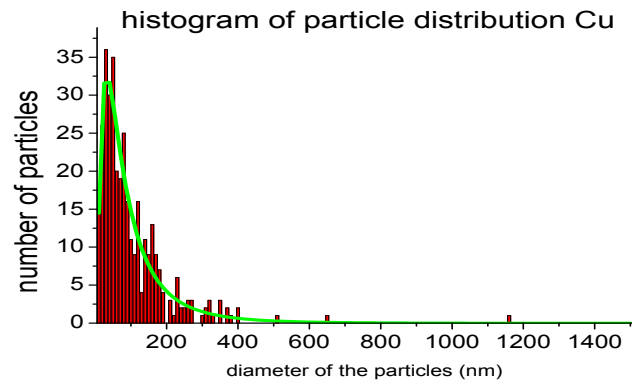


Рис. 3. Гистограмма распределения по размерам частиц Cu

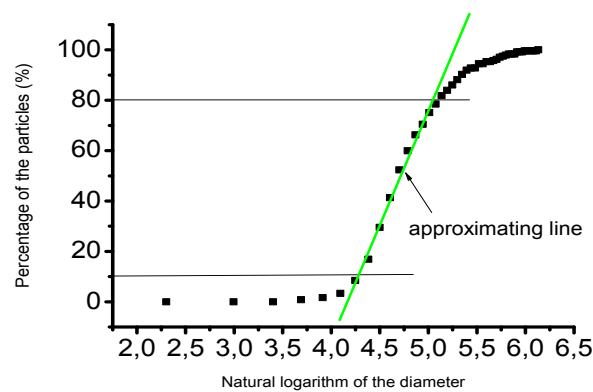


Рис. 4. Распределение частиц Cu в вероятностно-логарифмических координатах

3. Проведена аппроксимация распределения частиц нанопорошка SiO_2 логнормальным распределением.

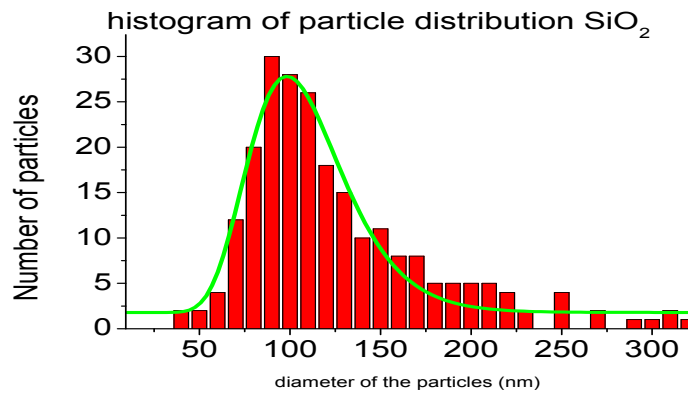


Рис. 5. Гистограмма распределения по размерам частиц SiO_2

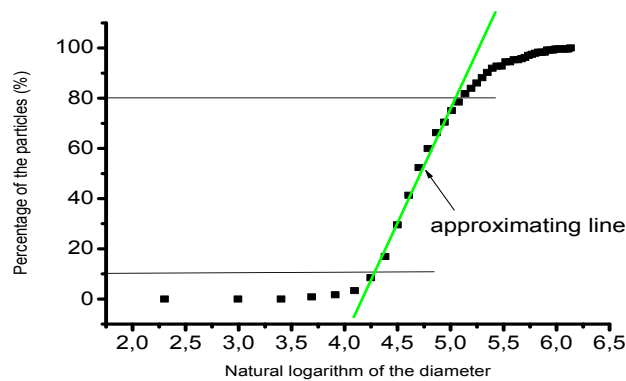


Рис. 6. Распределение частиц SiO_2 в вероятностно-логарифмических координатах

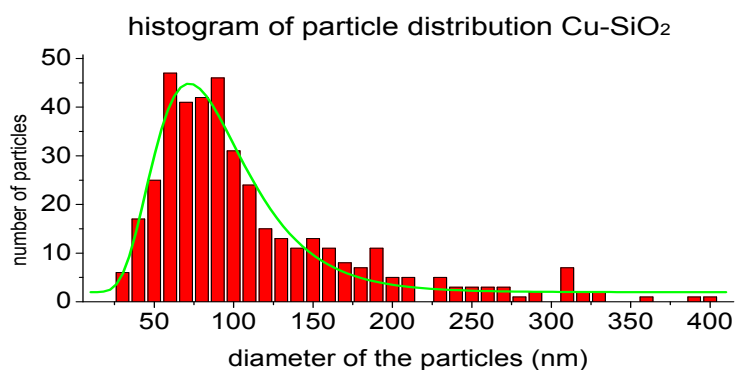


Рис. 7. Гистограмма распределения по размерам частиц Cu-SiO₂

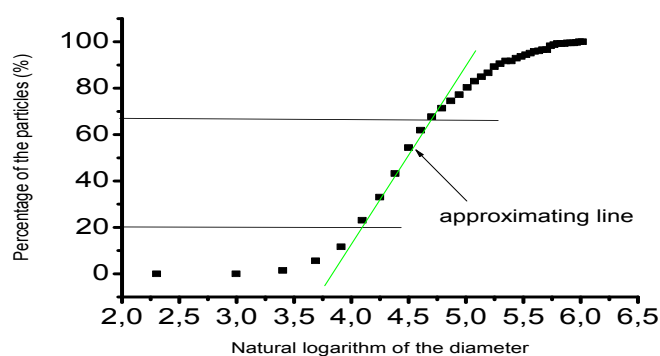


Рис. 8. Распределение частиц Cu@ SiO₂ в вероятностно-логарифмических координатах

4. Проведена аппроксимация распределения частиц нанопорошка Cu@SiO₂ логнормальным распределением. Построено распределение наночастиц Cu@SiO₂ в вероятностно-логарифмических координатах.

Как уже говорилось ранее, интегральные кривые для частиц с логарифмически нормальным распределением удобно строить в вероятностно-логарифмической системе координат, в которой они приобретают вид прямых линий, в системе координат ось абсцисс начинается от точки на оси ординат - 15-20%. При рассмотрении аппроксимирующих прямых Cu и SiO₂ распределение частиц в логарифмически нормальной решетке составляет порядка 70%, это означает, что моноструктурные металлические наночастицы Cu и полупроводниковые наночастицы SiO₂ подчиняются логнормальному распределению, что свидетельствует о заметной роли коагуляции в процессе образования наночастиц Cu и SiO₂.

Рассматривая аппроксимирующую прямую композитного нанопорошка Cu@SiO₂ (рис. 8), распределение которого составляет менее 50%, можно сделать вывод о том, что механизм образования наночастиц композитного нанопорошка Cu-SiO₂ отличается от механизма образования моноструктурных наночастиц Cu и SiO₂. Выдвинуто предположение, что в процессе образования соединения Cu-SiO₂ заметную роль играет коалесценция.

Также установлено: механизм коагуляции в композитных и моноструктурных наночастицах имеет различия, обусловленные тем, что оболочка диоксида кремния препятствует коагуляции композитных наночастиц на завершающей стадии их образования. Причиной этого является то, что диоксид кремния переходит в твердое состояние при более высокой температуре (T_{пл}=1700 °С) по сравнению с медью (T_{пл}=1083 °С), что приводит к ограничению роста частиц Cu-SiO₂.

Выводы

1. Моноструктурные металлические наночастицы Cu, полученные методом газофазного синтеза, подчиняются логнормальному распределению, что свидетельствует о заметной роли коагуляции в процессе образования наночастиц Cu.

2. Полупроводниковые наночастицы SiO_2 подчиняются логнормальному распределению, что также обусловлено очевидной ролью коагуляции в процессе образования этих частиц.

3. Средние размеры монометаллических наночастиц больше, чем средние размеры композитных соединений. Этот вывод сделан на основании обработки данных о наночастицах Cu (средний диаметр частиц $D_{\text{cp}}=194$ нм) и Cu@SiO_2 ($D_{\text{cp}}=119$ нм) в пакете Origin Pro 8.

4. Выявлено, что механизм образования наночастиц композитного нанопорошка Cu-SiO_2 отличается от механизма образования моноструктурных наночастиц Cu и SiO_2 . Этот вывод следует из рассмотрения вида кривых распределения частиц в вероятностно-логарифмических координатах.

5. Механизм коагуляции в композитных и моноструктурных наночастицах имеет различия, обусловленные тем, что оболочка диоксида кремния препятствует коагуляции композитных наночастиц на завершающей стадии их образования. Причиной этого является то, что диоксид кремния переходит в твердое состояние при более высокой температуре ($T_{\text{пл}}=1700$ °C) по сравнению с медью ($T_{\text{пл}}=1083$ °C), что приводит к ограничению роста частиц Cu-SiO_2 .

Литература

1. Получение нанопорошков различных материалов испарением исходных материалов на ускорителе электронов / С.П. Бардаханов и др. // Нанотехнологии и наноматериалы. – Улан-Удэ: Бурят. гос. ун-т, 2007. – С. 3-10.
2. Синтез наноразмерных материалов при воздействии мощных потоков энергии на вещество / А.В. Булгаков и др. – Новосибирск: Институт теплофизики СО РАН, 2009. – С. 14.
3. Медьсодержащие нанокompозиты. Синтез и исследование состава / К.В. Записис и др. // Письма в ЖТФ. – 2004. – Т.30. – Вып.11. – С. 89-94.
4. Ультрадисперсные среды. Получение нанопорошков методом химического диспергирования и их свойства / Д.И. Рыжонков и др. – М.: Учеба, 2007. – С. 32-34.
5. Колмогоров А.Н. О логарифмически-нормальном законе распределения частиц при дроблении // Докл. АН СССР. – 1941. – Т.31. – №2. – С. 99-101.

Романов Николай Александрович, аспирант, кафедра экспериментальной и теоретической физики, Бурятский госуниверситет, 670000, Улан-Удэ, ул. Смолина, 24а.

Номоев Андрей Валерьевич, доктор физико-математических наук, ведущий сотрудник, лаборатория физики наносистем, Бурятский госуниверситет, 670000, Улан-Удэ, ул. Смолина, 24а, e-mail:nomoevav@mail.ru

Калашников Сергей Васильевич, аспирант, кафедра экспериментальной и теоретической физики, Бурятский госуниверситет, 670000, Улан-Удэ, ул. Смолина, 24а.

Romanov Nikolay Alexandrovich, postgraduate student, Department of Experimental and Theoretical Physics, Buryat State University, 670000, Ulan-Ude, Smolin Str., 24a.

Nomoev Andrey Valeryevich, doctor of physical and mathematical sciences, leading researcher, Laboratory of Physics of Nanosystems, Buryat State University, 670000, Ulan-Ude, Smolin Str., 24a, e-mail:nomoevav@mail.ru

Kalashnikov Sergey Vasilyevich, postgraduate student, Department of Experimental and Theoretical Physics, Buryat State University, 670000, Ulan-Ude, Smolin Str., 24a.

УДК 539.4:532.5:541.64

© Б.Д. Сандитов

ЭФФЕКТ ПЛАСТИЧНОСТИ СТЕКОЛ В МОДЕЛИ ДЕЛОКАЛИЗОВАННЫХ АТОМОВ

Критическое смещение атома из равновесного положения, соответствующее перегибу кривой потенциала, рассматривается как его делокализация (локальное возбуждение). Обсуждается приложение модели делокализованных атомов к пластической деформации стеклообразных материалов. Линейная корреляция между пределом текучести и температурой размягчения объясняется общностью молекулярного механизма процессов пластической деформации и размягчения стекол.

Ключевые слова: *пластичность, аморфные вещества, делокализация атома, модель, размягчение.*

B.D. Sanditov

EFFECT OF GLASS PLASTICITY IN THE MODEL OF DELOCALIZED ATOMS

A critical displacement of atom from its equilibrium position corresponding to inflection of curve potential is considered as its delocalization (local stimulation). The application of a model of delocalized atoms to plastic deformation of

glassy materials is discussed. A linear correlation between yield limit and softening temperature is explained by a common molecular mechanism of the processes of plastic deformation and softening of glasses.

Keywords: plasticity, amorphous materials, delocalization of atom, model, softening.

Описанию и интерпретации пластической деформации стеклообразных твердых тел посвящены многочисленные теоретические и экспериментальные работы. Несмотря на это, природа пластичности стекол не выяснена до конца [1-11].

Работа посвящена приложению модели делокализованных атомов неупорядоченных структур [12] к деформации стеклообразных твердых тел.

Под действием больших механических напряжений при 20 °С (при температурах ниже температуры стеклования T_g) в силикатных стеклах возникает деформация, которая после снятия внешнего напряжения может сохраняться сколь угодно долго. Такую деформацию стали называть пластической. Она характеризуется энергией активации порядка энергии делокализации атома 20 кДж/моль [2, 8]. Примечательно, что при нагревании (ниже T_g) пластическая деформация релаксирует с такой же низкой энергией активации вплоть до исчезновения [2, 10]. Следовательно, она оказывается не совсем пластической, а замороженной обратимой деформацией. Пластичность силикатных стекол наблюдается при всестороннем, а также при одноосном сжатии, при микровдавливании алмазной пирамидки Виккерса и при растяжении тонкой стеклянной нити [2, 8, 9]. Аналогичная пластическая деформация обнаруживается у аморфных органических полимеров. Пластически деформированное полимерное стекло при нагревании (ниже T_g) возвращается к первоначальному недеформированному состоянию [3-5, 13], как и у силикатных стекол.

Скорость низкотемпературного восстановления исходных размеров деформированных стеклообразных полимеров как функция температуры и давления подчиняется экспоненциальной зависимости [13].

$$i = A \exp\left(-\frac{\Delta u + p\Delta v_y}{kT}\right). \quad (1)$$

Для эпоксидного полимера получено следующее значение активационного объема данного релаксационного процесса

$$\Delta v_y = 55 \pm 8 \text{ \AA}^3. \quad (2)$$

Рядом исследователей методом аннигиляции позитронов проведены измерения параметров теории флуктуационного свободного объема стеклообразных полимеров [14, 15]. Для эпоксидного аморфного полимера получены следующие значения объема флуктуационной дырки v_h и доли флуктуационного свободного объема f_g , замороженной при температуре стеклования [14],

$$v_h = 62 \text{ \AA}^3 \text{ и } f_g = 0.029, \quad (3)$$

которые находятся в согласии с результатами расчета по модели делокализованных атомов, что следовало ожидать, поскольку, как отмечалось выше, объем дырки совпадает с объемом делокализации атома: $v_h = \Delta v_e$, а флуктуационный свободный объем V_f – с флуктуационным объемом ΔV_e [16]. Обращает внимание совпадение значений v_h и Δv_y для эпоксидных полимеров в равенствах (2) и (3).

У сетчатых эпоксидных полимеров типа модифицированной эпоксидной смолы ЭД-16 значения основных параметров модели делокализованных атомов

$$\Delta v_e \approx 45 \div 74 \text{ \AA}^3, \Delta \epsilon_e = 11 \text{ кДж/моль}, f_g \approx 0.025, \quad (4)$$

рассчитанные по формулам [12]:

$$f_g = \left(\frac{\Delta V_e}{V}\right)_{T=T_g} = \frac{1}{C_1} \approx const \approx 0.020 \div 0.030 \quad (5)$$

$$\Delta v_e = \frac{3(1-2\mu)kT_g}{f_g E}, \quad (6)$$

$$\Delta \varepsilon_e = kT_g \ln\left(\frac{1}{f_g}\right), \quad (7)$$

где C_1 – «универсальный» параметр уравнения ВЛФ (см. [12]), μ – коэффициент Пуассона, E – модуль Юнга, имеют такой же порядок величины, что и приведенные выше значения (2) и (3). Для указанных эпоксидных полимеров в расчетах приняты следующие данные [17]: $T_g = 358$ К, $\mu = 0.33 \div 0.37$, $E = (28 \div 35) \cdot 10^8$ Па.

По-видимому, ловушками позитронов служат те микрообласти структуры полимерных стекол, где располагаются критически деформированные межмолекулярные связи (возбужденные делокализованные атомы – «дырки»). Интересно отметить, что у массивных металлических стекол (аморфных металлических сплавов), в частности у стекла $Pd_{40}Cu_{30}Ni_{10}P_{20}$, обнаружены пластическая деформация и ее термостимулируемая релаксация [11], причем основные закономерности этих процессов фактически такие же, как и у неорганических стекол и аморфных органических полимеров. По-видимому, эффект пластичности является универсальным свойством всех стеклюющихся систем.

Для объяснения природы этого явления предложены различные подходы. Олейник с сотр. [5] развивают представление о том, что пластическая деформация и ее термостимулируемое восстановление происходят не в исходной, а в иной структуре, возникающей непосредственно в процессе деформации. Элементарными носителями этих процессов служат рождающиеся под действием внешнего напряжения и исчезающие при нагревании сдвиговые трансформации – локальные микросдвиги. Согласно Луковкину и Аржакову [3, 4], пластическая деформация связана с последовательным размягчением структурных микрообластей, обладающих различной плотностью упаковки и собственными локальными температурами размягчения T_g , что является следствием исходной структурной неоднородности аморфных систем. В другом варианте объяснения [6] важное значение придается возникновению поверхности раздела в деформированной структуре и «залечиванию» этих межфазных границ при термостимулируемой релаксации деформации.

Представление о том, что элементарный акт пластической деформации стекол сводится к делокализации – критическому смещению кинетической единицы, соответствующему максимуму силы межатомного притяжения, – находится в удовлетворительном согласии с экспериментальными данными: расчеты в рамках модели делокализованных атомов предела текучести и энергии активации деформации согласуются с экспериментом [18, 19].

В рамках данной модели скорость термостимулированного восстановления исходного состояния деформированного стекла (1) определяется скоростью убывания числа делокализованных атомов в данном процессе: $i \sim (dN_e/dt)$, откуда зависимость (1) выводится из уравнения модели [12]:

$$\frac{N_e}{N} = \exp\left(-\frac{\Delta \varepsilon_e + p \Delta v_e}{kT}\right).$$

При этом параметры Δu и Δv_y получают следующую трактовку:

$$\Delta u = \Delta \varepsilon_e \quad \text{и} \quad \Delta v_y = \Delta v_e.$$

Предел текучести σ_y , выше которого наблюдается пластическая деформация стекол, имеет смысл напряжения, необходимого для критического смещения кинетической единицы. Поэтому он по величине совпадает с внутренним давлением $\sigma_y = p_i$, против которого совершается работа делокализации атома: $p_i = \Delta \varepsilon_e / \Delta v_e$. Принимая во внимание $\sigma_y = p_i$ и соотношение (7), это равенство можно переписать в виде

$$\sigma_y = \frac{k \ln(1/f_g)}{\Delta v_e} \cdot T_g, \quad (8)$$

где k – постоянная Больцмана.

Поскольку у стекол одного структурного типа в данном выражении $f_g \cong \text{const}$ и $\Delta v_e \cong \text{const}$ [12], предел текучести σ_y должен быть пропорционален температуре размягчения (температуре стеклования) T_g . В самом деле, у ряда аморфных органических полимеров между величинами σ_y и T_g обнаруживается линейная зависимость (рис. 1).

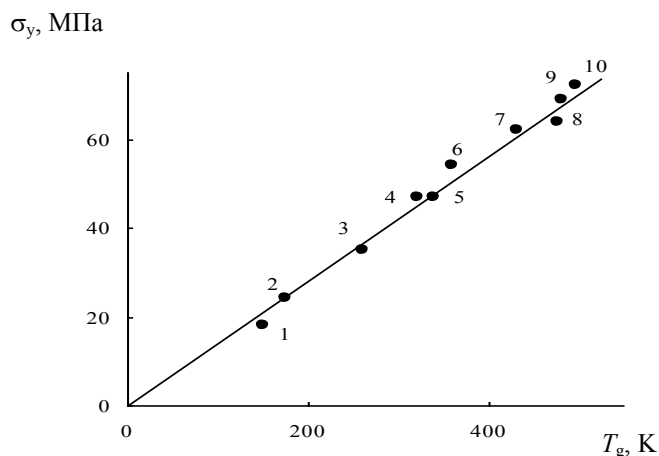


Рис. 1. Линейная корреляция между пределом текучести σ_y и температурой размягчения аморфных полимеров: 1 – политетрафторэтилен, 2 – полиэтилен, 3 – полипропилен, 4 – полиамид, 5 – полиэтилентерефталат, 6 – поливинилхлорид, 7 – поликарбонат, 8 – полиарилатсульфон, 9 – полисульфон, 10 – полиарилат

Можно показать, что в рамках модели тангенс угла наклона прямой $\sigma_y - T_g$, равный отношению σ_y/T_g , у полимерных органических стекол определяется по формуле [19].

$$\frac{\sigma_y}{T_g} = \frac{kC}{\Delta v_e}, \tag{9}$$

где коэффициент C является однозначной функцией доли флуктуационного объема f_g , замороженной при температуре стеклования, и при среднем «универсальном» значении $f_g=0.025$ [12] равен

$$C = \ln\left(\frac{1}{f_g}\right)\left[1 - \frac{2}{9} \ln\left(\frac{1}{f_g}\right)\right] \approx const \approx 0.66. \tag{10}$$

Выражение в квадратных скобках в равенстве (10) отражает изменение структуры аморфного полимера в процессе пластической деформации и, как следствие, снижение внутреннего давления [19].

В отличие от аморфных полимеров в процессе деформации неорганических стекол изменение структуры выражено слабее и предел текучести определяется фактически непосредственно соотношением (8). Было показано [20], что для 79 силикатных, германатных и фосфатных стекол величина внутреннего давления p_i совпадает с их микротвердостью по Виккерсу H_v , которая для них служит пределом текучести [7]: $H_v \cong \sigma_y$.

Как и следовало ожидать, в соответствии с зависимостью (8) между микротвердостью (пределом текучести) и температурой размягчения силикатных стекол наблюдается линейная зависимость (рис. 2).

С точки зрения обсуждаемой модели процесс размягчения стекла и его пластическая деформация характеризуются одним и тем же молекулярным механизмом – критическим смещением (делокализацией) кинетической единицы [16]. Этим объясняется наличие линейной корреляции между пределом текучести σ_y и температурой размягчения T_g стеклообразных твердых тел.

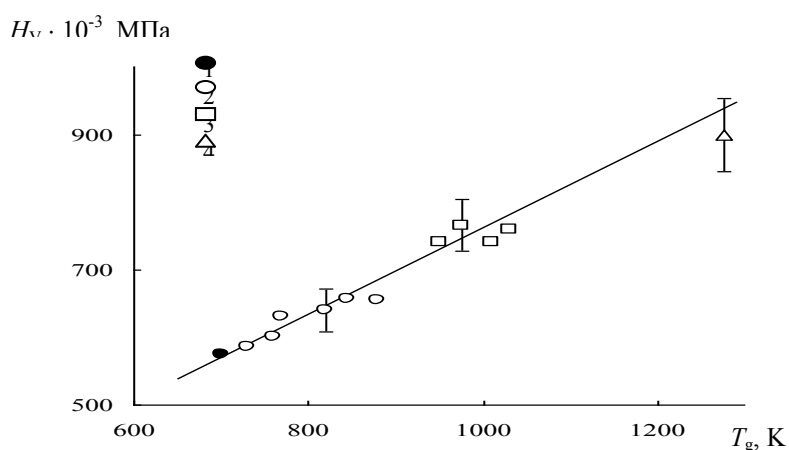


Рис. 2. Корреляция между микротвердостью H_v и температурой размягчения (температурой стеклования) силикатных стекол: 1 – свинцовосиликатное, 2 – щелочносиликатные, 3 – алюмосиликатные, 4 – кварцевое

Делокализация атома – его критическое смещение из равновесного положения – сопровождается перегруппировкой соседних частиц (локальной деформацией сетки связей), что согласуется с известным представлением о том, что пластическая деформация неупорядоченных систем обусловлена локальной перестройкой группы атомов [1]. В модели делокализованных атомов локальное изменение структуры при пластической деформации и размягчении стекол характеризуется энтропией делокализации атома $\Delta S_e = \Delta H_e / T_g$, где ΔH_e – энтальпия критического смещения атома [10], равная «скрытой теплоте» перехода стекло – жидкость [18, 19, 21].

Заключение

Элементарный акт пластической деформации стекол сводится к делокализации атома – к его критическому смещению, связанному с перегруппировкой соседних частиц. Термостимулируемая релаксация этой деформации обусловлена возвращением возбужденных делокализованных атомов к основному невозбужденному состоянию. Линейная корреляция между температурой размягчения стекла и пределом его текучести объясняется общностью молекулярного механизма процессов размягчения и пластической деформации стекол, который сводится к делокализации кинетической единицы.

Литература

1. Клеман М., Лаврентович О.Д. Основы физики частично упорядоченных сред. – М.: Физматлит, 2007. – 680 с.
2. Сандитов Д.С., Бартенев Г.М. Физические свойства неупорядоченных структур. – Новосибирск: Наука, 1982. – 259 с.
3. О природе обобщенного физико-механического поведения полимерных стекол / Г.М. Луковкин и др. // Деформация и разрушение материалов. – 2006. – №6. – С. 18-24.
4. Аржаков М.С., Луковкин Г.М., Аржаков С.А. О природе термостимулированной низкотемпературной релаксации деформации полимерных стекол // Докл. РАН. – 1999. – Т.369. – №5. – С. 629-631.
5. Олейник Э.Ф., Руднев С.Н., Саламатина О.Б. Механизм неупругой деформации в твердых полимерах: твердотельные и жидкоподобные процессы // Высокомолек. соедин. – 2008. – Т.50. – №5. – С. 773-788.
6. Вольнский А.Л., Бакеев Н.Ф. Структурные аспекты неупругой деформации стеклообразных полимеров // Высокомолек. соедин. – 2005. – Т.47. – №7. – С. 1332-1367.
7. Анализ напряженного состояния и пластической деформации аморфных полимеров и стекол при микровдавливании алмазной пирамидки / Б.Д. Сандитов и др. // Деформация и разрушение материалов. – 2006. – №10. – С. 41-45.
8. Mackenzie J.D. High-pressure effects on oxide glasses; III. Densification in nonrigid state // J. Amer. Ceram. Soc. – 1964. – V.47. – P. 76-81.
9. Бартенев Г.М. Сверхпрочные и высокопрочные неорганические стекла. – М.: Стройиздат, 1974. – 261 с.
10. Сандитов Д.С. Термостимулированная низкотемпературная релаксация пластической деформации стеклообразных органических полимеров и силикатных стекол // Высокомолек. соедин. – 2007. – Т.49. – №5. – С. 832-842.

11. Чах К., Ляхов С.А., Хоник В.А. Обратимая вязкоупругая деформация массивного металлического стекла // Деформация и разрушение материалов. – 2006. – №8. – С. 22-25.
12. Сандитов Д.С. Модель делокализованных атомов в физике стеклообразного состояния // ЖЭТФ. – 2012. – Т.142, вып.1(7). – С. 123-137.
13. Восстановление размеров деформированных полимерных стекол под давлением / И.Ш. Магафуров и др. // Высокомолек. соедин. – 1991. – Т.32. – №2. – С. 147-150.
14. Deng Q., Sunder C.S., Jean Y.C. Pressure dependence of free-volume hole properties in on epoxy polymer // J. Phys. Chem. – 1992. – V.96. – №1. – P. 492-495.
15. Jean Y.C., Nakanishi H., Hao L.Y., Sandareski T.C. Positron annihilation in amino-cured epoxy polymer // Phys. Rev. – 1990. – V.2. – №15. – P. 9705-9712.
16. Сандитов Д.С. Модель возбужденного состояния и элементарный акт процесса размягчения стеклообразных твердых тел // ЖЭТФ. – 2009. – Т.135, вып.1. – С. 108-121.
17. Филянов Е.М. Активационные параметры пластической деформации и структура стеклообразных сетчатых полимеров // Высокомолек. соедин. – 1987. – Т.29. – №5. – С. 975-982.
18. Анггармонизм и пластичность аморфных полимеров и стекол / Д.С. Сандитов и др. // Деформация и разрушение материалов. – 2006. – №12. – С. 2-8.
19. Сандитов Д.С., Сангадиев С.Ш. Новый подход к интерпретации флуктуационного свободного объема аморфных полимеров и стекол // Высокомолек. соедин. – 1999. – Т.41. – №6. – С. 977-1000.
20. Сандитов Д.С., Сангадиев С.Ш. О внутреннем давлении и микротвердости неорганических стекол // Физика и химия стекла. – 1998. – Т.24. – №6. – С. 741-751.
21. Об энтропии квазифазового перехода стекло-жидкость / Д.С. Сандитов и др. // Журн. физич. химии. – 2011. – Т.85. – №12. – С. 2223-2226.

Сандитов Баир Дамбаевич, кандидат технических наук, Бурятский госуниверситет, 670000, Улан-Удэ, ул. Смолина, 24а, e-mail:sanditov@bsu.ru

Sanditov Bair Dambaevich, candidate of technical sciences, Buryat State University, 670000, Ulan-Ude, Smolin Str., 24a, e-mail:sanditov@bsu.ru

УДК 621.391

© Е.И. Герман, Ш.Б. Цыдыпов

РАДИАЛЬНЫЕ ФУНКЦИИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ НЕРАВНОВЕСНЫХ СИСТЕМ, ПОЛУЧЕННЫХ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ СКОРОСТЯХ ОХЛАЖДЕНИЯ

Методом молекулярной динамики рассчитаны радиальные функции распределения систем частиц аргона, полученных при различных скоростях охлаждения. Для возможности применения уравнения Орнштейна-Цернике для метастабильных состояний, получающихся при больших скоростях охлаждения, предложено ввести в это уравнение дополнительный потенциал, обусловленный разностью энергий межчастичных взаимодействий системы в стабильном и метастабильном состояниях.

Ключевые слова: радиальные функции, молекулярная динамика, уравнение Орнштейна-Цернике.

E.I. German, Sh.B. Tsydyпов

RADIAL FUNCTIONS OF NONEQUILIBRIUM SYSTEMS DISTRIBUTION OBTAINED AT DIFFERENT COOLING RATES

Radial functions of argon particles systems distribution obtained at different cooling rates have been calculated by a method of molecular dynamics. To apply an Ornstein-Zernike equation for metastable states, which are obtained at high cooling rates, the additional potential is proposed to include in this equation, it is conditioned by the energy difference of particle interactions system in stable and metastable states.

Keywords: radial functions, molecular dynamics, Ornstein-Zernike equation.

Компьютерное моделирование в современной физике решает ряд задач, решение которых с помощью натурального эксперимента встречает большие трудности, например, исследования в областях очень низких или очень высоких температур и давлений. Поэтому в последнее время широко используются методы численного эксперимента, позволяющие моделировать физические процессы, протекающие в реальных системах, и исследовать необходимые закономерности.

В данной работе приведены результаты численных экспериментов по моделированию процесса охлаждения жидкого аргона методом молекулярной динамики, суть которого заключается в пошаго-

вой корректировке траекторий частиц системы путем решения уравнений классической динамики для каждой частицы [1]:

$$q_i(t + \Delta t) = v_i(t)\Delta t - \frac{1}{2m_i} \sum_j^{N-1} \nabla U(ij)(\Delta t)^2 + q_i(t) \quad (1a)$$

$$v_i(t + \Delta t) = v_i(t) - \frac{1}{m_i} \sum_j^{N-1} \nabla U(ij)\Delta t \quad (1b)$$

где q – координата частицы, v – скорость, U – потенциал межчастичного взаимодействия.

Такой подход позволяет отслеживать эволюцию системы и изменение ее термодинамических параметров. Основной задачей наших численных экспериментов являлось выявление зависимости структурных характеристик молекулярной системы от скорости охлаждения.

Для описания взаимодействия частиц системы использован парный потенциал Леннарда-Джонса:

$$U(r) = 4\varepsilon \left(\left[\frac{\sigma}{r} \right]^{12} - \left[\frac{\sigma}{r} \right]^6 \right) \quad (2)$$

с глубиной потенциальной ямы для аргона $\varepsilon/k_B = 119,8$ К, диаметром координационной сферы $\sigma = 3,405 \cdot 10^{-10}$ м [2].

Инициализация моделируемой системы производилась при температуре 200 К и концентрации частиц $3 \cdot 10^{28}$ м⁻³ (в таких условиях аргон находится в жидком состоянии). Моделировалось охлаждение системы с различными скоростями: мгновенное, 10^{12} , 10^{13} , 10^{14} и 10^{15} К/с от начальной до температуры 10 К. Температура кристаллизации аргона при атмосферном давлении по литературным данным [3] равна 83,85 К. При таком охлаждении частицы должны выстроиться в кристаллическую решетку, либо система должна аморфизироваться.

В качестве структурной характеристики системы рассчитывалась ее радиальная функция распределения, определяющая плотность вероятности обнаружения частиц в сферическом слое толщиной dr на расстоянии r от заданной частицы, являющейся центром лабораторной системы координат [4]:

$$g_2(r) = \left(\frac{1}{\rho N} \sum_{i=1}^N \frac{n_i(r, r + \Delta r)}{4\pi r^2 \Delta r} \right) \quad (3)$$

Полученные в результате ряда численных экспериментов функции приведены на рис. 1. На графике линия 6 соответствует радиальной функции распределения исходного жидкого состояния. На линии 1, соответствующей системе после охлаждения со скоростью охлаждения 10^{12} К/с, хорошо выражен дальний порядок, соответствующий радиальной функции кристаллизованной системы. Графики 2, 3, 4 и 5 при грубом рассмотрении (рис. 1) примерно одинаковы, здесь наблюдается расщепление второго пика радиальной функции распределения, что в ряде источников описывается как признак аморфизации системы [5].

Если рассмотреть область вблизи второй координационной сферы в увеличенном масштабе (рис. 2), то можно заметить разницу в форме расщепления второго максимума функций, что свидетельствует о различной плотности вероятности конфигураций частиц системы в сферическом объеме радиусом $\sim 2\sigma$. Такая разница приводит к существенным отличиям в значениях макроскопических параметров, рассчитываемых с

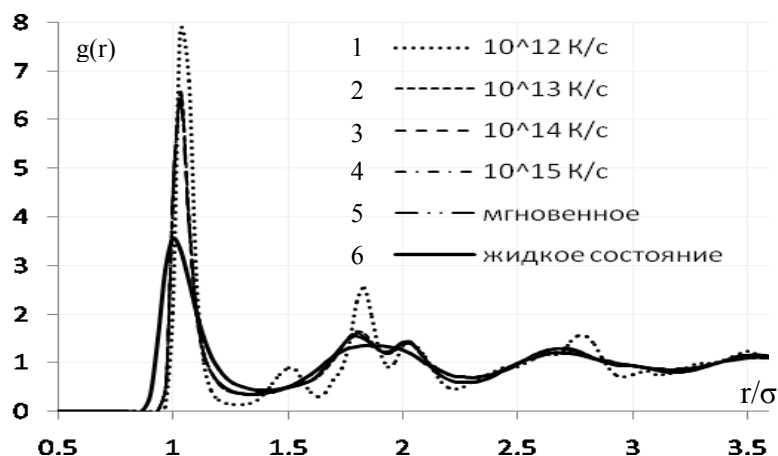


Рис. 1. Радиальные функции распределения систем молекул аргона, полученных охлаждением от 300 до 10 К при плотности $3 \cdot 10^{28} \text{ м}^{-3}$

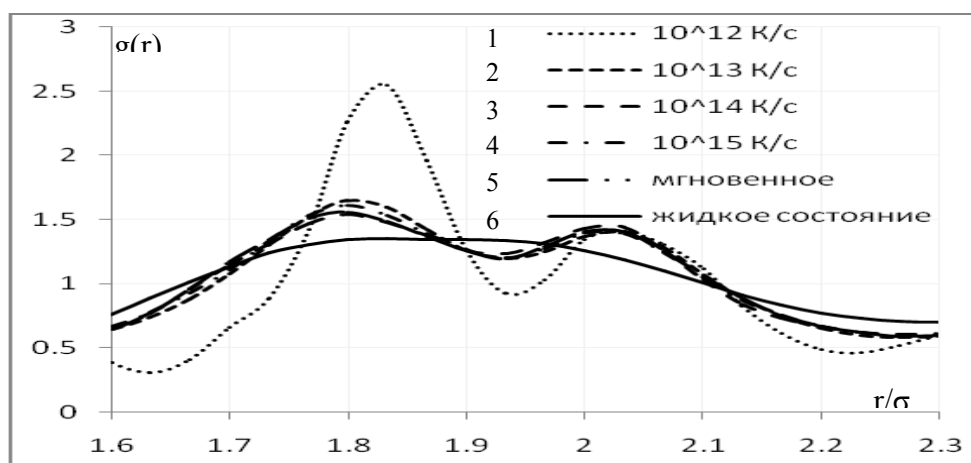


Рис. 2. Радиальные функции распределения систем молекул аргона, полученных охлаждением от 300 до 10 К при плотности $3 \cdot 10^{28} \text{ м}^{-3}$. Область вблизи второй координационной сферы

помощью радиальной функции распределения. Таким образом, молекулярные системы, охлаждаемые из жидкого состояния до твердого с различными скоростями, переходят в отличающиеся структурные состояния.

Охлаждение системы можно моделировалось как отнимание у частиц системы малых долей кинетической энергии $\frac{m_i \Delta v_i^2}{2}$ за малые промежутки времени Δt . В работе [6] мы рассматривали результат такого охлаждения как действие поля замедления

$$U_i^{oxl} = \frac{m_i \Delta v_i}{\Delta t} \Delta r, \tag{4}$$

обусловленного действием на частицу системы других частиц, в основном ближнего окружения.

Выражение для этого потенциала можно получить, численно решая интегральное уравнение [7]

$$\frac{p}{\rho kT} = 1 - \frac{2\pi\rho}{3} \int_0^\infty g_2(r) \frac{\partial \varphi(r)}{\partial r} r^3 dr \tag{5}$$

по рассчитанным в ходе наших компьютерных экспериментов радиальным функциям $g_2(r)$.

В современной статистической теории широкое применение находит интегральное уравнение Орнштейна-Цернике (ОЦ), полученное ими на представлениях динамики и комбинаторики, однозначно оно может быть выведено из распределения Гиббса [4].

$$h(r_1, r_2) = C^{(2)}_2(r_1, r_2) + \rho \int g_1(r_3) C^{(2)}_2(r_1, r_3) h(r_2, r_3) dV_3 \tag{6}$$

где $h(r_1, r_2)$ – парная корреляционная функция, определяющая полную корреляцию выбранной пары частиц, $C_2^{(1)}(r_1, r_2)$ и $C_2^{(2)}(r_1, r_2)$ – прямые корреляционные функции первого и второго порядков, $g_1(r_1)$ – одночастичная функция распределения, определяемая неоднородностью среды.

Интегральное уравнение ОЦ позволяет получить радиальную функцию распределения $g_2(r_{12})=1+h(r_{12})$, однако область применения этого уравнения ограничена лишь равновесными системами. Для расширения области применения этого уравнения в работе [6] было предложено ввести в потенциал взаимодействия частиц системы некое дополнительное поле, приводящее к расщеплению на два пика второго максимума радиальной функции распределения. На наш взгляд, это поле можно описать с помощью выражения (4), включающего скорость охлаждения ($\Delta v/\Delta t$). Отличия форм расщепления второго максимума функций распределения в зависимости от скорости охлаждения (рис. 2) подтверждают это и позволяют предположить, что включение потенциала (4) в уравнение ОЦ позволит построить статистическую теорию нестационарных процессов.

Литература

1. Хеерман Д.В. Методы компьютерного эксперимента в физике. – М.: Наука, 1990. – 176 с.
2. Rahman A. Liquid structure and self-diffusion // J. Chem. Phys. – 1966. – V.45. – №7. – P. 2585-2592.
3. Варгафтик Н.Б. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей. – М.: Физматгиз, 1963. – 708 с.
4. Мартынов Г.А. Классическая статистическая механика. Теория жидкостей. – Долгопрудный: Интеллект, 2011. – 328 с.
5. Саркисов Г.Н. Молекулярные функции распределения стабильных, метастабильных и аморфных классических моделей // УФН. – 2002. – Т.172. – № 6. – С. 647-669.
6. Герман Е.И., Цыдыпов Ш.Б., Гладких А.А. Применение нестационарной динамики к проблеме обоснования переходов жидкость-стекло // Вестник Бурят. гос. ун-та. – 2012. – Вып. 3. – С. 195-198.
7. Балеску Р. Равновесная и неравновесная статистическая механика. Т.1 – М.: Мир, 1978. – 234 с.

Герман Евгений Иванович, преподаватель, кафедра общей физики, Бурятский госуниверситет, 670000, Улан-Удэ, ул. Смолина, 24а.

Цыдыпов Шулун Балдоржиевич, доктор технических наук, зав. кафедрой общей физики, Бурятский госуниверситет, 670000, Улан-Удэ, ул. Смолина, 24а, e-mail:shulun@bsu.ru

Herman Evgeny Ivanovich, lecturer, Department of General Physics, Buryat State University, 670000, Ulan-Ude, Smolin Str., 24a

Tsydyпов Shulun Baldorzhievich, doctor of technical sciences, Head of the Department of General Physics, Buryat State University, 670000, Ulan-Ude, Smolin Str., 24a, e-mail:shulun@bsu.ru

УДК 621.371: 621.396.43

© А.С. Батороев

ОСЛАБЛЕНИЕ ОТРАЖЕННЫХ ПОЛЕЙ С ПОМОЩЬЮ СЕКТОРНЫХ ЭКРАНОВ

Рассмотрены возможности использования дифракционных экранов для ослабления волновых полей, отраженных от плоской поверхности в зеркальных направлениях. Для семейства экранов секторного типа задача сведена к решению уравнения целевой функции с использованием принципа зеркального отображения.

Ключевые слова: секторные экраны, ослабление, отражение, дифракция.

A.S. Batoroev

ATTENUATION OF REFLECTED FIELDS WITH THE HELP OF SECTOR SCREENS

The possibilities of the use of diffraction screens for attenuation of wave fields reflected from flat surface in mirror directions have been considered. The problem for a set of sectorial screens is reduced to solution of special function equation with the use of a principle of mirror reflection.

Keywords: sector screens, attenuation, reflection, diffraction.

Выбор оптимальных параметров, как известно, обеспечивает высокую эффективность систем и облегчает их инженерную реализацию. Поэтому вопросы, связанные с оптимизацией различных систем, имеют важное значение.

Для подавления помеховых полей как отраженных, так и прямых были в свое время предложены различные виды дифракционных экранов [1-5], каждый из которых имел свои определенные преимущества и недостатки. Однако выбор наиболее эффективных вариантов экранов путем оптимизации их характеристик не проводился. Это в какой-то мере можно объяснить отсутствием для некоторых видов экранов (например, для экранов секторного типа) методов расчета и анализа пространственных характеристик создаваемых ими областей подавления. В последние годы были получены аналитические решения дифракционных задач для канонического отверстия секторной формы [7, 8], что позволяет проводить расчет и анализ дифракционного поля от секторных отверстий (экранов) и исследовать их ослабляющие свойства.

Работа посвящена разработке эффективных видов секторных экранов для ослабления отражений от плоской поверхности путем выбора их оптимальных параметров. Как известно, отражения от различных поверхностей, являясь важной компонентой при формировании структуры поля, оказывают также мешающее действие на работу реальных систем. В работе дан алгоритм оптимизации дифракционных экранов секторного типа с целью выбора наиболее эффективных для ослабления мешающих отражений.

При наличии отражающей поверхности и экранирующих систем пространственная структура поля имеет сложный характер. Это значительно усложняет выбор целевой функции и задачу оптимизации. Поэтому, идеализируя условия задачи, принимаем поверхность мешающих отражений близкой к абсолютно гладкой и отражающей плоскости. При такой идеализации на основании четырехлучевой трактовки распространения волн и концепции зеркального отображения на границе раздела [6] структура результирующего поля вблизи отражающей поверхности может быть представлена в виде уравнения [4]:

$$U = U_0(+h) \cdot \Phi_s(+h) \pm U_0(-h) \cdot \Phi_s(-h), \tag{1}$$

где $U_0(\pm h)$ – поле невозмущенных волн, создаваемых истинным и зеркальным излучателями, а функции $\Phi_s(\pm h)$ характеризуют дифракционное влияние на них экранирующей системы и ее зеркального отображения. Поэтому функция $\Phi_s(-h)$, имеющая смысл эффективного коэффициента отражения, выбрана в качестве целевой.

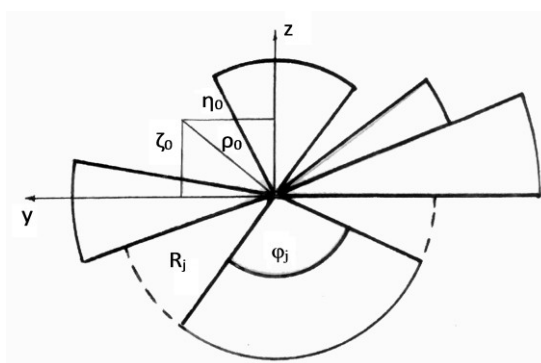


Рис. 1. Геометрия и задачи

Выбор оптимальных вариантов экранов секторного типа проводится по следующему алгоритму.

1. В качестве обобщенного экрана выбирается система из веерообразно расположенных в одной плоскости m непрозрачных секторов с общим центром (рис. 1), а в качестве целевой – функция $\Phi_s(-h) = \Phi_s(\alpha = \rho_0/b_1)$ из уравнения (1), где b_1 – радиус первой зоны Френеля; ρ_0 – длина радиуса вектора точки прохождения луча через плоскость экрана. На рис. 1 ось y перпендикулярна к траектории распространения волны и лежит в плоскости отражающей поверхности. Точка прохождения луча через плоскость экрана дана координатами (η_0, ζ_0) .

2. Решается уравнение целевой функции для фиксированного направления $\alpha = \rho_0/b_1 = 0$, когда луч проходит через общий центр секторов,

$$\Phi_3(-h) = \Phi(\alpha=0) = 0. \quad (2)$$

На этом этапе выявляются все возможные варианты экранов секторного типа, обеспечивающие абсолютное подавление помехового поля в указанном направлении.

3. Из найденных вариантов выбираются симметричные относительно оси y , анализируются пространственные характеристики их областей подавления, и проводится экспериментальная проверка на реальной подстилающей поверхности.

Уравнение целевой функции (2) для обобщенного экрана запишется

$$\Phi_3(\alpha = 0) = 1 - \sum_{j=1}^m \left[\frac{\varphi_j}{2\pi} (1 - e^{i\pi n_j}) \right] = 0, \quad (3)$$

где φ_j – угол раствора j -го сектора, а n_j определяет величину его радиуса в зонах Френеля: $R_j = b_1 \sqrt{n_j}$. Это уравнение допускает решение для двух ситуаций.

При сочетании секторов с одинаковыми радиусами ($n_j = n$) условие абсолютной минимизации целевой функции, вытекающее из уравнения (3), выглядит так:

$$n = 1; \quad \sum_{j=1}^m \varphi_j = \pi, \quad (4)$$

Необходимо отметить, что условие (4) выбрано из множества других (когда при $n = 2, 3, 4, \dots$ сумма углов раствора составляет π) по соображениям наименьших размеров экрана. Также следует указать, что для подавления отраженных сигналов из условий (4) выбираются экраны, симметричные относительно оси y , поэтому в реальном экране число секторов равно $m/2$, а сумма их углов составляет $\pi/2$.

При сочетании секторов с произвольными радиусами анализ уравнения (3) представляется более сложным, и выявить из него оптимальные варианты экранов удастся лишь тогда, когда экран в общем виде состоит из четного числа $m = 2k$ секторов с одинаковыми угловыми растворами $\varphi_j = \varphi$, причем половина из них с радиусом n_1 , а другая половина с радиусом n_2 . В этом случае оптимальные по критерию (2) варианты определяются условиями:

$$n_2 - n_1 = 1; \quad \varphi = \pi/k \quad (5)$$

Здесь при выборе реального экрана для подавления отражений от плоскости также следует наложить на (5) условие симметрии относительно оси y .

Условия (4) и (5) определяют реальный вариант обобщенного экрана секторного типа, рассчитанный на максимальное подавление помехового поля в фиксированном направлении. Практический интерес представляет также величина области подавления, создаваемая экраном вблизи этого направления.

На основании решения задачи дифракции Френеля на плоском секторе [2] был проведен сравнительный анализ пространственных характеристик областей подавления. При этом анализ минимизирующих свойств семейства экранов, определяемого условиями (5), показал, что при любом значении k , определяющем величину угла раствора составляющего сектора, уменьшение радиуса n_1 меньшего из секторов ведет к увеличению ширины области подавления. В предельном случае при $n_1 \rightarrow 0$ (или $n_2 = 1$), когда условия (5) обращаются в условия (4), ширина области подавления принимает максимальное значение. При этом площадь экрана принимает минимальные размеры. Дальнейший анализ сводился к сравнению областей подавления, создаваемых экранами, конфигурации которых определяются условиями (4).

На рис. 2 приведена серия графиков распределения уровня подавления (эффективного коэффициента отражения Φ_3 , дБ) вблизи главного направления в угломестной плоскости для кольцевого экрана (кривая 1), который также отнесен к классу секторных, и экранов, определяемых условиями (4) (кривые 2, 3, 4).

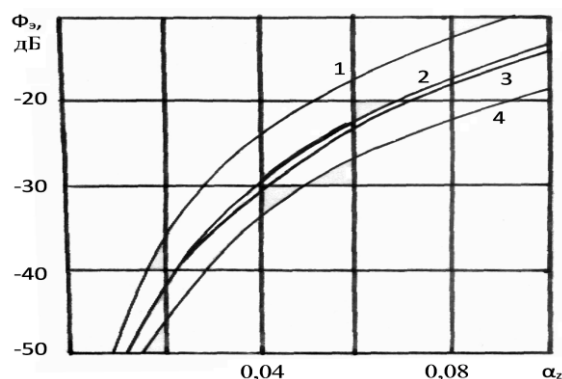


Рис. 2. Расчетное распределение уровня подавления в угломестной плоскости

Отклонение от главного направления выражено безразмерным параметром $\alpha_z = \zeta_0/b_1$ (относительным смещением в плоскости экрана). Ввиду симметрии, обусловленной принятой концепцией зеркального отображения, на рис. 2 представлена лишь одна ветвь зависимости $\Phi_3(\alpha_z)$. Кривые 2, 3, 4 относятся к экранам, состоящим по условиям (4) из секторов с равными угловыми растворами: кривая 2 характеризует экран, определяемый условиями: $n = 1, m = 2$ ($\varphi_1 = \varphi_2 = \pi/2$); кривая 3 – $n = 1, m = 1$ ($\varphi = \pi$); кривая 4 – условиями $n = 1, m = 4$ ($\varphi_j = \pi/4$). Из представленных графиков наглядно видно, что экран, состоящий из двух секторов с угловым раствором $\pi/2$, а реально (с учетом симметрии относительно отражающей плоскости) с угловым раствором $\pi/4$, создает более широкую область подавления, что является решающим при практическом использовании.

Результаты модельных измерений, проведенных с радиоволнами на длине 20 см, показали достаточно высокую эффективность устранения мешающих отражений от земной поверхности на обеих поляризациях и особенно глубокое их подавление в главном (зеркальном) направлении. Было установлено, что при уменьшении величины коэффициента отражения Φ от отражающей поверхности значительно ухудшаются минимизирующие свойства дифракционных экранов. По этой причине ослабляющие свойства экранов на горизонтальной поляризации проявились сильнее, чем на вертикальной, поскольку на горизонтальной поляризации коэффициент отражения оказался больше, чем на вертикальной.

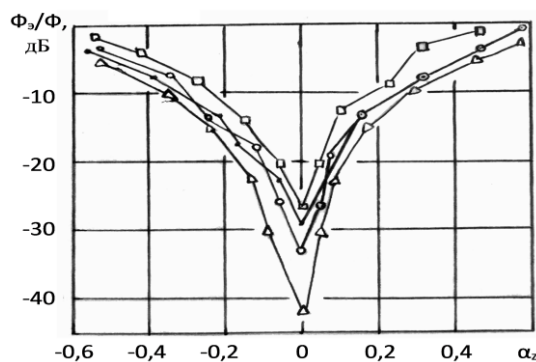


Рис. 3. Экспериментальное распределение уровня подавления в угломестной области

Для иллюстрации экспериментального распределения уровня подавления в угломестной области на рис. 3 представлены полученные графики зависимости относительно эффективного коэффициента отражения Φ_3/Φ от параметра α_z . Выбранные графики соответствуют экранам, теоретические характеристики которых представлены на рис. 2, ($\square - 1; \Delta - 2; \circ - 3; \bullet - 4$). Как видно из графиков, экспериментальные кривые подтверждают достаточно высокую эффективность реального подавления отражений экраном, определяемым условиями $n = 1, m = 2, (\varphi_1 = \varphi_2 = \pi/2)$.

Литература

1. Мельников Ю.М. Кольцевое антенное защитное устройство // Труды науч.-исслед. института радио. – 1975. – №4. – С. 56-64.

2. Методы увеличения помехозащищенности радиолиний / В.Л. Локшин и др. // Электросвязь. – 1975. – №1. – С. 6-11.
3. Bussey H.E. Reflected Ray Suppression // Proc. JRE. – 1950. – V.38. – №12. – P. 1453.
4. Батороев А.С., Хомяк Е.М. Минимизация отражений от земли вблизи зеркальных направлений // Тез. докл. XI Всесоюз. конф. по распространению радиоволн. Ч. III. – Казань. – 1975. – С. 30-32.
5. Preikschat F.K. Screening fences for ground reflection reduction // J. Microwave. – 1964. – V.7. – №8. – P. 54-50.
6. Фейнберг Е.Л. Распространение радиоволн вдоль земной поверхности. – М.: АН СССР, 1961. – 546 с.
7. Батороев А.С. Дифракционное поле от секторных областей в зоне Френеля // Оптика атмосферы и океана. – 2007. – Т.20. – №12. – С. 1137-1141.
8. Батороев А.С. Дифракция Френеля на секторном отверстии // Нелинейный мир. – 2012. – №10. – С. 692-695.

Батороев Анатолий Сократович, кандидат физико-математических наук, ведущий научный сотрудник, Институт физического материаловедения СО РАН, 670047, Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6, e-mail:abatoroev@mail.ru

Batoroev Anatoly Sokratovich, candidate of physical and mathematical sciences, leading researcher, Institute of Physical Materials Science SB RAS, 670047, Ulan-Ude, Sakhyanova Str., 6, e-mail:abatoroev@mail.ru

УДК 621.371: 621.396.43

© А.С. Батороев, И.Д. Ширеторов

РАСЧЕТ ОСЛАБЛЯЮЩИХ ЭКРАНОВ ЩЕЛЕВОГО ТИПА В ВИДЕ МНОГОУГОЛЬНИКОВ

Предложен метод расчета ослабляющих экранов в виде многоугольников, с помощью которого определены их оптимальные параметры, обеспечивающие локальное подавление помехового поля. Исследованы пространственно-частотные характеристики экранов.

Ключевые слова: щелевой экран, ослабление, дифракция.

A.S. Batoroev, I.D. Shiretorov

CALCULATION OF SLOT TYPE ATTENUATING SCREENS IN THE FORM OF POLYGONS

A method of calculation of attenuating screens in the form of polygons has been presented; the optimal parameters providing local suppression of interference field have been defined with its help. The spatial and frequencies characteristics of these screens have been studied.

Keywords: slotted screen, attenuation, diffraction.

В практике использования защитных экранов известны щелевые экраны с прямыми прорезями [1], а также кольцевые и секторные экраны. Для ослабления помеховых полей также представляют интерес щелевые экраны в виде многоугольников, которые из-за своих ограниченных размеров должны иметь узконаправленные характеристики. В данной работе исследованы ослабляющие свойства щелевых экранов в виде правильных многоугольников (треугольника, квадрата и т.д.). Геометрия задачи представлена на рис. 1.

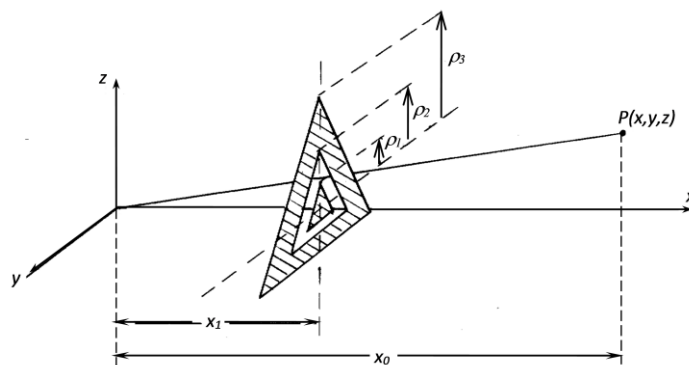


Рис. 1. Геометрия задачи

При минимизации помеховых полей в качестве целевой функции выбираем множитель дифракционного ослабления Φ . Тогда из условия абсолютной минимизации поля в «фокальной» точке, которой соответствуют координаты $(x_0, 00)$ и частота f_0 , уравнение целевой функции запишется:

$$\Phi = \sum_{j=1}^{2k+1} (-1)^{j-1} \cdot \bar{F}(u_j) = 0, \tag{1}$$

где функция $\bar{F}(u_j)$ определяет множитель дифракционного ослабления на базовом экране с обобщенным параметром, определяющим его размеры в соответствии со следующим представлением:

$$u_j = \sqrt{2} \frac{\rho_j}{b_1(x_0)}, j = 1, 2, \dots, 2k + 1, \tag{2}$$

ρ_j – линейный размер соответствующего экрана (рис. 1), $b_1(x_0)$ – радиус первой зоны Френеля в плоскости экрана относительно «фокальной» точки.

В случае щелевых экранов в виде правильных многоугольников, где базовым экраном служит правильный многоугольник, путем разбиения его на $2n$ прямоугольных треугольников, стягивающихся вершинами при острых углах к точке прохождения луча, которая является центром самого многоугольника, решение на основании [2] получается обычным суммированием опорных функций (решений на прямоугольных треугольниках):

$$\bar{F}(u_j) = 1 - 2nf\left(\psi = \frac{\pi}{n}, u_j\right), \tag{3}$$

где $f(\psi, u_j) = \frac{\psi}{2\pi} - \frac{1}{4} f_0(\psi, u)$,

$$f_0(\psi, u_j) = \frac{e^{\frac{i\pi}{2}u_j^2}}{\pi} \left[\sum_{k=0}^{\infty} (-1)^k \frac{(\pi \cdot u_j^2)^{2k}}{(4k-1)!} \cdot C_{2k}(\psi) - i \sum_{k=0}^{\infty} (-1)^k \frac{(\pi \cdot u_j^2)^{2k+1}}{(4k+1)!} \cdot C_{2k+1}(\psi) \right] \tag{4}$$

Функция $f(\Psi, u_j)$ определяет указанное решение на отверстии в виде прямоугольного треугольника при прохождении луча через вершину при остром угле Ψ . В формуле (4) $C_\nu = 2 \int_0^\Psi \sin^{2\nu} t dt$, а Френелевский параметр u_j согласно формуле (2) соответствует гипотенузе прямоугольного треугольника ρ_j .

В частном случае для правильного треугольника множитель ослабления вычисляется по формулам (3) и (4) при $n = 3, \Psi = \pi/3$. Решение уравнения (1) с использованием соответствующих функций (3) для каждого вида экрана осуществлено на базе ранее разработанного метода годографа [1]. Полученные результаты представлены на рис. 2 для треугольного экрана ($n = 3$) с различным числом щелей k .

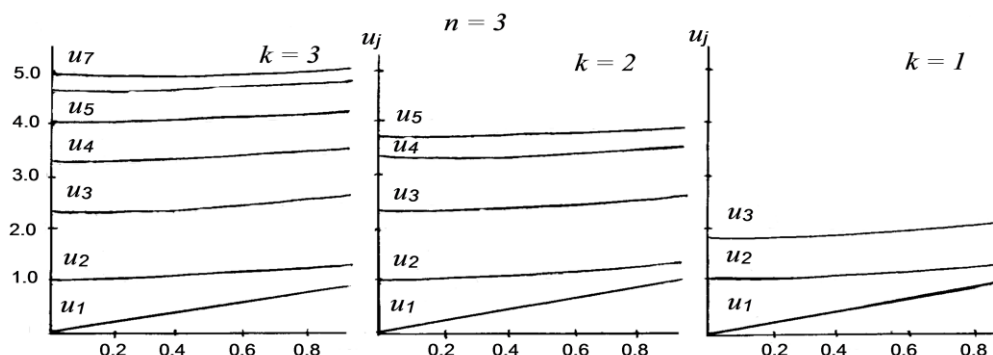


Рис. 2. Оптимальные параметры для треугольника экрана ($n = 3$) с различным числом щелей k

Однако найденная серия щелевых экранов с оптимальным размещением его составляющих элементов обеспечивает максимальное (локальное) подавление помехового поля в «фокальной» точке, а

практический интерес имеют экраны, обеспечивающие эффективное подавление помехового поля в некотором пространстве вокруг «фокальной» точки, а также в некотором частотном диапазоне.

В отличие от экранов, описанных в [1], естественный интерес представляет исследование распределения дифракционного поля, создаваемого оптимизированными экранами ограниченных размеров в перпендикулярной к направлению распространения плоскости yz .

Методика расчета этого распределения сводится к расчету функции Φ по формулам (3) и (4) в произвольной точке пространства, определяемого координатами:

$$q_y = \frac{y}{b_1(x_0)} = \frac{y}{\sqrt{\lambda m(1-m)}x_0}, \quad m = \frac{x_1}{x_0}$$

$$q_z = \frac{z}{b_1(x_0)} = \frac{z}{\sqrt{\lambda m(1-m)}x_0}$$

характеризующими смещение исследуемой точки от «фокальной». Этой точке в плоскости экрана соответствует точка стягивания вершин прямоугольных треугольников, полученных при соответствующих разбиениях. Причем эта точка смещена от центральной точки, соответствующей «фокальной» точке, как по вертикали, так и по горизонтали.

На рис. 3 представлены результаты расчета в виде линий постоянного уровня подавления, которые дают общую картину распределения дифракционного поля вокруг их наименьшего уровня в плоскости yz . Эти линии в случае экранов в виде правильных треугольников близки по форме к окружности.

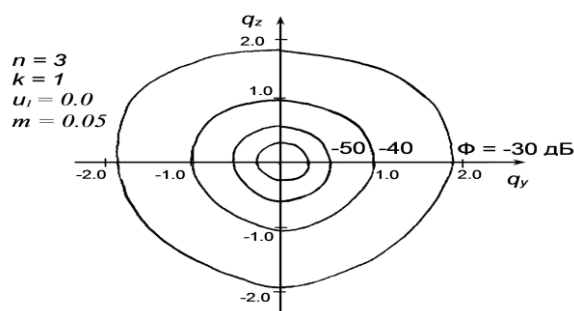


Рис. 3. Линии постоянного уровня подавления

Расчет частотных характеристик экранов можно осуществить путем введения параметра $q_f = (f - f_0)/f_0$ и вычисления Φ по формулам (3) и (4) с учетом этого параметра. На рис. 4 приведено сравнение частотных характеристик, создаваемых однощелевыми экранами в виде различных видов правильных многоугольников ($n = 3, 4, 6$), а также однокольцевыми экранами с $u_1=0,0$. Частотный диапазон эффективного подавляющего действия шире у экранов в виде правильных треугольников по сравнению с остальными видами, а также по сравнению с кольцевым экраном.

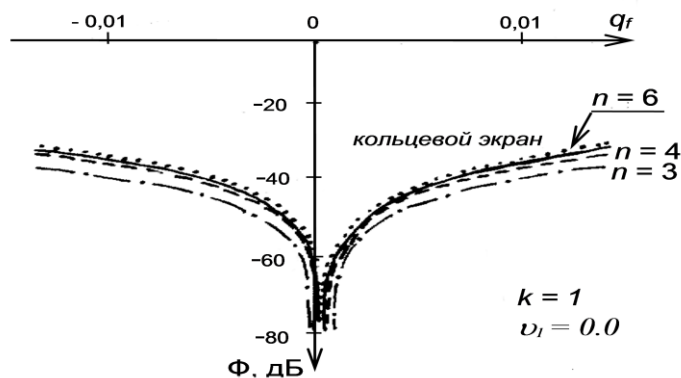


Рис. 4. Частотные характеристики однощелевых экранов для различных многоугольников ($n = 3, 4, 6$)

Для проверки теоретических расчетов проведены модельные измерения. Степень подавления помехового поля, обеспечиваемая синтезированными экранами, составила 30-40 дБ, что показывает эффективность выбранного метода исследования.

Литература

1. Батороев А.С. Щелевые дифракционные экраны для минимизации волновых полей // Физическая акустика. Распространение и дифракция волн: сб. тр. XIII сессии Росс. акустического общества. – М.: ГЕОС, 2003. – Т.1. – С. 216–219.

2. Батороев А.С., Чимитцыденов Э.Р. Дифракционное поле от экранов в виде многоугольников // Тр. XII Всерос. школы конф. по дифракции и распространению волн. – М., 2001. – С. 440–441.

Батороев Анатолий Сократович, кандидат физико-математических наук, ведущий научный сотрудник, Институт физического материаловедения СО РАН, 670047, Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6, e-mail:abatoroev@mail.ru

Ширеторов Игорь Дондупович, ведущий инженер, Институт физического материаловедения СО РАН, 670047, Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6, e-mail:shiret@mail.ru

Batoroev Anatoly Sokratovich, candidate of physical and mathematical sciences, leading researcher, Institute of Physical Materials Science SB RAS, 670047, Ulan-Ude, Sakhyanova Str., 6, e-mail:abatoroev@mail.ru

Shiretorov Igor Dondupovich, leading engineer, Institute of Physical Materials Science SB RAS, 670047, Ulan-Ude, Sakhyanov Str., 6, e-mail:shiret@mail.ru

УДК 62-63

© С.Л. Буянтуев, А.С. Кондратенко

ФИЗИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ЭЛЕКТРОДУГОВОЙ ЗОНЫ В ПЛАЗМЕННОМ РЕАКТОРЕ СОВМЕЩЕННОГО ТИПА

Рассматривается модель расчета электродуговой зоны плазменного реактора совмещенного типа. Расчет производится с помощью формулы мощности постоянного тока, а также диаметра электродуговой камеры принимаемого за определяющий размер. Вычисляются плотность тока дуги, градиент напряжения, индукция, а также окружная скорость вращения дуги.

Ключевые слова: электродуговая плазменная обработка, электрическая дуга, электрическая и тепловая мощности, плотность тока, градиент напряжения, индукция магнитного поля.

S.L. Buyantuev, A.S. Kondratenko

A PHYSICAL MODEL OF ELECTRIC ARC ZONE IN A PLASMA REACTOR OF COMBINED TYPE

A calculation model of electroarc zone of a plasma reactor of combined type is considered. The calculation is made by means of a formula of direct current capacity and also of a diameter of electric arc chamber adopted as a defining size. The density of arc current, gradient of pressure, induction and also circular speed of arc rotation are calculated.

Keywords: electric arc plasma processing, electric arc, electric and thermal capacities, density of current, gradient of pressure, induction of magnetic field.

Значение ископаемых углей как источника энергии и сырья для промышленности все более возрастает. Особое внимание уделяется бурным углям, добыча которых постоянно увеличивается. Они рассматриваются не только как энергетическое топливо, но также как сырье для химико-технологической переработки. Однако такие угли отличаются высоким содержанием влаги, характеризуются пониженной теплотой сгорания, при хранении на воздухе разрушаются. Для устранения данных недостатков используются методы деструктивно-термической переработки, позволяющие получать из бурных углей высококачественную продукцию, необходимую для использования в промышленности. Основой процесса получения целевой продукции из угля при любом его техническом оформлении является термодеструкция [1].

В качестве нового способа обработки бурных углей и получения угольных сорбентов возможно использование низкотемпературной плазмы, которая значительно повышает эффективность переработки и активации углей за счет интенсификации процессов пиролиза, протекающих под действием высокой температуры и большой удельной мощности, а также из-за высокой концентрации активных радикалов, ионов и электронов [2]. Для исследования процессов газификации и пиролиза углей была создана универсальная плазменная модульная установка совмещенного типа (рис. 1), которая открывает возможность комплексного подхода к получению активированного угля и синтез-газа.

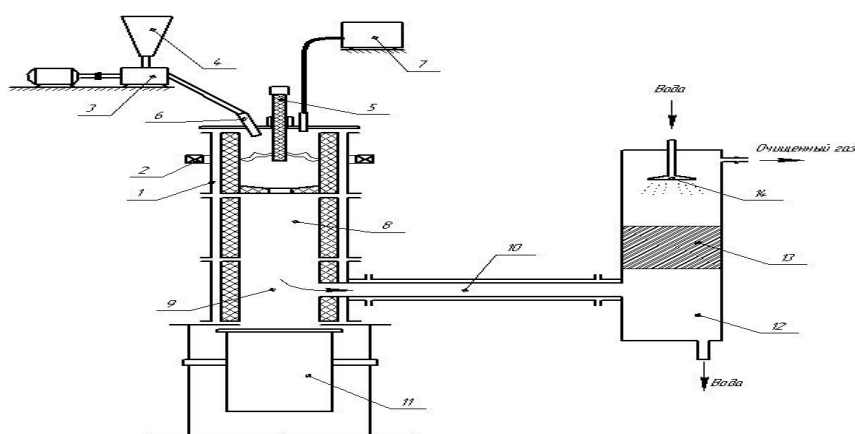


Рис. 1. Плазменный модульный реактор совмещенного типа. 1 – реактор; 2 – магнитная катушка; 3 – дозатор; 4 – бункер сырья; 5 – катод; 6 – эжектор; 7 – парогенератор; 8 – камера муфеля; 9 – камера разделения; 10 – труба вывода газа; 11 – сборник твердого остатка; 12 – скруббер; 13 – фильтр; 14 – ороситель

Применение модульного принципа позволяет упростить конструкцию, облегчить ремонт и эксплуатацию оборудования, уменьшить энерго- и металлозатраты.

Реагенты (угольная дробленка, пар) поступают сверху через крышку реактора в межэлектродный промежуток, где дуга постоянного тока вращается с помощью внешней электромагнитной катушки. Проходя через высокотемпературную электродуговую зону (рис. 2), реагенты вступают в реакцию. В результате реакции пароводяной газификации образуется синтез-газ, состоящий преимущественно из CO (угарного газа) и H₂ (водорода). Крупный твердый остаток падает в бункер пиролиза и активации, а мелкодисперсные частицы вместе с синтез-газом «засасываются» в скруббер, где и происходит их улавливание.

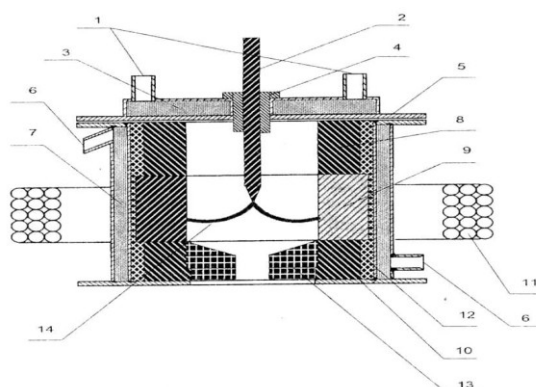


Рис. 2. Электродуговая камера плазменного реактора. 1 – ввод и вывод охлаждающей воды в крышке плазменного реактора; 2 – графитовый стержень (катод); 3 – охлаждающая вода; 4 – изолятор; 5 – крышка плазменного реактора; 6 – ввод и вывод охлаждающей воды плазменного реактора; 7 – охлаждающая вода; 8 – верхнее графитовое кольцо; 9 – анодное графитовое кольцо; 10 – нижнее графитовое кольцо с выемкой для установки диафрагмы; 11 – соленоид; 12 – графитовая крошка; 13 – графитовая диафрагма; 14 – электрическая дуга

В эксперименте использовался уголь, размеры фракций которого составляли после просеивания от 0,1 до 1 мм. Уголь пропускается через плазмохимический реактор с вращающейся магнитным полем дугой. При равномерном вращении анодного пятна дуги между кольцевым катодом в реакторе образуется сплошная плазменная среда со средней температурой 2500-3000 К. За счет этого подаваемые сверху в реактор частицы угля полностью проходят термохимическую обработку плазмой. Время пребывания частиц угля в плазменной зоне зависит от размера фракции, регулируется установкой диафрагмы в нижней части плазменного реактора и составляет от 0,1 до 1 с.

В электродуговой зоне реактора описываемого типа вводимая в камеру электрическая мощность в электрической дуге превращается в тепловую. Таким образом, электродуговая зона является зоной генерирования тепловой энергии, ее поглощения, она перекрывает все сечение камеры, позволяет регулировать время пребывания в ней угольной пыли, концентрацию мощности и, следовательно, температуру. Эта зона по высоте ограничена плоскостями, перпендикулярными оси камеры и проходящими через конец электрода (верхняя) и через середину электромагнитной катушки-соленоида (нижняя). Тепловая энергия генерируется в зоне вращающейся дугой и под влиянием течений газа, получающегося при термическом воздействии на угольную пыль, распределяется по всему ее объему.

Мощность зоны генерирования определяется условием равномерного ее распределения. Для этого используется формула мощности постоянного тока:

$$P_p = U_p I_p, \tag{1}$$

где: P_p – мощность реактора; U_p и I_p – соответственно напряжение и сила тока реактора. В экспериментах по термической обработке углей использовались следующие значения напряжения и силы тока: $U_p = 200$ В; $I_p = 200$ А.

В расчетах диаметр камеры реактора принимается за определяющий размер, и все основные закономерности электродуговой зоны выражаются через него. Это дает возможность распространить результаты эксперимента, полученные на реакторах малой мощности, на геометрически подобные реакторы большой мощности и, следовательно, больших диаметров камеры. Ток реактора I_p выражается через плотность тока, отнесенную к площади сечения камеры:

$$I_p = \Delta i_p \pi D_k^2 / 4. \tag{2}$$

Соответственно, плотность тока $\Delta i_p = 4 I_p / \pi D_k^2 = 1,132$ А/см².

Напряжение реактора U_p представляется через градиент напряжения межэлектродного промежутка:

$$U_p = E_p D_k / 2. \tag{3}$$

Здесь $D_k/2$ – межэлектродный промежуток, к которому относят напряжение дуги для определения градиента напряжения (при реакторе со стержневым катодом).

Соответственно градиент напряжения $E_p = 2 U_p / D_k = 26,7$ В/см. В итоге с учетом выражений для I_p и U_p выводится формула для мощности реактора:

$$P_p = U_p \cdot I_p = \pi/4 \cdot 1/2 E_p \Delta i_p D_k^3 \approx 0,39 E_p \Delta i_p D_k^3, \tag{4}$$

которая равна: $P_p \approx 0,39 E_p \Delta i_p D_k^3 = 0,39 \cdot 26,7$ В/см $\cdot 1,132$ А/см² $\cdot (15)^3$ см³ = 40 кВА = 40 кВт.

В результате преобразований делается вывод, что выделяемая в объеме зоны генерирования тепловая мощность, равная вводимой электрической мощности, пропорциональна кубу диаметра камеры, она же пропорциональна плотности тока Δi_p и градиенту напряжения E_p или иначе объемной мощности W_p , выделяемой в зоне. Величина W_p , определяющая температурный уровень, является, как очевидно, константой для данного производства на геометрически подобных реакторах:

$$W_p = \text{const}. \tag{5}$$

Следовательно, можно принять константами Δi_p и E_p :

$$\Delta i_p \approx \text{const}. \tag{6}$$

$$E_p \approx \text{const}. \tag{7}$$

Величину $\Delta i_p \equiv I_p / D_k^2$ определяют с помощью горячих моделей [3] из условий высоких технологических показателей при высокой производительности установки. Затем при заданном диаметре реактора ее величину обеспечивают выбором тока. Из изложенного следует, что для подобия тепловых

зон необходимо в качестве константы принять также индукцию внешнего магнитного поля (от электромагнитной катушки) на оси камеры:

$$B \approx \text{const.} \quad (8)$$

Естественно, если тепловая мощность реактора изменяется пропорционально кубу его диаметра, то, соответственно, перерабатываемый материал (уголь) при постоянстве энергии, необходимой на единицу массы, нужно подавать в него пропорционально кубу диаметра с учетом КПД:

$$G_{\text{час}} = P_p \eta_T / m, \quad (9)$$

где: $G_{\text{час}}$ – часовая загрузка угля, кг; η_T – термический КПД; m – расход энергии на обработку 1 кг угля.

Зависимость $E_p \approx \text{const}$ при $B \approx \text{const}$, $I_d / D_k^2 \approx \text{const}$ и выходе газа, пропорциональном D_k^3 , подтверждена экспериментально для камер диаметром 10, 15 и 20 см (рис. 3) [4]. При D_k , равном 15 и 20 см, градиенты напряжения практически совпадают: при $D_k = 10$ см E_p больше E_p 15 см и E_p 20 см. В последнем случае, видимо, сказывается повышенное охлаждающее действие стенок при малом диаметре камеры, а также нелинейность вольтамперных характеристик. В соответствии с этим делается заключение, что камеры слишком малого диаметра непригодны для моделирования.

Зная величину констант (5–8) для данного процесса с учетом формулы (7), а также расхода энергии на обработку 1 т угля, можно определить диаметр камеры геометрически подобного реактора и другие его размеры при различных мощностях или производительности по углеобработке [5].

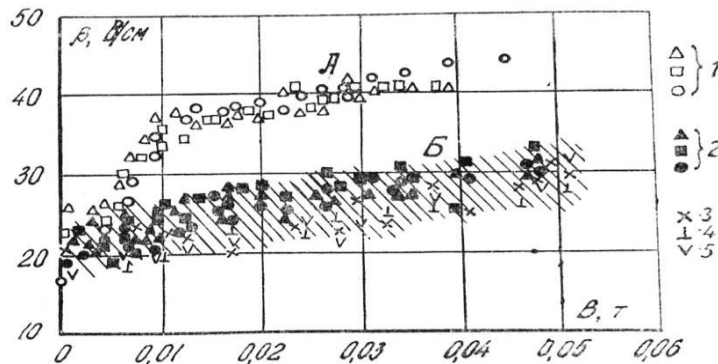


Рис. 3. График изменения зависимости $E_p = f(B)$ в камерах диаметром 10 см (кривая А), 15 и 20 см (кривая Б; залитые точки соответствуют диаметру 15 см, фигурные – диаметру 20 см)

Далее находится скорость движения дуги по кольцевому электроду, учитывая при этом, что в реакторах для подобия тепловых зон сохраняются одинаковыми плотность тока в сечении камеры $I_d / D_k^2 \approx \text{const}$ и индукция магнитного поля $B \approx \text{const}$. Из равенства газодинамических сил сопротивления движению [4] и электромагнитных движущих (на единицу длины) имеем:

$$B \cdot I_d \sim (s \cdot v_{\text{окр}}^2 \cdot c \cdot \rho) / 2g, \quad (10)$$

где: s – миделево сечение дуги; $v_{\text{окр}}$ – скорость ее движения по кольцевому электроду; ρ – весовая плотность среды; c – безразмерный коэффициент; g – ускорение силы тяжести. Отношение $\rho / 2g$ для данной среды и при заданной температуре ее нагрева можно принять постоянным. Далее считаем cs эквивалентным миделевым сечением $s_{\text{экр}}$. Тогда на основании равенства (1.10) получается:

$$v_{\text{окр}} \sim (B \cdot I_d / s_{\text{экр}})^{1/2}$$

Поскольку $I_d \sim D_k^2$, $B \approx \text{const}$ и $s_{\text{экр}} \approx \text{const}$, то окончательно имеем:

$$v_{\text{окр}} \sim D_k. \quad (11)$$

В электродуговом реакторе скорость движения дуги по кольцевому электроду (аноду) при $B \approx \text{const}$ и $I_d \sim D_k^2$ примерно пропорциональна диаметру камеры D_k или, что тоже самое, во всех геометрически подобных реакторах электрические дуги вращаются с примерно постоянными угловыми скоростями. Это одно из условий подобия тепловых зон. В исследуемом реакторе производительность по обработке угля пропорциональна примерно кубу диаметра камеры. Необходимо определить, как зависит кинетическая энергия струй, несущая способность, от диаметра камеры. Для этого необходимо воспользоваться формулой:

$$\sum_0^1 1/2 \rho \cdot v^2 = I_d \cdot \sum_0^1 \Delta i_{\text{разн}} l_{\text{ед}}, \tag{12}$$

учитывая, что плотность тока электродных пятен дуг достаточной силы тока, находящихся в одних и тех же условиях, с изменениями тока меняется незначительно [6]. Используя зависимость миделева сечения от тока и напряженности магнитного поля, необходимо исходить из модели «обдуваемой» дуги, при которой она представляется сплюснутой с лобовым (к движению) размером сечения, постоянным при изменениях тока. Ввиду того, что ток дуги в реакторе выбран пропорциональным D_k^2 , при постоянном лобовом размере размер ее сечения, перпендикулярный лобовому, при сохранении прочих условий должен быть пропорциональным D_k^2 , а плотность тока в сечении дуги оставаться неизменной. Дуга у кольцевого электрода, где скорость ее вращения максимальна, имеет заметное расширение [7]. Оно возрастает с увеличением D_k и соответственно тока, так как при этом согласно формуле (11) повышается и скорость дуги – изменяются условия ее существования. Перпендикулярный лобовому размер столба растет при этом быстрее, чем D_k^2 . Поскольку $v_{\text{окр}} \sim D_k$, то соответственно с ростом D_k и тока будет увеличиваться перпендикулярный лобовому размер сечения дуги D_k^2 и пропорционально снижаться плотность тока у кольцевого электрода. На стержневом электроде (катоде) плотность тока в пятне значительно не изменяется, так как условия его существования здесь при этом не претерпевают изменений. В связи с ростом разности плотностей тока на стержневом и кольцевом электродах растут как струйные течения, так и несущая способность дуги [8]. Следовательно, для плазменного реактора имеется следующее соотношение:

$$\sum_0^1 \Delta i_{\text{разн}} l_{\text{ед}} = (\Delta i_{\text{max}} - \Delta i_{\text{min}}) \sim D_k. \tag{13}$$

Формула (12) для данного случая и для однотипных реакторов с изменением диаметра камер может быть записана в виде:

$$\sum_0^1 1/2 \rho \cdot v^2 \approx I_d \sum_0^1 \Delta i_{\text{разн}} l_{\text{ед}} \sim D_k^3. \tag{14}$$

В приведенных формулах Δi_{max} и Δi_{min} – плотности тока на концах дуги. Несущая способность дуг (кинетическая энергия струй) так же, как и производительность при обработке угля, пропорциональна кубу диаметра камеры D_k^3 (при $B \approx \text{const}$ и $I_d \sim D_k^2$). Таким образом, получена важная закономерность электродуговой зоны, указывающая пути организации эффективной обработки угля в плазменном реакторе.

Следующим этапом моделирования электродуговой зоны реактора является определение тепловых потерь в электромагнитной катушке (джоулево тепло) с увеличением диаметра камеры реактора. Известно, что магнитная индукция B в центре кругового тока рассчитывается по формуле:

$$B = \mu_a I_{\text{э-м.к}} / a, \tag{15}$$

где: μ_a – абсолютная магнитная проницаемость вещества; a – радиус реактора; $I_{\text{э-м.к}}$ – ток катушки.

Магнитная индукция в опытах при $I_{\text{э-м.к}} = 50$ А составила $B = 0,001$ Тл. Из приведенной формулы вытекает, что при сохранении величины магнитной индукции на оси реактора неизменной ток в катушке должен возрастать пропорционально увеличению диаметра камеры реактора ($2a = D_k$). Соответственно, джоулевы потери мощности будут пропорциональны произведению квадрата тока катушки на электрическое сопротивление ее витков. При увеличении диаметра катушки ($D_k = 2a$) растут длина ее обмотки и сопротивление, но при этом вследствие повышения тока увеличивается сечение обмотки и сопротивление падает, поэтому результирующее сопротивление катушки не изменяет-

ся. Тепловая мощность будет повышаться пропорционально D_k^2 , и относительные потери в электромагнитной катушке ($P_{кат.}/P_{реакт.}$) с ростом мощности реактора и его диаметра будут уменьшаться [3, 5]. Если же с ростом диаметра камеры реактора будет увеличиваться и магнитная индукция, то при этом потери мощности в катушке возрастут пропорционально D_k^3 , а относительные потери останутся неизменными (~1%). Следовательно, магнитные поля можно применять для управления термическими зонами реактора [7, 9].

В электродуговой зоне при $B \approx \text{const}$ и $I_d \sim D_k^2$ силы, движущие дугу вокруг анода $F = BI_d$, пропорциональны D_k^2 , им равны и силы сопротивления движению $F_{сопр.} \sim D_k^2$, и сила упругости $F_{упр.} \sim I_d \sim D_k^2$. Но поскольку интенсивность закручивания дуг определяется этими же силами и все они изменяются одинаково при изменении диаметра камеры, то можно считать, что при этих условиях закрученность дуговых столбов с изменением D_k остается постоянной.

Из вышесказанного следует важный вывод: в дуговых реакторах совмещенного типа при $B \approx \text{const}$ и $I_d / D_k^2 \approx \text{const}$ число витков закручивания дуг не изменяется:

$$\omega \approx \text{const} \quad (16)$$

Литература

1. Грязнов Н.С. Пиролиз углей в процессе коксования. – М.: Металлургия, 1983. – 184 с.
2. Буянтуев С.Л., Старинский И.В. Патент РФ №2314996. Способ получения активированного угля и способ для его осуществления. Опубликовано 20.01.2008. – БИ. – №2.
3. Сергеев П.В. Электрическая дуга в электродуговых реакторах. – Алма-Ата: Наука, 1978. – 140 с.
4. Брон О.Б. Движение электрической дуги в магнитном поле // Электричество. – 1966. – №7. – С. 76-81.
5. Захаркин Р.Я. Коаксиальный плазматрон с внешним и внутренним соленоидом // Физика, техника и применение низкотемпературной плазмы. – Алма-Ата: Наука, 1970. – С. 431-435.
6. Сергеев П.В., Шепель Г.А. К определению плотности тока электродных пятен электрической дуги // Инженерно-физический журн. – 1967. – Т. XIII. – №2. – С. 436-441.
7. Характеристики электродугового реактора коаксиального типа, предназначенного для термической переработки пылей / Ш.Ш. Ибраев и др. // Проблемы теплоэнергетики и прикладной теплофизики. – Алма-Ата: Наука, 1979. – Вып. 11. – С. 135-142.
8. Сергеев П.В., Шепель Г.А., Габбасова Р.З. Об анодной плотности тока электрической дуги с угольными электродами // Инженерно-физический журн. – 1967. – Т. XII. – №5. – С. 237-243.
9. О несущей способности дуги, горящей в коаксиальном нагревателе / П.В. Сергеев и др. // Проблемы теплоэнергетики и прикладной теплофизики. – Алма-Ата: Наука, 1975. – Вып. 10. – С. 27-32.

Буянтуев Сергей Лубсанович, доктор технических наук, профессор, кафедра «Электрические сети промышленных предприятий и сельского хозяйства», Восточно-Сибирский государственный университет технологий и управления, e-mail: buyantuevsl@mail.ru

Кондратенко Анатолий Сергеевич, аспирант, кафедра машиноведения, Бурятский государственный университет, e-mail: cubanit@yandex.ru

Buyantuev Sergey Lubsanovich, doctor of technical sciences, professor, Department of Electrical Network of Industries and Agriculture, East-Siberian State University of Technologies and Management, 670013, Ulan-Ude, Zherdev Str., 35-145, e-mail: buyantuevsl@mail.ru

Kondratenko Anatoly Sergeevich, postgraduate student, Department of Engineering Science, Buryat State University, 670009, Ulan-Ude, settlement Zelyony, 13-1, e-mail: cubanit@yandex.ru

УДК 539.216.2:539.213.2:539.2

© А.Л. Семенов, А.А. Гаврилюк, Е.А. Голыгин,
А.Ю. Моховиков, А.Р. Гафаров, Н.В. Морозова, Ю.В. Пузанков

ВЛИЯНИЕ ТЕРМОЦИКЛИРОВАНИЯ НА ДИНАМИЧЕСКИЕ МАГНИТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ БЫСТРОЗАКАЛЕННЫХ ЛЕНТ FeCoCrSiB И FeCoB

*Работа выполнена при финансовой поддержке
РФФИ (№11-08-00362-а и №12-08-31476 мол_а)*

Проведено исследование влияния режимов предварительных термомагнитных обработок и процесса термоциклирования на динамические магнитные характеристики наноструктурированных металлических лент различных составов. Показано, что исследуемые ленты демонстрируют принципиально различное поведение

динамических магнитных характеристик от температуры нагрева и температуры термомагнитной обработки.

Ключевые слова: динамические магнитные свойства, быстрозакаленные металлические ленты, магнитная анизотропия, термоциклирование, магнитный гистерезис, магнитная доменная структура.

A.L. Semenov, A.A. Gavriulik, E.A. Golygin,
A.Yu. Mokhovichov, A.R. Gafarov, N.V. Morozova, Yu.V. Puzankov

INFLUENCE OF THERMOCYCLING ON DYNAMIC MAGNETIC PROPERTIES OF FeCoCrSiB AND FeCoB RAPID-QUENCHED RIBBONS

In the article the influence of pretreated thermomagnetic annealing modes and thermocycling on dynamic magnetic properties of nanostructural metallic ribbons has been researched. It has been revealed that the studied ribbons demonstrate principally different behavior of dynamic magnetic properties that depend on heating temperature and thermomagnetic annealing temperature.

Keywords: dynamic magnetic properties, rapid-quenched metal ribbons, magnetic anisotropy, thermocycling, magnetic hysteresis, magnetic domain structure.

Быстрозакаленные металлические ленты на основе переходных металлов относятся к классу наноструктурированных магнитных материалов, свойства которых во многом определяются композиционным и топологическим атомным упорядочением. Одним из эффективных способов изменения ближнего и дальнего порядка в расположении атомов является проведение предварительной термомагнитной обработки при температуре большей, чем температура Кюри, но меньшей, чем температура их перехода в микрокристаллическое состояние [1].

В работе проведены исследования влияния режимов предварительных термомагнитных обработок и процесса термоциклирования на динамические магнитные характеристики наноструктурированных металлических лент составов $Fe_{64}Co_{21}B_{15}$ и $Fe_{67}Co_{10}Cr_3Si_{15}B_5$, полученных методом быстрой закалки из расплава. Образцы в виде полосок длиной 0,05 м, толщиной 25-30 мкм и шириной 0,001 м прошли предварительную обработку в вакууме 10-3 мм рт. ст. Температура обработки образцов $Fe_{64}Co_{21}B_{15}$ изменялась в интервале от 250 до 350 °С, а образцов $Fe_{67}Co_{10}Cr_3Si_{15}B_5$ – в интервале от 330 до 410 °С. Время обработки – 20 мин. Постоянное магнитное поле, ориентированное перпендикулярно длине полосок, составляло 40 кА/м. Целью проведения термомагнитной обработки являлось снятие в лентах внутренних закалочных напряжений и наведение одноосной анизотропии с осью легкого намагничивания, перпендикулярной длине образца.

Влияние термоциклирования на динамические магнитные параметры металлических лент (коэрцитивную силу H_C и остаточную индукцию B_r) исследовалось в интервале температур от 200 до 210, 250 и 290 °С. Скорость линейного нагрева составляла 50°С/мин. Частота перемагничивающего поля – 1000 Гц.

На рис. 1 приведены петли гистерезиса наноструктурированных лент состава $Fe_{64}Co_{21}B_{15}$, прошедших предварительную термомагнитную обработку при 290 °С при термоциклировании в интервалах 200-210 °С и 200-290 °С соответственно. Приведенные петли гистерезиса свидетельствуют о наличии у лент наведенной одноосной анизотропии при комнатных температурах. Увеличение температуры нагрева ленты до 210 °С не приводит к разрушению наведенной анизотропии, хотя и увеличивает значение B_r и H_C . Последующее охлаждение ленты от 210 °С до комнатной температуры не приводит к разрушению одноосной анизотропии. Иная ситуация возникает при нагреве ленты до 290 °С. Нагрев до такой температуры приводит к резкому увеличению значений H_C и B_r , что свидетельствует о разрушении наведенной одноосной анизотропии и переходу к намагничиванию путем смещения доменных границ. При дальнейшем охлаждении до комнатных температур также наблюдается увеличение значений H_C и B_r , что связывается с процессами стабилизации доменной структуры в результате направленного упорядочения пар атомов Fe и Co. Похожее поведение петель гистерезиса при термоциклировании лент состава $Fe_{64}Co_{21}B_{15}$ наблюдается для диапазона температур предварительной обработки от 250 до 330 °С.

Рассмотрим характер изменения петель гистерезиса для лент состава $Fe_{64}Co_{21}B_{15}$, прошедших предварительную термомагнитную обработку при $T_{pr}=350^\circ\text{C}$. При нагреве лент до 210 °С в образцах сохраняется одноосная анизотропия, а процесс перестройки доменной структуры в магнитном поле осуществляется путем поворота намагниченности. Охлаждение лент от 210 до 20 °С не приводит к

заметным изменениям в механизме перемагничивания ленты. Однако, в отличие от лент, прошедших предварительную термомагнитную обработку при меньших температурах ($T_{pr} < 350$ °С), нагрев до температуры 290 °С приводит лишь к незначительному увеличению H_C и V_r . При этом наведенная одноосная анизотропия в исследованных лентах сохраняется, а последующее охлаждение ленты до комнатных температур приводит к увеличению коэрцитивной силы и остаточной индукции.

Из анализа зависимостей остаточной индукции V_r лент состава $Fe_{64}Co_{21}B_{15}$ от температуры нагрева (остывания) образцов T_h , прошедших предварительную обработку при разных температурах T_{pr} , следует, что температура нагрева, при которой происходит разрушение наведенной одноосной анизотропии, определяется температурой проведения термомагнитной обработки (чем выше температура термообработки, тем выше температура разрушения наведенной одноосной анизотропии). Однако температура, при которой происходит разрушение наведенной одноосной анизотропии, всегда ниже, чем температура проведения термомагнитной обработки. Разрушение наведенной одноосной анизотропии в исследуемых лентах сопровождается увеличением коэрцитивной силы и остаточной индукции лент, а также изменением механизма перемагничивания (переход от процесса вращения намагниченности к процессу смещения доменных границ). Охлаждение ленты от максимальной температуры нагрева до комнатной температуры также сопровождается ростом коэрцитивной силы и остаточной индукции, что связывается с процессами стабилизации доменных границ. В процессе второго цикла «нагрев–охлаждение» температурный гистерезис магнитных параметров, таких как V_r и H_C , составляет не более 3%.

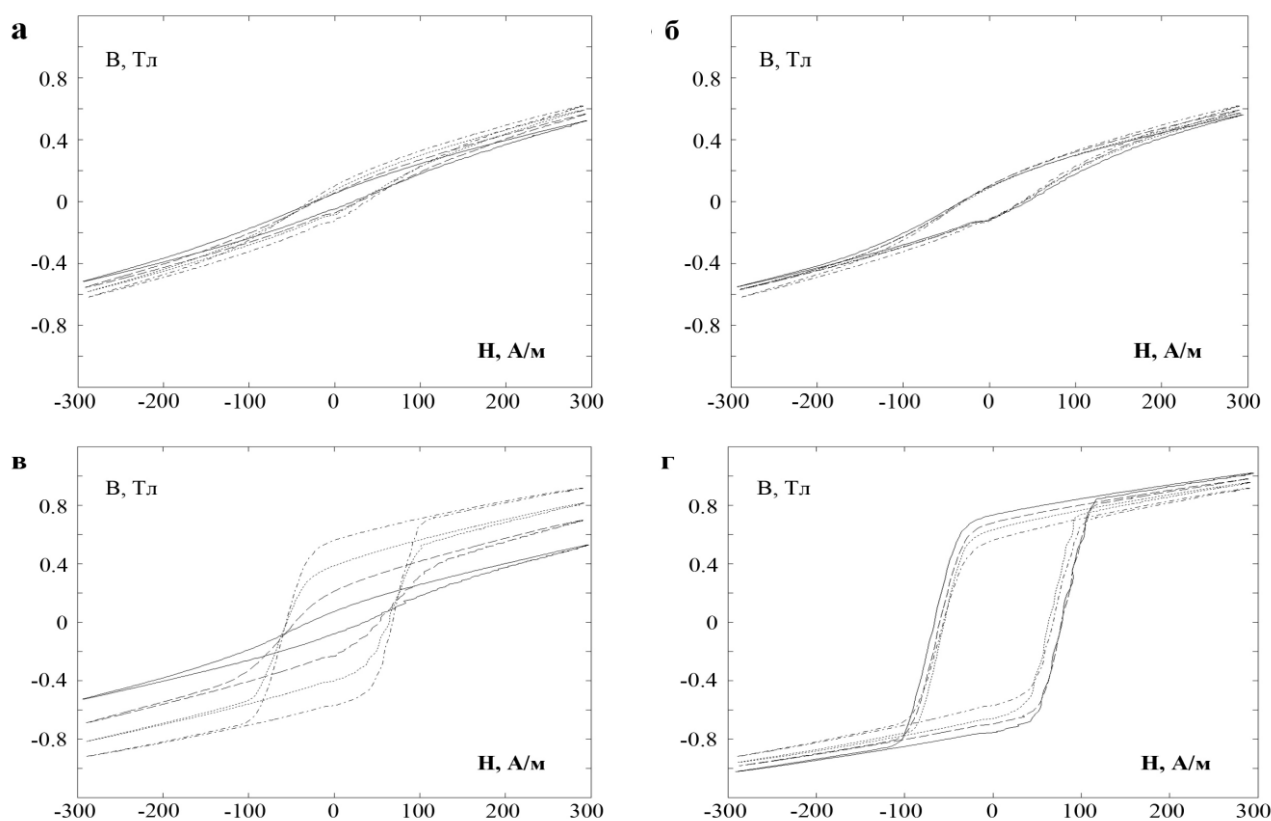


Рис. 1. Петли гистерезиса аморфных металлических лент состава $Fe_{64}Co_{21}B_{15}$, прошедших термомагнитную обработку при $T_{pr}=290$ °С в процессе цикла «нагрев – остывание». Максимальная температура нагрева: (а, б) – $T_h=210$ °С; (в, г) – $T_h=290$ °С. (а, в) – нагрев; – 20 °С, – – 190 °С, ... 200 °С, --- 210°С; (б, г) – остывание; – 20 °С, – – 200 °С, ... 260°С, --- 290 °С

Таким образом, можно утверждать, что проведение первого цикла «нагрев–охлаждение» (при максимальной температуре нагрева 290 °С) после предварительной обработки лент состава $Fe_{64}Co_{21}B_{15}$ позволяет стабилизировать их атомную и магнитную структуру.

Рассмотрим теперь влияние температуры на поведение динамических магнитных характеристик наноструктурированных металлических лент состава $\text{Fe}_{67}\text{Co}_{10}\text{Cr}_3\text{Si}_{15}\text{B}_5$, прошедших термомагнитную обработку при различных температурах. На рис. 2 приведены петли гистерезиса металлических лент состава $\text{Fe}_{67}\text{Co}_{10}\text{Cr}_3\text{Si}_{15}\text{B}_5$, прошедших предварительную термомагнитную обработку при $T_{\text{пр}}=370^\circ\text{C}$ в процессе первого цикла термоциклирования в интервале температур $20\text{-}210^\circ\text{C}$ и $20\text{-}290^\circ\text{C}$. Из анализа первоначальных петель гистерезиса следует, что после проведения предварительной термомагнитной обработки во всем заявленном диапазоне температур у исследуемых лент выраженная одноосная анизотропия не наводится. Об этом свидетельствует достаточно высокое значение остаточной индукции. Еще одной возможной причиной высоких значений B_r может являться значительная угловая дисперсии анизотропии, т.е. значительное отклонение локальных осей легкого намагничивания от средней оси легкого намагничивания.

Рост температуры нагрева ленты до 210°C приводит к уменьшению B_r , что связано, на наш взгляд, с уменьшением поля наведенной анизотропии. Дальнейшее охлаждение ленты до комнатной температуры приводит к увеличению B_r . Подобное поведение динамических магнитных характеристик для ленты, прошедшей термомагнитную обработку при 210°C , наиболее заметно при ее охлаждении до температуры 290°C . Также следует отметить, что наиболее заметные изменения динамических магнитных характеристик наблюдаются при температурах нагрева, близких к максимальной. Рост значений B_r в процессе охлаждения может быть связан, как уже отмечалось выше, с протеканием процессов стабилизации доменных границ. Величина температурного гистерезиса магнитных параметров и в первом и во втором циклах «нагрев–охлаждение» составляет не более 3%. Таким образом, можно утверждать, что проведение предварительной термомагнитной обработки лент состава $\text{Fe}_{67}\text{Co}_{10}\text{Cr}_3\text{Si}_{15}\text{B}_5$ позволяет стабилизировать их атомную и магнитную структуру.

Обсудим возможные причины описанного поведения динамических магнитных параметров металлических лент состава $\text{Fe}_{67}\text{Co}_{10}\text{Cr}_3\text{Si}_{15}\text{B}_5$. Считается, что добавление хрома за счет уменьшения железа приводит к повышению температуры кристаллизации и, соответственно, к увеличению термической стабильности структуры сплава [2]. Но изменение состава сплава может изменить его магнитные и другие свойства. Так, с добавлением хрома уменьшаются общие магнитные потери на перемагничивание и коэрцитивная сила. Добавление хрома до 9 ат.% снижает точку Кюри сплава в аморфном состоянии до 100°C , что делает сплав интересным для магнетокалорических применений [3].

Вместе с тем из анализа полученных петель гистерезиса следует, что поле наведенной одноосной анизотропии исследованных лент не превышает $50\text{-}70$ А/м. Малое значение поле одноосной наведенной анизотропии и относительно высокое значение B_r свидетельствуют о значительной величине угловой дисперсии анизотропии. Наличие значительной угловой дисперсии анизотропии в данном сплаве подтверждается проведенными с использованием метода сканирующей зондовой микроскопии исследованиями [4]. При малом значении поля наведенной одноосной анизотропии угловая дисперсия анизотропии приводит к образованию магнитных полюсов на доменных границах. Поля рассеяния от этих полюсов блокируют поворот намагниченности, что приводит к росту прямоугольности петли гистерезиса. Также можно предположить, что ответственным за высокое значение угловой дисперсии анизотропии в исследуемых лентах является C_r . Наличие C_r приводит к ослаблению обменного взаимодействия между атомами переходных металлов и понижает восприимчивость быстро-закаленной металлической ленты к термомагнитной обработке.

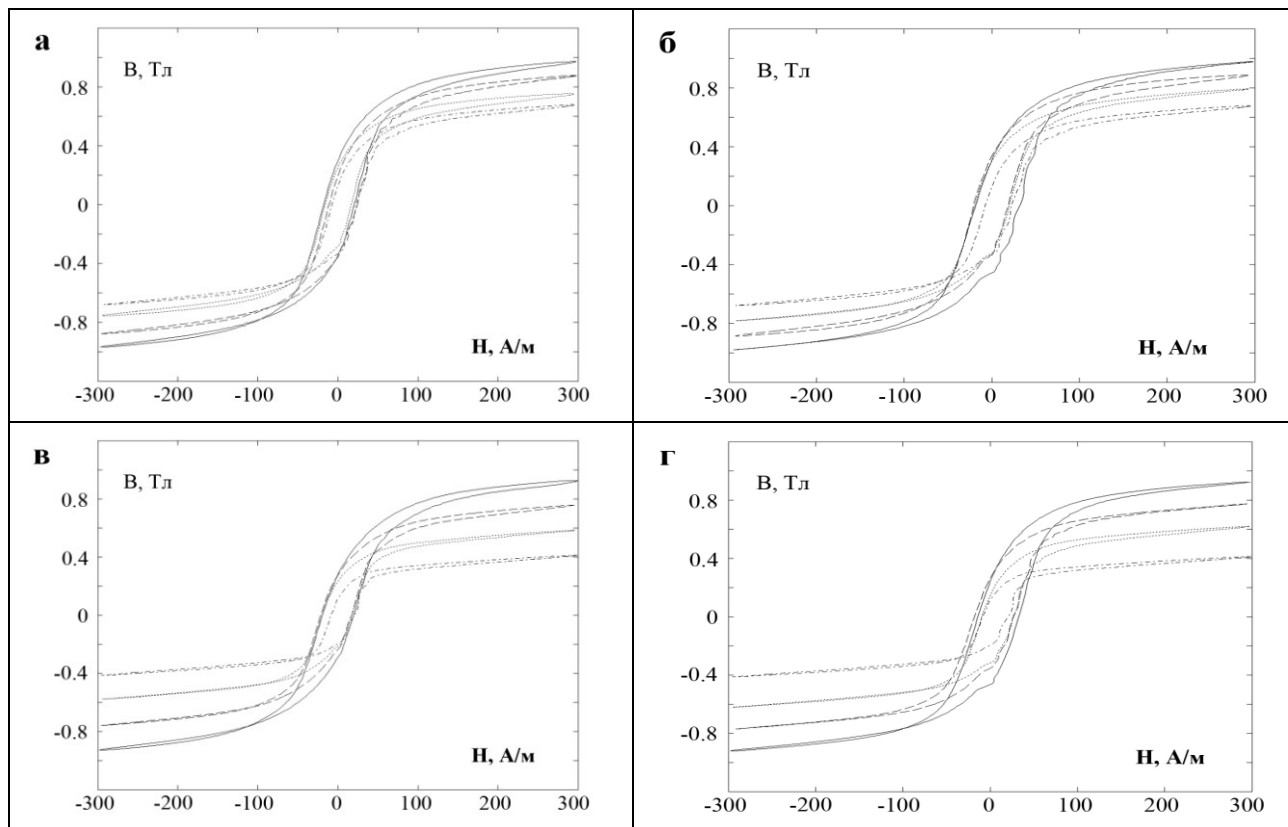


Рис. 2. Петли гистерезиса аморфных металлических лент состава $\text{Fe}_{67}\text{Co}_{10}\text{Cr}_3\text{Si}_{15}\text{B}_5$, прошедших термомагнитную обработку при $T_{\text{тр}} = 370^\circ\text{C}$ в процессе цикла «нагрев–остывание». Максимальная температура нагрева: (а, б) – $T_h = 210^\circ\text{C}$; (в, г) – $T_h = 290^\circ\text{C}$. (а, в) – нагрев; – 20°C , – – 190°C , ... 200°C , - - - 210°C ; (б, г) – остывание; – 20°C , – – 200°C , ... 260°C , - - - 290°C

На основании проведенных исследований влияния режимов термомагнитной обработки на температурные зависимости динамических магнитных характеристик наноструктурированных металлических лент состава $\text{Fe}_{64}\text{Co}_{21}\text{B}_{15}$ и $\text{Fe}_{67}\text{Co}_{10}\text{Cr}_3\text{Si}_{15}\text{B}_5$ могут быть сделаны следующие выводы:

1. Исследуемые ленты демонстрируют принципиально различное поведение динамических магнитных характеристик от температуры нагрева и температуры термомагнитной обработки. У ленты состава $\text{Fe}_{64}\text{Co}_{21}\text{B}_{15}$ рост температуры термомагнитной обработки приводит к увеличению поля одноосной наведенной анизотропии. У ленты состава $\text{Fe}_{67}\text{Co}_{10}\text{Cr}_3\text{Si}_{15}\text{B}_5$ рост температуры термомагнитной обработки не приводит к заметному изменению поля наведенной одноосной анизотропии. Увеличение температуры нагрева ленты состава $\text{Fe}_{64}\text{Co}_{21}\text{B}_{15}$ до 290°C приводит к разрушению наведенной одноосной анизотропии при всех исследованных температурах термомагнитной обработки. Рост температуры нагрева ленты состава $\text{Fe}_{67}\text{Co}_{10}\text{Cr}_3\text{Si}_{15}\text{B}_5$ до 290°C не приводит к заметным изменениям поля наведенной анизотропии.

2. Механизмы перестройки доменной структуры быстрозакаленных металлических лент составов $\text{Fe}_{64}\text{Co}_{21}\text{B}_{15}$ и $\text{Fe}_{67}\text{Co}_{10}\text{Cr}_3\text{Si}_{15}\text{B}_5$, прошедших термомагнитную обработку, отличаются. Если в ленте состава $\text{Fe}_{64}\text{Co}_{21}\text{B}_{15}$ определяющим является механизм поворота намагниченности, то в ленте состава $\text{Fe}_{67}\text{Co}_{10}\text{Cr}_3\text{Si}_{15}\text{B}_5$ основным является процесс перестройки тонкой структуры доменов, связанный с высоким значением угловой дисперсии анизотропии.

Литература

1. Золотухин И.В., Калинин Ю.Е., Стогней О.В. Новые направления физического материаловедения. – Воронеж: Изд-во Воронеж. гос. ун-та, 2000. – 360 с.
2. Кекало И.Б., Самарин Б.А. Физическое материаловедение прецизионных сплавов. Сплавы с особыми магнитными свойствами: учеб. для вузов. – М.: Металлургия, 1989. – 464 с.
3. Магнетизм наносистем на основе редкоземельных и 3-d переходных металлов: хрестоматия / под ред. В.О. Васьковского. – Екатеринбург: Изд-во Уральского гос. ун-та, 2007. – 266 с.

4. Влияние термоциклирования на динамические магнитные характеристики наноструктурированных лент FeCoCrSiB и FeCoB, прошедших термомагнитную обработку / А.Л. Семенов и др. // Наноматериалы и технологии: труды конф. – Улан-Удэ, 2012. – С. 186-191.

Семенов Андрей Леонидович, кандидат физико-математических наук, доцент, Иркутский государственный университет, 664003, Иркутск, б-р Гагарина, 20, (3952)521258, факс (3952)242194, e-mail: asem@api.isu.ru

Гаврилюк Алексей Александрович, доктор физико-математических наук, доцент, зав. кафедрой, Иркутский государственный университет, 664003, Иркутск, б-р Гагарина, 20, e-mail: zubr@api.isu.ru

Гольгин Евгений Александрович, аспирант, Иркутский государственный университет, 664003, Иркутск, б-р. Гагарина, 20, e-mail: zubr@api.isu.ru

Моховиков Александр Юрьевич, кандидат физико-математических наук, доцент, Иркутский государственный университет, 664003, Иркутск, б-р Гагарина, 20.

Гафаров Александр Равилевич, инженер, Иркутский государственный университет, 664003, Иркутск, б-р, Гагарина, 20.

Морозова Наталья Викторовна, кандидат физико-математических наук, доцент, Иркутский государственный университет, 664003, Иркутск, б-р Гагарина, 20, e-mail: natek@mail.ru

Пузанков Юрий Владимирович, инженер, Иркутский государственный университет, 664003, Иркутск, б-р, Гагарина, 20.

Semenov Andrey Leonidovich, candidate of physical and mathematical sciences, associate professor, Irkutsk State University, 664003, Irkutsk, Gagarin Str., 20, (3952)521258, факс (3952)242194, e-mail: asem@api.isu.ru

Gavriiliuk Alexey Aleksandrovich, doctor of physical and mathematical sciences, associate professor, Head of the Department, Irkutsk State University, 664003, Irkutsk, Gagarin Str., 20, e-mail: zubr@api.isu.ru

Golygin Evgeny Aleksandrovich, postgraduate student, Irkutsk State University, 664003, Irkutsk, Gagarin Str., 20, e-mail: zubr@api.isu.ru

Mokhovikov Aleksandr Yurievich, candidate of physical and mathematical sciences, associate professor, Irkutsk State University, 664003, Irkutsk, Gagarin Str., 20.

Gafarov Aleksandr Ravilevich, engineer, Irkutsk State University, 664003, Irkutsk, Gagarin Str., 20.

Morozova Natalya Viktorovna, candidate of physical and mathematical sciences, associate professor, Irkutsk State University, 664003, Irkutsk, Gagarin Str., 20, e-mail: natek@mail.ru

Puzankov Yury Vladimirovich, engineer, Irkutsk State University, 664003, Irkutsk, Gagarin Str., 20.

УДК 541.64: 539.199

© Д.С. Сандитов, С.Ш. Сангадиев, Б.С. Сыдыков

ИНТЕРПРЕТАЦИЯ ПЕРЕХОДА ЖИДКОСТЬ–СТЕКЛО В РАМКАХ КВАНТОВОЙ МЕХАНИКИ

Представлена идея о том, что стеклование жидкостей и полимеров обусловлено замораживанием подвижности возбужденных делокализованных кинетических единиц, которые рассматриваются как квантовые осцилляторы. Частота возбуждения кинетической единицы, вычисленная из модели делокализованных атомов, у аморфных полимеров совпадает с частотой квантового размораживания конформационной подвижности макромолекул вблизи температуры размягчения, определенной из спектров поглощения в ИК-области.

Ключевые слова: вязкость, стеклование, делокализация атома, квант энергии возбуждения атома.

D.S. Sanditov, S.Sh. Sangadiev, B.S. Sydykov

INTERPRETATION OF LIQUID-GLASS TRANSITION WITHIN QUANTUM MECHANICS

The glass transition of liquids and polymers is commonly adopted to be conditioned by freezing of mobility of delocalized stimulated kinetic units, which are considered as quantum oscillators. The stimulation frequency of kinetic units in amorphous polymers, calculated from the model of delocalized atoms, coincides with frequency of quantum unfreezing of conformational mobility of macromolecules near glass transition temperature, determined from the infra-red absorption spectra.

Keywords: viscosity, glass transition, atom delocalization, quantum of atom energy stimulation.

Известно, что все аморфные вещества независимо от их природы (неорганические стекла, аморфные органические полимеры, металлические аморфные сплавы) в области стеклования подчиняются общим универсальным закономерностям [1–4], в частности, они переходят из жидкого (высокоэластического) в твердое стеклообразное состояние практически при одной и той же вязкости

$$\eta(T_g) \approx const \approx 10^{12} \text{ Па}\cdot\text{с}. \quad (1)$$

При размягчении стекла появляются состояния, не характерные для стеклообразных твердых тел [5-7]. Удастся объяснить ряд явлений в области перехода жидкость–стекло, если предположить, что в стеклообразующих жидкостях имеется возбужденное состояние, отличающееся от основного состояния избытком энергии. Например, для расплава стеклообразного B_2O_3 такой избыток энергии составляет 21 кДж/моль [7].

Квант энергии делокализации атома и частота его колебаний

1. Будем полагать, что низкая вязкость и лабильность стеклообразующего расплава выше температуры стеклования T_g обусловлены наличием делокализованных возбужденных атомов, которые рассматриваются как квантовые осцилляторы с квантом энергии возбуждения – энергии делокализации [8]

$$\Delta\varepsilon_e = h\nu. \quad (2)$$

Под делокализацией атома подразумевается его критическое смещение из равновесного положения, соответствующее точке перегиба на кривой потенциала $U(r)$, иначе, максимуму силы межатомного взаимодействия (рис. 1) [1]. В результате критических флуктуационных смещений частиц из равновесных положений возникает флуктуационный объем аморфной среды: $\Delta V_e = N_e \Delta v_e$, где N_e – число делокализованных атомов, Δv_e – элементарный флуктуационный объем, необходимый для делокализации атома.

При охлаждении стеклообразующего расплава относительное число делокализованных атомов N_e/N уменьшается в соответствии с соотношением [8, 9]

$$\frac{N_e}{N} = \left[\exp\left(\frac{\Delta\varepsilon_e}{kT}\right) - 1 \right]^{-1}. \quad (3)$$

Температурная зависимость свободной энергии активации вязкого течения стеклообразующих жидкостей $\Delta F_\eta(T)$ определяется в основном зависимостью от температуры концентрации делокализованных атомов (3) [9]

$$\Delta F_\eta = \Delta F_\infty + bkT \left[\exp\left(\frac{\Delta\varepsilon_e}{kT}\right) - 1 \right], \quad (4)$$

где ΔF_∞ – высокотемпературный предел свободной энергии активации, b – коэффициент, учитывающий перекрытие микрообъемов Δv_e , он близок к единице: $0.5 \leq b \leq 1$.

Эта формула (4) практически совпадает с эмпирическим выражением [9]

$$\Delta F_\eta = kB + kC \exp\left(\frac{D}{T}\right), \quad (5)$$

которое вытекает из сравнения уравнений вязкости Эйринга [10] и Енкеля [11, 12]. Здесь B , C и D – параметры уравнения Енкеля, k – постоянная Больцмана. Меерлендер [12] в результате сравнения наиболее распространенных эмпирических уравнений вязкости (Фогеля-Фульчера-Таммана, Уотертона и др.) пришел к выводу, что из них соотношение Енкеля более точно и лучше описывает опытные данные в широком интервале температуры.

Из равенств (4) и (5) видно, что величину $\Delta\varepsilon_e$ можно рассчитать на основе экспериментальных данных об эмпирическом параметре уравнения Енкеля D (табл. 1): $\Delta\varepsilon_e = kD$. Например, энергия делокализации атома для щелочносиликатного стекла ($D = 2500$ К [12])

$$\Delta\varepsilon_e = kD = 21 \text{ кДж/моль} \quad (6)$$

находится в согласии с результатами расчета $\Delta\varepsilon_e$ по соотношению модели делокализованных атомов [1] для ряда щелочносиликатных стекол

$$\Delta\varepsilon_e = kT_g \ln(1/f_g) = 17-23 \text{ кДж/моль}, \tag{7}$$

где $f_g = (\Delta V_e/V)_{T=T_g}$ – доля флуктуационного объема, замороженная при температуре стеклования $T=T_g$. Эти данные для $\Delta\varepsilon_e$ близки к отмеченному выше избытку энергии возбужденного состояния стеклообразующей жидкости в сравнении с основным [7].

2. Значения частот, вычисленные по формуле (2) с привлечением постоянной D для различных аморфных веществ (табл. 1),

$$\nu = \Delta\varepsilon_e/h = kD/h \approx (1.2 - 5.3) \cdot 10^{13} \text{ Гц}, \tag{8}$$

оказываются в области акустического спектра. У низкомолекулярных органических стекол ($\nu = (1.2-2.0) \cdot 10^{13}$ Гц) и у аморфного органического полимера – полиизобутилена ($\nu = 10^{13}$ Гц) они совпадают с частотами квантового размораживания вибрационной динамики макромолекул в области размягчения аморфных полимеров ПВА и ПЭТФ, определенными из спектров поглощения в ИК – области [2],

$$\nu = (1.8 \div 2.4) \cdot 10^{13} \text{ Гц}. \tag{9}$$

Соответствующая область температуры возбуждения квантового размораживания вибрационной динамики макромолекул у этих полимеров совпадает с областью их стеклования [2].

В табл. 2 приводятся значения кванта энергии $\Delta\varepsilon_e$, вычисленные по формуле (7), и значения частоты $\nu = \Delta\varepsilon_e/h$ колебаний возбужденных атомов для трех классов стеклообразных систем: аморфных органических полимеров, неорганических стекол и металлических аморфных сплавов. Как видно, они согласуются с приведенными выше данными (8) и (9). В частности, частоты для аморфных полимеров

$$\nu = \Delta\varepsilon_e/h = (1.2 \div 2.4) \cdot 10^{13} \text{ Гц} \tag{10}$$

совпадают со значениями ν для полимеров ПВА и ПЭТФ (9).

3. Температурный интервал концентрации делокализованных атомов (3) можно разбить на две области: высокотемпературную ($kT \gg \Delta\varepsilon_e = h\nu$), где $\exp(h\nu/kT) \approx 1 + (h\nu/kT)$,

$$\frac{N_e}{N} \cong \left(\frac{1}{h\nu} \right) kT \tag{11}$$

и низкотемпературную ($kT \ll \Delta\varepsilon_e = h\nu$), где $\exp(h\nu/kT) \gg 1$,

$$\frac{N_e}{N} \cong \exp\left(-\frac{h\nu}{kT}\right) \tag{12}$$

Таблица 1

Эмпирические постоянные уравнения (5) и вычисленные из них характеристики вязкого течения и стеклования аморфных веществ ($\Delta F_\infty = kB$ и $\Delta\varepsilon_e = kD$)

Вещество	B	D	ΔF_∞	$\Delta\varepsilon_e$	$\nu = kD/h,$ Гц	Литература
	К		кДж/моль			
Силикатное стекло №15	13226	2500	110	21	$5.3 \cdot 10^{13}$	[12]
№18	13348	2500	111	21	$5.3 \cdot 10^{13}$	[12]
$\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2$	-	1840	-	15	$3.7 \cdot 10^{13}$	[11]
Минеральное масло XII	1195	800	10	7	$1.7 \cdot 10^{13}$	[12]
XIII	928	700	8	6	$1.5 \cdot 10^{13}$	[12]
XIV	741	600	6	5	$1.2 \cdot 10^{13}$	[12]

XV	686	600	6	5	$1.2 \cdot 10^{13}$	[12]
XVI	615	600	5	5	$1.2 \cdot 10^{13}$	[12]
Глицерин	-	920	-	8	$0.2 \cdot 10^{13}$	[11]
Полиизобутилен	-	460	-	4	$1 \cdot 10^{13}$	[11]

Таблица 2

Параметры модели делокализованных атомов для аморфных органических полимеров, натриевосиликатных стекол и металлических аморфных сплавов (использованы данные [1, 8])

Аморфное вещество	T_g , К	f_g	$\ln\left(\frac{1}{f_g}\right)$	$\Delta\varepsilon_e$, кДж/моль	$\Delta\nu_e$, А^3	θ , К	c	ν , Гц
Поливинилацетат	305	0.028	3.6	9	-	1084	0.28	$2.2 \cdot 10^{13}$
Натуральный каучук	300	0.026	3.6	9	-	1084	0.28	$2.2 \cdot 10^{13}$
Полистирол	363	0.030	3.5	7	39	843	0.29	$1.7 \cdot 10^{13}$
Полиэтилен	248	0.032	3.4	5	30	602	0.29	$1.2 \cdot 10^{13}$
$\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$ (Na_2O мол.%)								
19.0	746	0.026	3.6	19	10	2289	0.28	$4.6 \cdot 10^{13}$
26.1	721	0.026	3.6	20	9	2410	0.28	$4.9 \cdot 10^{13}$
32.9	704	0.028	3.6	18	9	2169	0.28	$4.4 \cdot 10^{13}$
$\text{Fe}_{83}\text{B}_{17}$	760	0.026	3.6	23	-	2771	0.28	$5.6 \cdot 10^{13}$
$\text{Fe}_{41.5}\text{Ni}_{41.5}\text{B}_{17}$	720	0.026	3.6	22	-	2651	0.28	$5.4 \cdot 10^{13}$
$\text{Pd}_{82}\text{Si}_{18}$	657	0.027	3.6	20	-	2410	0.28	$4.9 \cdot 10^{13}$
$\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{20}$	602	0.026	3.6	18	-	2169	0.28	$4.4 \cdot 10^{13}$

$f_g = 1/C_1$, где C_1 – «универсальный» параметр уравнения Вильямса-Ландела-Ферри ([1]), величины $\Delta\varepsilon_e$ и c рассчитаны по формулам (7) и (16), а $\Delta\nu_e$ – по соотношению $\Delta\nu_e = kT_g/f_g B$, где B – модуль объемного сжатия [1].

Таким образом, при высоких температурах концентрация делокализованных атомов N_e/N линейно зависит от температуры (11), а при низких – она убывает чрезвычайно быстро по экспоненциальному закону (12).

Температуру θ , при которой высокотемпературная область переходит в низкотемпературную, назовем характеристической температурой. Она по аналогии с температурой Эйнштейна θ_E находится из условия близости средней энергии теплового движения атома kT к кванту энергии $\Delta\varepsilon_e = h\nu$

$$k\theta = h\nu, \quad \theta = h\nu/k = \Delta\varepsilon_e/k. \quad (13)$$

Доля флуктуационного объема f_g , замороженная при температуре стеклования, в первом приближении является постоянной величиной (у неорганических стекол, аморфных органических полимеров и металлических аморфных сплавов – металлических стекол): $f_g \approx const \approx 0.026$, откуда и логарифм $\ln(1/f_g)$ принимает универсальное значение (табл. 2).

$$\ln(1/f_g) \approx const \approx 3.6. \quad (14)$$

Поэтому из соотношений (7) и (13) следует, что температура стеклования пропорциональна характеристической температуре

$$T_g = c\theta, \quad (15)$$

где коэффициент пропорциональности равен (табл. 2)

$$c = 1/\ln(1/f_g) \approx const \approx 0.3 \quad (16)$$

Эмпирическая постоянная Енкеля D в уравнении (5) приобретает смысл характеристической температуры $D = \theta$ ((6) и (13)), причем, как и следовало ожидать, между D и T_g наблюдается линейная корреляция (рис. 2): $D \sim T_g$.

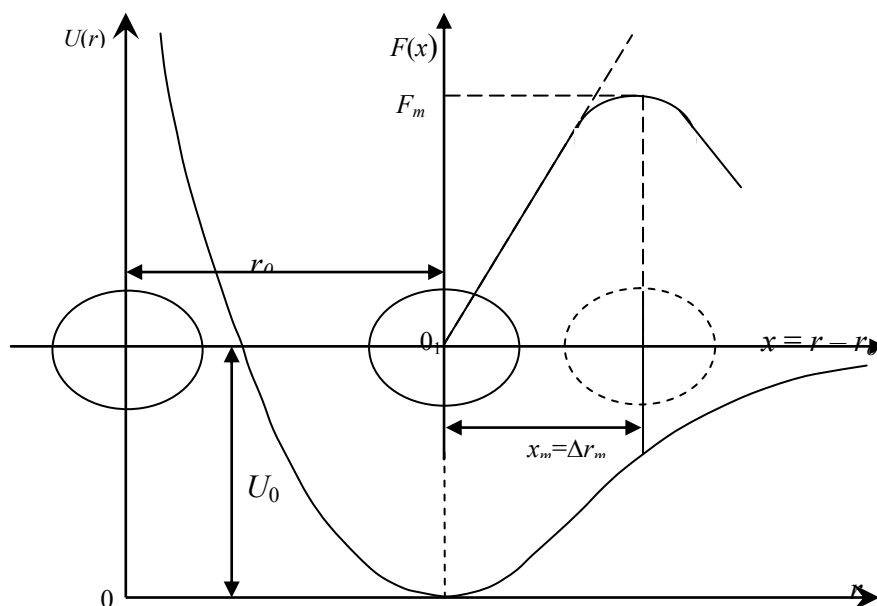


Рис. 1. Схема делокализации атома (схема возбуждения межатомной связи). Δr_m – критическое смещение (делокализация) атома, соответствующее максимуму силы межатомного взаимодействия F_m (перегибу кривой потенциала $U(r)$)

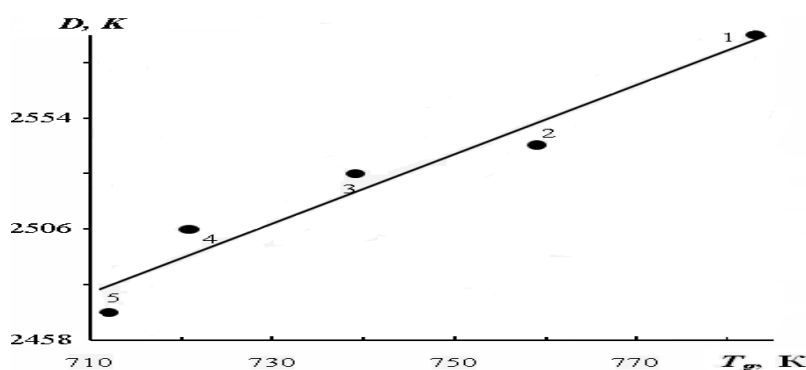


Рис. 2. Корреляция между параметром уравнения Енкеля D и температурой стеклования T_g натриевосиликатных стекол. Na_2O , мол. %: 1 – 15, 2 – 20, 3 – 25, 4 – 30, 5 – 33.3

Использование квантовой механики привлекательно в связи со своеобразным двухстадийным возрастанием средней энергии тепловых колебаний решетки [2, 13]. При $T < 0.2\theta_D$, где θ_D – температура Дебая, тепловые колебания практически не возбуждены («заморожены»). Начиная с температуры

$$T \approx T_g \approx 0.3\theta_D, \tag{17}$$

вибрационная динамика вступает в действие [2]. Здесь T_g – температура размягчения, равная температуре стеклования.

Как видно, формула (15) совпадает с равенством (17) при $\theta = \theta_D$. Подставив в соотношение для концентрации делокализованных атомов (12) при $T=T_g$ значение отношения

$$\frac{h\nu}{kT_g} = \frac{\Delta\varepsilon_e}{kT_g} = \ln\left(\frac{1}{f_g}\right) \approx \text{const} \approx 3.6, \tag{18}$$

вытекающее из выражений (2), (7) и (14), приходим к результату

$$\left(\frac{N_e}{N}\right)_{T=T_g} = \exp\left(-\frac{h\nu}{kT_g}\right) \approx \text{const} \approx \exp(-3.6) \approx 0.03, \quad (19)$$

который означает, что стеклование жидкости (аморфного полимера) есть следствие быстрого убывания («вымораживания») относительного числа делокализованных возбужденных атомов – квантовых осцилляторов до минимального значения (19), при котором достигается критически высокое значение вязкости (1).

Заключение

Таким образом, стеклование жидкостей и аморфных полимеров объясняется замораживанием подвижности делокализованных возбужденных кинетических единиц – квантовых осцилляторов, обеспечивающих температуру стеклования, вязкое течение и лабильность структуры стеклообразующих расплавов. Полученные результаты подтверждают представление о том, что температура аморфных полимеров совпадает с температурой стеклования квантового «замораживания» вибрационной динамики макромолекул [2].

Литература

1. Сандитов Д.С. Модель делокализованных атомов в физике стеклообразного состояния // ЖЭТФ. – 2012. – Т.142, вып.1 (7). – С. 123-137.
2. Слущкер А.И., Поликарпов Ю.И., Каров Д.Д. Возможное влияние квантовых характеристик вибрационной динамики на конформационную динамику в полимерах // Высокомолек. соедин. – 2011. – Т.53. – №11. – С. 1916-1923.
3. Сандитов Д.С., Бартнев Г.М. Физические свойства неупорядоченных структур. – Новосибирск: Наука, 1982. – 213 с.
4. Ростиашили В.Г., Иржак В.И., Розенберг Б.А. Стеклование полимеров. – Л.: Химия, 1987. – 211 с.
5. Немилев С.В. Развитие представлений о характере внутренних изменений систем при переходе жидкость // Физические и химические стекла. – 1980. – Т.6. – №3. – С. 257-268.
6. Ojovan M.I. Review Article: Viscosity and Glass Transition in Amorphous Oxides // Adv. Cond. Matter. Phys. – 2008. – Article ID 817829. – 23 p.
7. Leidecker H.W., Simmons J.H., Litovitz J.H., Macedo P.B. Degenerate Excited State in the Structure of B₂O₃ // J. Chem. Phys. – 1971. – V.55. – №5. – P. 2028-2031.
8. Сандитов Д.С. Переход жидкость–стекло как процесс вымораживания характерных акустических частот // ЖЭТФ. – 2010. – Т.138, вып.5 (11). – С. 850-861.
9. Сандитов Д.С. Сдвиговая вязкость стеклообразующих расплавов в области перехода жидкость–стекло // ЖЭТФ. – 2010. – Т.137, вып.4. – С. 767-782.
10. Глестон С., Лейдлер К., Эйринг Г. Теория абсолютных скоростей реакций. – М.: ИЛ, 1948. – 121 с.
11. Jenckel E. Zur Temperaturabhängigkeit der Viskosität von Schmelzen // Z. Phys. Chem. – 1939. – Bd.184. – №1. – S. 309-319.
12. Meerlender G. Die Erweiterte Jenckel-Gleichung eine Leistungsfähige Viskosität-Temperatur-Formel // Rheol. acta. – 1967. – Bd.6. – №4. – S. 309-317.
13. Разумовская И.В., Бартнев Г.М. Стеклообразное состояние // Тр. V Всес. совещания по стеклообразному состоянию. – Л.: Наука, 1971. – С. 34.

Сандитов Дамба Сангадиевич, доктор физико-математических наук, профессор, кафедра общей физики, Бурятский государственный университет, 670000, Улан-Удэ, ул. Смолина, 24а, e-mail:sanditov@bsu.ru

Сангадиев Сергей Шойжинимиевич, кандидат физико-математических наук, доцент, кафедра общей физики, Бурятский государственный университет, 670000, Улан-Удэ, ул. Смолина, 24а, e-mail:sanser@mail.ru

Сыдыков Булат Сергеевич, аспирант, физико-технический факультет, Бурятский государственный университет, 670000, Улан-Удэ, ул. Смолина, 24а.

Sanditov Damba Sangadievich, doctor of physical and mathematical sciences, professor, Department of General Physics, Buryat State University, 670000, Ulan-Ude, Smolin Str., 24a, e-mail:sanditov@bsu.ru

Sangadiev Sergey Shoizhinimaevich, candidate of physical and mathematical sciences, associate professor, Department of General Physics, Buryat State University, 670000, Ulan-Ude, Smolin Str., 24a, e-mail:sanser@mail.ru

Sydykov Bulat Sergeevich, postgraduate student, Department of General Physics, Buryat State University, 670000, Ulan-Ude, Smolin Str., 24a.

УДК 66.621.928.13

© В.Д. Анахин

МОНИТОРИНГ ДИНАМИЧЕСКИХ СИСТЕМ С ТРЕНИЕМ И АСИММЕТРИЕЙ КОЛЕБАНИЙ

В результате проведенных исследований получены новые результаты о физической сущности явлений, разработаны динамические модели, используемые при математическом анализе разделительных процессов в системах с сухим трением и асимметрией колебаний, предложен ряд теоретических уравнений и формул скорости для расчета динамических процессов на основе различных видов асимметрии вибрирующей системы.

Ключевые слова: теория колебаний и нелинейные динамические системы, динамика и мониторинг систем и процессов, вибрационные эффекты в технике и технологии.

V.D. Anakhin

MONITORING OF DYNAMIC PROCESSING SYSTEMS WITH FRICTION AND ASYMMETRY OF FLUCTUATION

As a result of carried out researches new concepts concerning physical essence of phenomena have been obtained, dynamic models used at mathematical analysis of separation processes in the systems with dry friction and asymmetry of fluctuation have been developed, a set of theoretical equations and formulas of velocities for calculation of dynamic processes has been proposed on the basis of different asymmetry forms of vibrating system.

Keywords: theory of fluctuation and nonlinear dynamic systems, dynamics and monitoring of systems and processes, vibration effects in technique and technology.

В теоретических исследованиях регулярной динамики нелинейной механической системы с сухим трением и динамическим воздействием вибрации используются законы классической механики, физики, теории колебаний, теории вибрационных процессов и устройств, а также основные представления о физических механизмах и видах асимметрии системы, познания о физической сущности массовых разделительных процессов в науке и технике (в технике обогащения полезных ископаемых, теплоэнергетике, химической технологии и др.). Анализ и синтез нелинейных механических колебательных систем включает общие вопросы механики и процессов управления: нелинейные задачи газо- и гидродинамики; волновые процессы и акустика; проблемы нелинейных колебаний в технике. Основным условием возникновения вибрационных эффектов, лежащих в основе ряда современных машин и технологий, является наличие асимметрии системы. Асимметрия системы может достигаться за счет асимметрии закона колебаний. Закономерности, лежащие в основе избирательного транспортирования мономинеральных полидисперсных материалов, продуктов различного вещественного состава в соответствии с их физико-механическими свойствами на поверхности подчиняются нелинейно вибрирующей механической системе при бигармоническом законе колебаний [1].

Рассмотрены закономерности динамических процессов при воздействии на систему волновых пилообразных по форме колебаний (saw-toothwaveinform). Мониторинг системы позволяет обеспечить выбор оптимальных динамических параметров вибрации для повышения транспортирующей способности разделительных процессов. Асимметричность продольных (возвратно-поступательных) колебательных движений механической системы (более быстрый ход назад) приводит к проявлению значительных инерционных сил, превышающих силы трения частиц полидисперсной смеси о поверхность, и к их продольному движению. Производительность системы как транспортного аппарата, как и энергия от продольных колебаний, зависит от амплитуды A и частоты ω периодических пилообразно-симметричных (асимметричных по направлению) колебаний. При этом абсолютное значение максимального ускорения $\omega = A\omega^2$ при обратном ходе больше максимального ускорения при прямом ходе назад. За время продвижения материала происходит избирательное транспортирование частиц в соответствии с их коэффициентом трения, крупностью, а также формой. При этом на материал действуют: сила тяжести $P = mg$; сила динамического воздействия вибрации, определяемая абсолютной величиной максимального колебательного ускорения системы ω , сила трения, всегда направленная против движения материала. Сила трения $F_{тр}$ возникает при наличии контакта материала с поверхностью вибрирующей системы, наличие угла наклона α которой способствует эффективности разделительного процесса. Для теоретического представления приведенные силы учитывают все факторы динамического процесса. Балансовое соотношение силы трения может быть представлено в следующем виде:

$$F_{\text{тр}} = \chi fmg \cos \alpha, \quad (1)$$

где $\chi = \pm 1$; f – эффективный коэффициент трения. При $\omega_1 = -\omega_2/B > 0$, где w_1 и w_2 – соответственно, колебательные ускорения системы в положительном и отрицательном направлениях. Материал движется с положительным ускорением:

$$a_1 = \chi \cdot f \cdot \cos \alpha - g \cdot \sin \alpha \quad (2)$$

Скорость продольного перемещения материала зависит от абсолютного значения максимального ускорения вибрирующей поверхности и от соотношения периодов прямого T_1 , обратного T_2 ходов и общего T периодов колебаний системы:

$$2T_2 = T - T_1 = \frac{a_1 T}{a_1 + |a_2|} \quad (3)$$

В период обратного скольжения T_2 материал движется с отрицательным ускорением:

$$a_2 = |a_2| = -f \cdot g \cdot \cos \alpha - g \cdot \sin \alpha \quad (4)$$

Для удобства расчетов введем следующие условные обозначения:

$$\begin{aligned} A &= f \cdot g \cdot \cos \alpha \\ N &= \frac{w_1}{A}, \quad B = \frac{w_2}{w_1} \\ \psi &= \frac{g \cdot \sin \alpha}{f \cdot g \cdot \cos \alpha} = \frac{\text{tg} \alpha}{f} \end{aligned}$$

Примем также кинематические обозначения: v_1, v_2 , – скорости скольжения частиц, u_1, u_2 , – колебательные скорости системы, t_1, t_2 – время этапов, соответственно, прямого и обратного колебательного вибро смещения системы. В зависимости от соотношения колебательных ускорений системы и скольжения материала возможны следующие технологические режимы и наблюдаются следующие общие закономерности поведения системы (не загромождая излагаемый материал математическими выкладками, ограничимся записью формул скорости в конечном виде):

1. $I - \Psi \geq N, I + \Psi \geq BN$ ($a_1 = w_1$ и $a_2 = w_2$) – преобладание сил трения;
2. $I - \Psi \geq N, I + \Psi < BN, a_1 = w_1$ – проскальзывание
3. $a_2 = A - \Psi A, v_1 = u_1, t_1 = 0, t_2 = T_2, |a_2| < |w_2|$ – скольжение

$$v_2 = \frac{1}{2}(v_1 + v_2) = \frac{1}{2}(u_1 + u_1 - |a_2| \cdot T_2) =$$

$$\frac{1}{2}NBAT \left(\frac{1 + \psi}{1 + \psi + BN} - \frac{1}{B + 1} \right)$$
 – средняя скорость частиц;
4. $I - \Psi < N, I + \Psi > BN, a_2 = w_2, a_1 = \Psi A + A$

$$v_2 = u_2, t_2 = 2t_1, T_2 = 2\tau - t_1,$$

$$v_4 = \frac{1}{2}(v_1 + v_2) = \frac{1}{2}(u_2 + u_2 + a_1 \cdot T_1) = \frac{1}{2}NBAT \left(\frac{1 + \psi}{1 + \psi + BN} - \frac{1}{B + 1} \right);$$
5. $I - \Psi < N, I + \Psi < BN, a_1 = A - \Psi A,$

$$T_1 = T \frac{1 + \psi}{2}, T_2 = T \frac{1 - \psi}{2},$$

$$v_4 = \frac{1}{2}(v_1 + v_2) = \frac{1}{4}AT \frac{1}{B + 1} (B - B\psi^2 + \psi^2 - 2BN\psi - 1).$$

Полученные зависимости свидетельствуют, что во всех режимах, за исключением 1, средняя скорость частиц линейно растет с ростом периода колебаний и возрастает до определенного предела при увеличении асимметричности колебаний системы, определяемой значением параметра B . Для режима 2 абсолютное значение максимального колебательного ускорения системы имеет оптимальную величину при $N = N^*, I - \Psi = N^*$.

Расчет скоростей движения частиц в этом режиме производится по формуле:

$$V_2^* = \frac{1}{2} (1 + \psi) AT \left(\frac{1-\psi}{2} - \frac{1}{B+1} \right) \quad (5)$$

Для режима 3 оптимальное значение колебательного ускорения системы достигается при $BN = (BN)^*$, $I + \Psi = (BN)$. Скорость движения частиц определяется по следующей формуле:

$$V_3^* = \frac{1}{2} (1 + \psi) AT \left(\frac{1-\psi}{2} - \frac{1}{B+1} \right) \quad (6)$$

Если $I - \psi < BN$, $B < \frac{1+\psi}{1-\psi}$, то $V_3^* \rightarrow 0$. Производительность процесса недостаточна.

Угол наклона механической системы α и динамический вибрационный параметр $B = \omega_2/\omega_1$ являются основными регулируемыми параметрами при эксплуатации системы. При $B \rightarrow \infty$ скорость скольжения достигает максимального значения при существенном возрастании динамической нагрузки. Оптимальная величина соответствует значению $B = 9$ и связана с соотношением $N = \omega_1/fg \cdot \cos\omega$. Дальнейшее увеличение скорости нежелательно.

Продольный угол наклона α способствует лучшему разделительному процессу. При горизонтальном положении поверхности системы наиболее высокие скорости скольжения достигают в режиме 4. При продольном подъеме поверхности средняя скорость движения материала по вибрирующей поверхности механической системы достигает наибольших величин при $\alpha = 2-3$ град и более в режиме 2. Наличие этого подъема способствует увеличению сил трения и способствует лучшему разделительному процессу по коэффициентам трения f , а также крупности и форме минералов, характеризуемой коэффициентом формы $(0,6-1,0)$. Коэффициент трения скольжения определим по формуле $f = \tan\alpha (B+1)/(B-1)$.

Дифференциальный привод с асимметричными колебаниями увеличивает скорости передвижения частиц материала линейно с ростом численного значения коэффициента трения f , обеспечивая эффективность транспортирования и более экономичную технологическую схему.

Литература

1. Анахин В.Д. Графоаналитический метод моделирования динамики систем с асимметричными колебаниями // Вестник Бурятского государственного университета. Спецвыпуск В. – 2012. – С. 223-229.

Анахин Владимир Дмитриевич, доктор технических наук, профессор, кафедра машиноведения, Бурятский государственный университет, e-mail: anakhin@mail.ru

Anakhin Vladimir Dmitrievich, doctor of technical sciences, professor, Department of Engineering Science, Buryat State University, 670000, Ulan-Ude, Smolin Str., 24a.

УДК 621.371: 621.396.43

© А.С. Батороев, Е.С. Шолохов, И.Д. Ширеторов

**ЩЕЛЕВЫЕ ДИФРАКЦИОННЫЕ ЭКРАНЫ
ДЛЯ МИНИМИЗАЦИИ ВОЛНОВЫХ ПОЛЕЙ**

В постановке Френеля рассмотрена задача определения оптимальных параметров экранов щелевого типа, обеспечивающих локальное ослабление мешающих волновых полей. Предложен графоаналитический метод решения исходного уравнения целевой функции, с помощью которого получены значения обобщенных параметров дифракционного экрана (размеры составляющих экран просветов и непрозрачных полосок). Приведены расчетные распределения поля вблизи точки его минимального значения, подтверждающие эффективность таких экранов.

Ключевые слова: щелевые экраны, ослабление, дифракция.

A.S. Batoroev, E.S. Sholokhov, I.D. Shiretorov

**SLOT-TYPE DIFFRACTION SCREENS
FOR MINIMIZATION OF WAVE FIELDS**

In Fresnel formulation, the problem of definition of slot-type screens optimal parameters has been considered, these parameters provide local attenuation of interfering wave fields. A graphical and analytical method of solution the initial equation of purpose function has been proposed. The values of generalized parameters for diffraction screen (the dimensions of apertures and opaque strips in the screen) have been obtained by means of this method. The calculation of field distribution near its minimum value confirming efficiency of such screens has been submitted.

Keywords: slot-type screens, attenuation, diffraction.

Одной из актуальных задач при волновой передаче информации является подавление помеховых полей, оказывающих мешающее влияние на работу различных систем. При решении этой задачи получили признание вынесенные экраны [1–5]. Достоинством таких экранов является то, что они не оказывают существенного влияния на характеристики антенной системы и потому не требуют внесения в нее каких-либо конструктивных изменений. В работе исследуется класс экранов прямоугольной формы, имеющих большую протяженность в одном направлении и непрерывные щелевые прорезы в этом направлении по всей длине. Благодаря этой особенности такие экраны при удачном выборе размеров щелей и полосок обеспечивают широкую область подавления в данном направлении.

Идея использования щелевых экранов выдвинута впервые в [1], затем развивалась в [2–4]. Исследования направлены в основном на выбор оптимальных параметров, что понятно с точки зрения повышения эффективности и инженерной реализуемости создаваемых конструкций. Однако в случае экранов с произвольным числом щелей сложность их оптимизации определяется большим числом искомых параметров, входящих в уравнение целевой функции. Поэтому в указанных работах достигнутая степень подавления помехового поля либо невысока (~15 дБ) [3, 4], что говорит о несовершенстве методов оптимизации, либо она получена в простейшем случае [2] (падение плоской волны, когда экран имеет одну щель и симметрию относительно ее середины), что свидетельствует об ограниченной области его применения.

В данной работе ставилась задача: разработать достаточно эффективный метод выбора оптимальных параметров щелевых экранов для локального подавления помеховой волны и исследовать пространственную структуру областей подавления, создаваемых вблизи точек максимального ослабления.

В качестве обобщенного экрана выбирается k – щелевой экран, имеющий симметрию относительно середины центрального экрана (рис. 1), а в качестве целевой – функция Φ , имеющая значение множителя дифракционного ослабления.

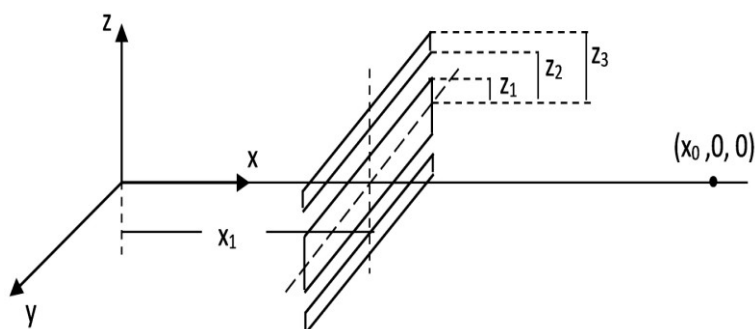


Рис. 1. Геометрия и задачи

Уравнение целевой функции включает в себя условие абсолютной минимизации поля $\Phi = 0$ в точке $(x_0, 0, 0)$. В векторной записи уравнение целевой функции представится в виде:

$$\Phi = \sum_{j=1}^{2k+1} (-1)^{j-1} \cdot \vec{a}(\nu_j) = 0, \quad (1)$$

где $|\vec{a}(\nu_j)| = \sqrt{[1 - C(\nu_j) - S(\nu_j)]^2 + [C(\nu_j) - S(\nu_j)]^2} \quad (2)$

$$\varphi(\nu_j) = \arctg \frac{C(\nu_j) - S(\nu_j)}{1 - C(\nu_j) - S(\nu_j)} \quad (3)$$

модуль и фаза векторной функции $\vec{a}(\nu_j)$, $\nu_j = \sqrt{2} z_j / b$ – параметр Френеля, а $C(\nu_j)$ и $S(\nu_j)$ – известные интегралы Френеля, b – радиус первой зоны Френеля.

Уравнение целевой функции в виде (1) содержит $2k$ неизвестных параметров ν_j и даже в простейшем случае однощелевого экрана имеет 2 неизвестных параметра при одном заданном. Если к этому добавить, что вид векторной функции $\vec{a}(\nu_j)$ достаточно сложен, то непосредственное аналитическое решение данного уравнения не представляется возможным. Поэтому оставался единственный вариант поиска эвристических способов решения исходного уравнения. В результате поиска разработан

способ решения уравнения целевой функции, в равной степени использующий аналитические идеи и численные приемы с графическими построениями. В основу способа заложено использование свойств годографа векторной функции $\vec{a}(v_j)$ для нахождения значений параметров v_j , удовлетворяющих заданному уравнению (1). Векторная функция $\vec{a}(v_j)$, задаваемая формулами (2) и (3), описывает дифракцию от прямолинейного края (от полуплоскости), соответствующего j -й кромке щелевого экрана. Поэтому в уравнении (1) осуществляется суммирование $2k + 1$ таких векторных вкладов, причем чередование знака определяет по принципу Гюйгенса с учетом затененных и свободных областей.

В разработанном способе используются оптимизатор, состоящий из годографа векторной функции $\vec{a}(v_j)$, предварительно рассчитанный и построенный на плоскости, и механизм плоскопараллельного перемещения линеек, осуществляющий операцию векторного суммирования и выявления тех векторов, которые удовлетворяют уравнению (1). Предложенный способ достаточно прост и обеспечивает высокую точность и скорость определения параметров экранов. Найденные с его помощью данные о размерах одно-, двух- трехщелевых экранов подавления приведены на рис. 2. Данные представлены в виде серий кривых: каждая серия соответствует определенному числу щелей, а каждая кривая определяет в обобщенных параметрах v_j изменение высоты соответствующей кромки.

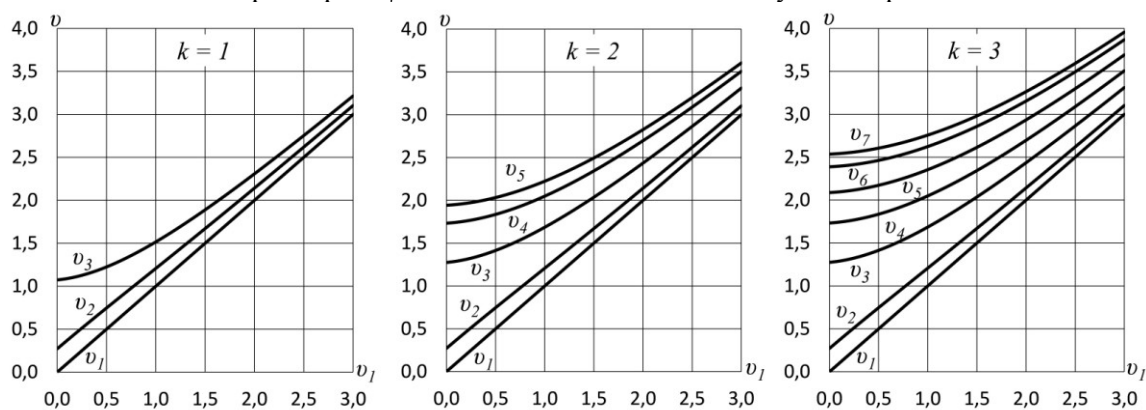


Рис. 2. Оптимальные параметры для щелевых экранов с различным числом щелей k

Из представленных на рис. 2 графиков видно, что при малых значениях v все кривые (кроме первых двух v_1 и v_2) носят ярко выраженный нелинейный характер, однако с возрастанием значения v они постепенно переходят в асимптотические прямые. Это, очевидно, объясняется тем, что при малых v на условие определения оптимальных размеров накладываются два фактора: фазовое соотношение лучей от кромок и соотношение между их интенсивностями. При больших же значениях v интенсивности лучей от кромок уравниваются и оптимальные высоты кромок экрана зависят только от фазовых соотношений, что приводит к квазилинейному ходу кривых. Представленными графиками можно пользоваться для определения распределения полосок и просветов в случае, когда произвольным образом задана высота нижней кромки v_1 или общая высота v_{2k+1} всей экранирующей системы в указанных пределах. При больших значениях параметров v приближенно можно считать постоянными ширины полосок и просветов (изменяется лишь параметр v_1 , т.е. высота нижней кромки).

Из численных методов решения уравнения (1) ввиду ряда причин наиболее подходящим для нашего случая является итерационный метод Ньютона: а) функции непрерывны и легко вычисляемы вместе со своими производными, б) быстрая сходимость к решению, в) легко получить начальное приближение, исходя из решения графоаналитическим способом.

Практический интерес представляет также картина пространственного распределения дифракционного поля вблизи создаваемого абсолютного минимума поля. Пространственное распределение поля имеет значение для оценки величины допуска при выборе положения и размеров экранирующих систем, формирующих дифракционное поле, а также для сравнения и выявления наиболее эффективных вариантов в тех или иных конкретных ситуациях. Наиболее наглядную информацию о пространственном распределении дифракционного поля щелевых экранов дают линии постоянного уровня подавления в меридиональном сечении. Эти линии удобно строить относительно точки локального минимума поля $(x_0, 0, 0)$ в виде зависимостей $\Phi(q_x, q_z)$ от некоторых безразмерных координат:

$$q_x = \frac{x - x_0}{x_0}; \quad q_z = \frac{z}{b(x_0)} = \frac{z}{\sqrt{\lambda m_0(1 - m_0)x_0}},$$

определяющих положение исследуемой точки относительно точки локального минимума (фокальной). Здесь $x_1/x_0 = m_0$ – параметр, определяющий положение экрана относительно фокальной точки.

На рис. 3 представлены некоторые результаты расчетов, которые дают общую картину пространственного распределения дифракционного поля вблизи фокальных точек.

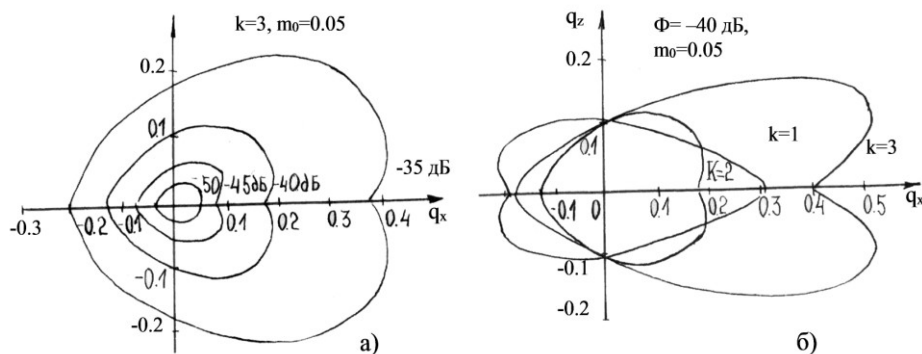


Рис. 3. Картина пространственного распределения дифракционного поля вблизи фокальных точек

Линии постоянного уровня подавления имеют для экранов с любым количеством щелей асимметрию относительно локального минимума поля (относительно фокальной точки $q_x = 0, q_z = 0$) по оси q_x . Наблюдаемая асимметрия постепенно исчезает с увеличением уровня подавления. Это хорошо видно в случае двухщелевого ($k = 2$) экрана (рис. 3а), где уже на уровне -50 дБ линию постоянного уровня можно считать симметричной относительно оси q_z . Обращает на себя внимание форма линий постоянного подавления, имеющая с одной стороны седловидный, а с другой – выпуклый (заостренный) вид, причем в случае двух- и трехщелевых экранов седловидная часть обращена в сторону экрана (рис. 3б). Асимметричность линий равного подавления показывает, что на всех уровнях подавление обеспечивается в более широкой пространственной области справа от фокальной точки (в сторону удаления от экрана), нежели слева.

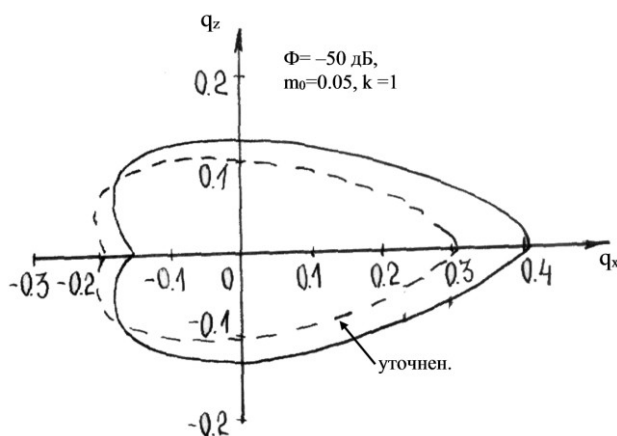


Рис. 4. Пространственные картины ослабления поля, полученные графоаналитическим способом и итерационным методом Ньютона

Представляет интерес сравнение пространственных размеров экранируемой области в зависимости от числа k щелей экрана. На рис. 3б приводится такое сравнение на уровне -40 дБ в случае расположения экранов в точке с относительной координатой $m_0 = 0,05$. Как видно, наиболее широкую область подавления в правой части от фокальной точки создает трехщелевой экран, однако в левой час-

ти (в ближней к экранирующей системе) некоторое преимущество имеет однощелевой экран. На других уровнях подавления картина повторяется. Поэтому при практическом выборе типа экрана это обстоятельство должно быть учтено. Не последнюю роль играют и размеры экрана, поэтому при обеспечении требуемых размеров области подавления должны быть учтены и размеры самих экранов (как известно, в данном случае размеры однощелевых экранов заметно меньше, чем других).

И, наконец, на рис. 4 представлены для сравнения пространственные картины ослабления поля, полученные графоаналитическим способом и итерационным методом Ньютона. Как показало сравнение, уточнение данных по параметрам v_j , полученное итерационным методом Ньютона, выразилось в третьем знаке, что свидетельствует о достаточно высокой точности самого графо-аналитического способа. Такое уточнение приводит лишь к небольшому изменению структуры области подавления вблизи фокальной точки $(x_0, 0, 0)$.

Однако, несмотря на кажущуюся незначительность уточнения значение такого усовершенствования возрастает при укорочении длины волны и становится решающим при сравнительном анализе пространственных характеристик областей подавления, создаваемых различными видами экранов вблизи локальных минимумов.

Литература

1. Becker J.E. Design Study for AMRAD anti-clutter fence. N.Y.: Wheller labs., Inc., Smith town. Rept., 1964, V.22. – 1233 p.
2. Мельников Ю.М. Щелевое антенное защитное устройство. Труды науч.-исслед. ин-та радио. – М., 1975. – №1. – С. 86-92.
3. Becker J.E. Millett R.E. IEEE double-slot radar fence for increased clutter suppression // IEEE Trans. Antennas and Propag. – 1968, AP-16, №1. – P. 103-108.
4. Preikschat F.K. Screening fences for ground reflection reduction // J. Microwave. – 1964. – V.7. – №86. – P. 103-108.
5. Методы увеличения помехозащищенности радиолиний / В.Л. Локшин и др. // Электросвязь. – 1975. – №1. – С. 6-11.

Батороев Анатолий Сократович, кандидат физико-математических наук, ведущий научный сотрудник, Институт физического материаловедения СО РАН, Улан-Удэ, 670047, ул. Сахьяновой 6, e-mail:abatoroev@mail.ru

Шолохов Евгений Сергеевич, младший научный сотрудник, Институт физического материаловедения СО РАН, Улан-Удэ, 670047, ул. Сахьяновой 6, e-mail:eshol@ya.ru

Ширеторов Игорь Дондупович, ведущий инженер, Институт физического материаловедения СО РАН, Улан-Удэ, 670047, ул. Сахьяновой 6, e-mail:shiret@mail.ru

Batoroev Anatoly Sokratovich, candidate of physical and mathematical sciences, leading researcher, Institute of Physical Materials Science SB RAS, 670047, Ulan-Ude, Sakhyanova Str., 6, e-mail:abatoroev@mail.ru

Sholokhov Evgeny Sergeevich, researcher, Institute of Physical Materials Science SB RAS, 670047, Ulan-Ude, Sakhyanova Str., 6, e-mail:eshol@ya.ru

Shiretorov Igor Dondupovich, leading engineer, Institute of Physical Materials Science SB RAS, 670047, Ulan-Ude, Sakhyanova Str., 6, e-mail:shiret@mail.ru

УДК 534.21

© В.Н. Парфенов, Ш.Б. Цыдыпов, Е.И. Герман

ИЗМЕРЕНИЕ ВРЕМЕНИ РАСПРОСТРАНЕНИЯ ПРОДОЛЬНЫХ И ПОПЕРЕЧНЫХ АКУСТИЧЕСКИХ ВОЛН В ТВЕРДЫХ ТЕЛАХ

Для определения скорости продольных и поперечных волн в твердых аморфных телах использованы импульсный и фазовый методы на основе современных цифровых двухканального осциллографа и генератора сигналов. В фазовом методе предложена методика определения времени распространения акустических колебаний на основе представления синусоидальных сигналов с источника и приемника звука в частотном виде с помощью дискретного преобразования Фурье. Проведены контрольные измерения.

Ключевые слова: акустические колебания, дискретный преобразователь Фурье.

MEASUREMENT OF TIME DISTRIBUTION OF LONGITUDINAL AND CROSS ACOUSTIC WAVES IN SOLID BODIES

The impulse and phase methods have been used to determine the speed of longitudinal and cross waves in amorphous solid bodies on the basis of a modern digital two-channel oscillograph and a generator of signals. In a phase method the technique of definition the time distribution of acoustic fluctuations has been proposed on the basis of sinusoidal signals representation from a source and a sound receiver in a frequency view with the help of Fourier's discrete transformation. Control measurements have been carried out.

Keywords: acoustic fluctuations, Fourier's discrete transformation.

Величина скорости распространения акустических волн в твердых телах определяется их структурными и упругими характеристиками, поддерживающими волновое движение, и поэтому является одним из важнейших диагностических параметров при исследовании этих сред [1, 2].

В работе рассматриваются две методики измерения времени распространения звука в твердых аморфных телах – импульсная и фазовая. Блок-схема установки для обоих методов представлена на рис. 1.

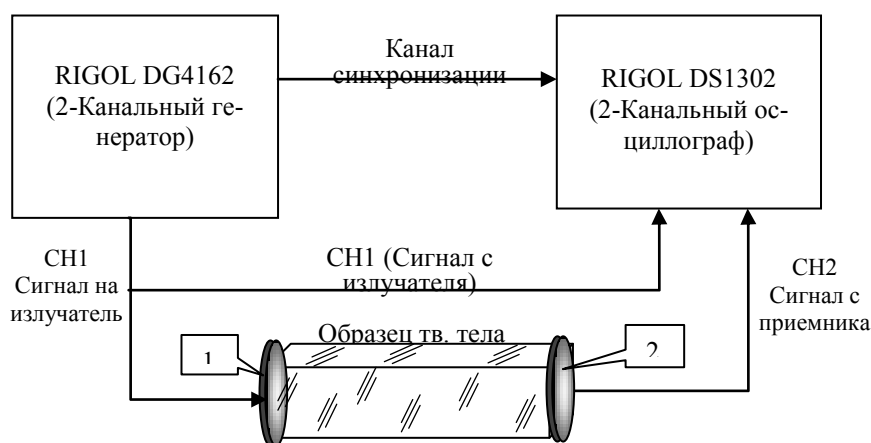


Рис. 1. Блок-схема установки для измерения времени распространения акустических волн импульсным и фазовым методом: 1 – излучающий акустический преобразователь, 2 – принимающий акустический преобразователь

Двухканальный цифровой генератор RIGOL DG4162 может выдавать на обоих каналах до 150 различных форм сигналов с частотой до 160 МГц, из которых нас будут интересовать для импульсного метода сигналы в виде прямоугольных импульсов малой длительности и синусоидальные сигналы для фазового метода.

Цифровой двухканальный стационарный осциллограф-анализатор RIGOL DS1302 с полосой пропускания 300 МГц и встроенным частотомером позволяет с помощью курсора измерять время сигналов на обоих каналах с точностью до 3 нс. Эта возможность использована нами в импульсном методе. В фазовом методе нами использована возможность данного осциллографа преобразовывать аналоговые сигналы каналов в цифровые с частотой дискретизации 2 ГГц и сохранять его в своей памяти в виде массива данных до 5200 значений. Скорость звука c в обоих методах может быть найдена на основе измерения времени t , которое волна затрачивает на прохождение расстояния x , равное длине образца: $t = x/c$ (1). В импульсном методе волна возбуждается коротким импульсом прямоугольной формы (< 0.1 мкс), подаваемым на акустический преобразователь (рис. 1). Волна имеет четкую локализацию во времени и в пространстве, что отчетливо просматривается (рис. 2) на экране осциллографа, на входы которого поданы сигналы от преобразователей. Верхний сигнал на рис. 2 получен от источника волн, а нижний от приемника. Также, внизу экрана (рис. 2) видно значение времени 51,60 мс, измеренное с помощью курсора на экране осциллографа между двумя одинаковыми по порядку пиками осциллограмм от источника и приемника волн при комнатной температуре 22 °С.

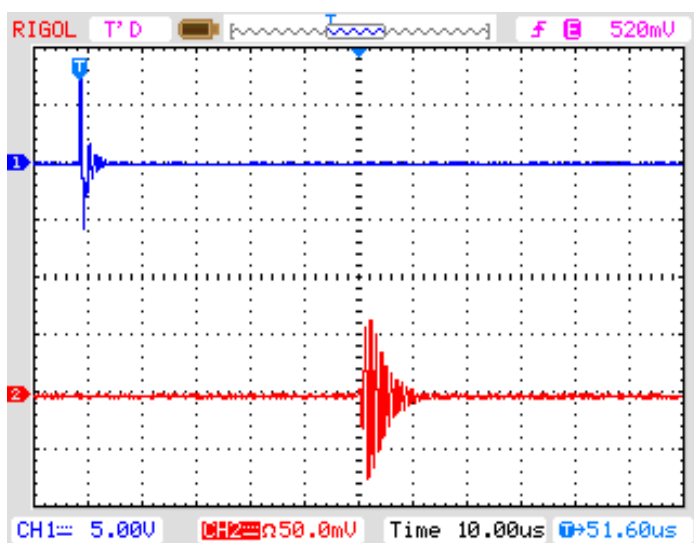


Рис. 2. Осциллограммы от акустических преобразователей на образце твердого тела. Верхняя- от источника, нижняя- от приемника. Внизу экрана осциллографа: 5В на деление шкалы для 1 канала, 50 мВ на деление для 2 канала, 10 мс на деление по горизонтали для обоих каналов, 51,6 мс – время между двумя положениями курсора (двумя одинаковыми по порядку пиками верхней и нижней осциллограмм), отмечаемых пользователем

Для реализации фазового метода измерения скорости звука используется та же установка, что и в импульсном методе (рис. 1). На акустический преобразователь-источник 1 подаются от генератора RIGOL DG4162 сигналы синусоидальной формы. Эти же сигналы подаются на вход канала 1 осциллографа. Гармоническая волна за время t проходит образец длиной x и возбуждает в приемнике-преобразователе синусоидальные сигналы, подаваемые на вход канала 2 цифрового осциллографа.

Сигналы с обоих каналов записываются в память осциллографа в виде двух массивов дискретных данных. Время t может быть измерено однозначно, если оно не превышает периода волны, т.к. увеличение числа периодов еще на один период, входящий в t , не меняет вида гармонической волны.

Фаза волны, распространяющейся в положительном направлении оси x , имеет вид:

$$\varphi(x, t) = \omega t - kx + \varphi_0 \tag{2}$$

На источнике фаза волны (при $x=0$) равна $\varphi(0, t) = \omega t + \varphi_0$. Тогда разность фаз $\Delta\varphi$ между сигналами источника и приемника не зависит от времени и является при постоянном расстоянии x в твердом теле линейной функцией частоты f :

$$\Delta\varphi = \varphi(0, t) - \varphi(x, t) = kx = \frac{2\pi}{c} f x \tag{3}$$

В твердом теле на расстоянии x между источником и приемником измеряется зависимость сдвига фаз $\Delta\varphi$ от частоты f , и из наклона получившейся прямой вычисляется время:

$$t = \frac{x}{c} = \frac{1}{2\pi} \frac{d(\Delta\varphi)}{d(f)} \tag{4}$$

Разность фаз $\Delta\varphi$ можно вычислить из массивов дискретных данных, записанных в файлы на ПК [3-4]. Для этого необходимо эти данные представить в частотном представлении с помощью дискретного преобразования Фурье:

$$X(kdf) = \sum_{n=0}^{N-1} x(ndt) e^{-ikndf dt} = \sum_{n=0}^{N-1} x(ndt) [(\cos)(kndf dt) - i \sin(kndf dt)]$$

где N – количество компонентов разложения; $x(ndt)$, $n=0, 1 \dots N-1$, – измеренные значения сигнала; $X(kdf)$, $n=0, 1 \dots N-1$, – комплексные амплитуды синусоидальных сигналов, слагающих исходный массив; df – дискретность частоты; dt – дискретность времени.

Фаза сигнала, соответствующего частоте $f=kdf$, определяется как арктангенс отношения мнимой и действительной части элемента Фурье ряда:

$$\varphi = \arctg \left(\frac{\text{Im}(X(kdf))}{\text{Re}(X(kdf))} \right).$$

Тогда разность фаз сигналов с приемника и излучателя определится по формуле:

$$\Delta\varphi = \arctg \left(\frac{\text{Im}(X(kdf))}{\text{Re}(X(kdf))} \right) - \arctg \left(\frac{\text{Im}(X_0(kdf))}{\text{Re}(X_0(kdf))} \right). \quad (5)$$

что позволяет вычислить время распространения звука в образце твердого тела из выражения (4).

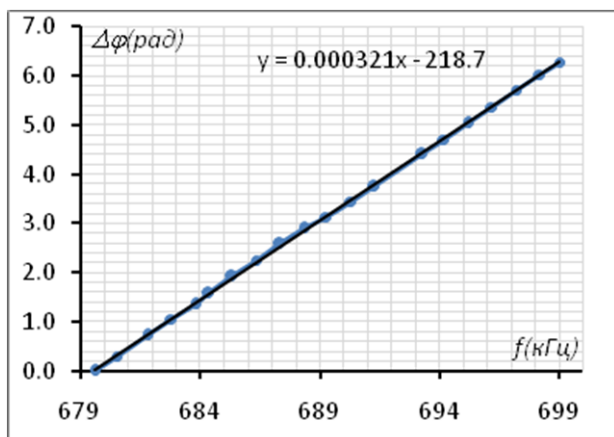


Рис. 3. Зависимость разности фаз гармонических волн на источнике и приемнике ультразвука от частоты

звуковой волны в контрольном образце равно 51,08 мс, при комнатной температуре 26°С. Отсюда можно сделать вывод, что время распространения ультразвука в твердых образцах в импульсном и фазовом методе близки друг другу и в пределах погрешности совпадают с временем в контрольном образце. Обе методики измерения пригодны для дальнейших акустических исследований.

Нами были проведены контрольные измерения в образце твердого тела с известным временем распространения ультразвуковых волн 51,7 мс при $t=22$ °С, использовался ультразвуковой дефектоскоп Пульсар 1.2.

Из массивов данных, записанных на ПК, нами вычислены разности фаз $\Delta\varphi$ гармонической волны на источнике и приемнике для разных частот f в контрольном образце при комнатной температуре 26 °С. Результаты измерений в виде зависимости разности фаз $\Delta\varphi$ от частоты f приведены на рис. 3.

Наклон получившейся прямой $\frac{d(\Delta\varphi)}{df}$ вычислен с помощью приложения Excel (рис. 3) и равен 0,000321 рад/Гц. Вычисленное с помощью выражения (4) время распространения ультра-

Литература

1. Михайлов И.Г., Соловьев В.А., Сырников Ю.П. Основы молекулярной акустики. – М.: Наука, 1964. – 514 с.
2. Мэзона У. Физическая акустика. Методы и приборы ультразвуковых исследований. – М.: Мир, 1966. – Т.1. – 327 с.
3. Сергиенко А.Б. Цифровая обработка сигналов. – СПб.: Питер, 2006. – 752 с.
4. Измерение скорости и поглощения звука с использованием методов цифровой обработки сигналов / Е.И. Герман и др. // Вестник Бурят. гос. ун-та. – 2010. – Вып. 3. – С. 138-139.

Парфенов Владимир Николаевич, аспирант, кафедра общей физики, Бурятский госуниверситет, 670000, Улан-Удэ, ул. Смолина, 24а.

Цыдыпов Шулун Балдоржиевич, доктор технических наук, зав. кафедрой общей физики, Бурятский госуниверситет, 670000, Улан-Удэ, ул. Смолина, 24а, e-mail:shulun@bsu.ru

Герман Евгений Иванович, преподаватель, кафедра общей физики, Бурятский госуниверситет, 670000, Улан-Удэ, ул. Смолина, 24а.

Parfyonov Vladimir Nikolaevich, postgraduate student, Department of General Physics, Buryat State University, 670000, Ulan-Ude, Smolin Str., 24a.

Tsydyпов Shulun Baldorzhievich, doctor of technical sciences, Head of the Department of General Physics, Buryat State University, 670000, Ulan-Ude, Smolin Str., 24a, e-mail:shulun@bsu.ru

Herman Evgeny Ivanovich, lecturer, Department of General Physics, Buryat State University, 670000, Ulan-Ude, Smolin Str., 24a.

УДК 539.213

© С.С. Бадмаев, Д.С. Сандитов, В.В. Мантатов

СТЕКЛОВАНИЕ ЖИДКОСТИ КАК СЛЕДСТВИЕ ЗАМОРАЖИВАНИЯ ПРОЦЕССА ДЕЛОКАЛИЗАЦИИ АТОМОВ

Замораживание процесса делокализации кинетической единицы – «пускового механизма» текучести – приводит к прекращению вязкого течения и переходу расплава в стеклообразное состояние. Этот момент наступает тогда, когда энергия тепловых колебаний решетки, отнесенная к кинетической единице, становится равной или меньше энергии ее делокализации, откуда следует определенный критерий перехода жидкость-стекло.

Ключевые слова: делокализация атома, стеклование, вязкое течение.

S.S. Badmaev, D.S. Sanditov, V.V. Mantatov

LIQUID-GLASS TRANSITION AS A RESULT OF FREEZING OF ATOM DELOCALIZATION PROCESS

Freezing of kinetic unit delocalization process, the "trigger mechanism" of yielding, leads to cessation of viscous flow and transition of melt into glassy state. This moment takes place when the energy of thermal lattice vibrations referred to kinetic unit becomes equal to or less than the energy of its delocalization, which implies a certain criteria of liquid-glass transition.

Keywords: atom delocalization, glass transition, viscous flow.

Стеклование жидкости по ряду фундаментальных признаков напоминает фазовый переход второго рода. С другой стороны, переход жидкость – стекло носит ярко выраженный релаксационный характер [1-3]. Природа этого явления до конца не выяснена.

В настоящем сообщении дается представление о том, что в процессе стеклования жидкостей важную роль играет локальное конфигурационное изменение структуры у кинетической единицы, ответственной за вязкое течение.

1. Модифицируя определенным образом известную идею [4, 5], примем, что в аморфных веществах вероятность перехода W кинетической единицы из одного равновесного положения в другое определяется, во-первых, вероятностью W_1 локальной предельной упругой деформации сетки связей (локального конфигурационного изменения структуры) у данной кинетической единицы, во-вторых, вероятностью W_2 того, что она обладает энергией ΔF_∞ , достаточной для ее перескока в деформированную микрообласть,

$$W = W_1 \cdot W_2.$$

Локальное изменение структуры у кинетической единицы предшествует ее перескоку и служит необходимым условием для реализации последнего. В свою очередь локальная предельная деформация связей обусловлена делокализацией атома, которая представляет собой его критическое флуктуационное смещение Δr_m , соответствующее перегибу кривой потенциала $U(r)$, иными словами, соответствующее максимуму силы межатомного взаимодействия [6-8].

В результате критических флуктуационных смещений атомов возникает флуктуационный объем аморфной среды $\Delta V_e = N_e \Delta v_e$, где N_e – число делокализованных атомов, $\Delta v_e = \pi d^2 \Delta r_m$ – элементарный флуктуационный объем, необходимый для критического смещения атома, πd^2 – площадь его эффективного сечения. Доля флуктуационного объема $f = (\Delta V_e / V)$ играет важную роль в молекулярной подвижности аморфных веществ, особенно в области стеклования [6-8].

2. Такой подход к молекулярной подвижности в стеклообразующих расплавах и стеклах приводит к следующей формуле для свободной энергии активации вязкого течения [9, 10]

$$\Delta F_\eta = \Delta F_\infty + bkT \left[\exp\left(\frac{\Delta \varepsilon_e}{kT}\right) - 1 \right], \quad (1)$$

где $\Delta \varepsilon_e$ – энергия делокализации атома, b – коэффициент порядка единицы ($0.5 \leq b \leq 1$), учитывающий перекрытие микрообъемов Δv_e , ΔF_∞ – потенциал перескока кинетической единицы в соседнюю деформированную микрообласть. Второе слагаемое в зависимости (1) представляет собой потенциал

локального конфигурационного изменения структуры $\Delta F_S(T)$. При среднем значении $b \cong 0.7$ формула (1) с двумя подгоночными параметрами ΔF_∞ и $\Delta \varepsilon_e$ успешно описывает температурную зависимость $\Delta F_\eta(T)$ [9]. Значения ΔF_∞ и $\Delta \varepsilon_e$ подбираются так, чтобы кривая $\Delta F_\eta(T)$ «ложилась» на экспериментальные точки.

Равенство (1) практически совпадает с эмпирическим выражением [9, 10], вытекающим из сравнения уравнений вязкости Эйринга [11] и Енкаля [12, 13],

$$\Delta F_\eta = RB + RC \exp\left(\frac{D}{T}\right), \quad (2)$$

где B , C и D – параметры формулы Енкаля, R – газовая постоянная. Из наиболее распространенных эмпирических уравнений вязкости (Фогеля-Фулчера-Таммана, Уотертонна и др.) соотношение Енкаля [12, 13] более точно и лучше описывает экспериментальные данные в широком интервале температуры, включая область стеклования [13].

Из равенств (1) и (2) видно, что энергию $\Delta \varepsilon_e$ можно рассчитать на основе экспериментальных данных об эмпирическом параметре уравнения Енкаля D . Например, для щелочносиликатного стекла ($D = 2500$ К [13]) имеем (табл. 1):

$$\Delta \varepsilon_e = RD = 21 \text{ кДж/моль}, \quad (3)$$

Таблица 1

Эмпирические постоянные уравнения (2) и рассчитанные из них характеристики вязкого течения и стеклования аморфных веществ (использованы данные [12, 13])

Аморфное вещество	B	D	ΔF_∞	$\Delta \varepsilon_e$
	К		кДж/моль	
Силикатное стекло №15	13226	2500	110	21
№18	13348	2500	111	21
$\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2$	-	1840	-	15
Минеральное масло XII	1195	800	10	7
XIII	927	700	7	6
Глицерин	-	920	-	8
Полиизобутилен	-	460	-	4

что удовлетворительно согласуется с результатами расчета энергии делокализации атома для ряда щелочносиликатных стекол по формуле модели делокализованных атомов [6] (табл. 2)

$$\Delta \varepsilon_e = RT_g \ln(1/f_g) = 17 - 23 \text{ кДж/моль} \quad (4)$$

где $f_g = (\Delta V_e/V)_{T=T_g}$ – доля флуктуационного объема, замороженная при температуре стеклования $T=T_g$.

Таблица 2

Параметры модели делокализованных атомов для аморфных органических полимеров, натриевосиликатных стекол и металлических аморфных сплавов (металлических стекол) [6, 14]

Аморфное вещество	T_g , К	C_1	f_g	$\Delta \varepsilon_e$, кДж/моль	Δv_e , Å^3	$\ln(1/f_g)$	
Поливинилацетат	305	36	0.028	9	-	3.6	
Натуральный каучук	300	38	0.026	9	-	3.6	
Полистирол	363	33	0.030	7	39	3.5	
Полиэтилен	248	31	0.032	5	30	3.4	
$\text{Na}_2\text{O} - \text{SiO}_2$, Na_2O , мол. %	19.0	746	38	0.026	19	10	3.6
	26.1	721	39	0.026	20	9	3.6
	32.9	704	36	0.028	18	9	3.6
$\text{Fe}_{83}\text{B}_{17}$	760	38	0.026	23	-	3.6	
$\text{Fe}_{80}\text{P}_{13}\text{C}_7$	736	38	0.026	22	-	3.6	
$\text{Pb}_{82}\text{Si}_{18}$	657	37	0.027	20	-	3.6	
$\text{Pb}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{20}$	602	39	0.026	18	-	3.6	

$f_g = 1/C_1$, где C_1 – «универсальный» параметр уравнения Вильямса-Ландела-Ферри [6]. Величина $\Delta \varepsilon_e$ рассчитана по соотношению (4), а Δv_e – по формуле [6]: $\Delta v_e = kT_g/f_g B$, где B – модуль объемного сжатия.

3. Из развиваемого подхода [10] следует, что без делокализации атома, или без включения «пустого механизма» текучести, невозможен перескок кинетической единицы в деформированную микрообласть, а без последнего нет вязкого течения. Поэтому замораживание процесса делокализации атома при низких температурах приводит к прекращению вязкого течения и переходу расплава в стеклообразное состояние. Этот момент наступает тогда, когда энергия тепловых колебаний решетки выше температуры Дебая $\sim 3kT$, отнесенная к кинетической единице, становится равной или меньше энергии делокализации атома: $3kT \leq \Delta\varepsilon_e$, откуда вытекает следующее приближенное условие стеклования жидкости

$$3kT_g \approx \Delta\varepsilon_e. \tag{5}$$

Как и следовало ожидать, на основе данного равенства (5) между энергией делокализации атома $\Delta\varepsilon_e$, рассчитанной независимым способом по формуле (3), и температурой стеклования T_g наблюдается линейная корреляция (рис.)

$$\Delta\varepsilon_e = RD \sim T_g. \tag{6}$$

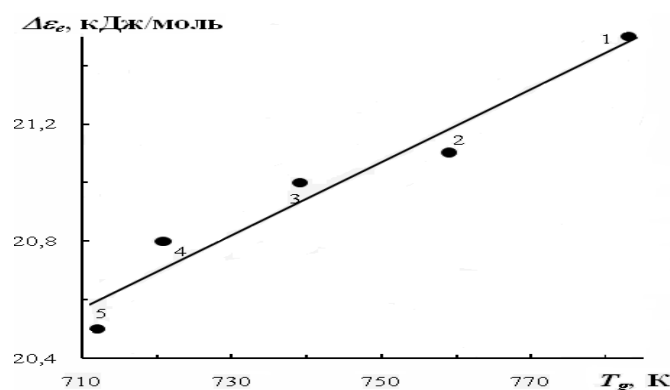


Рис. 1. Линейная корреляция между энергией делокализации атома $\Delta\varepsilon_e$ и температурой стеклования T_g натриевосиликатных стекол $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$. Величина $\Delta\varepsilon_e$ рассчитана как эмпирический параметр уравнения (1) независимо от равенства (5) и теоретического соотношения (4). Содержание Na_2O , мол. %: 1 – 15, 2 – 20, 3 – 25, 4 – 30, 5 – 33,3.

В соответствии с выражениями (4) и (5) доля флуктуационного объема f_g , замороженная при температуре стеклования, должна быть постоянной величиной: $f_g \approx const$, причем логарифм $\ln(1/f_g)$ должен быть близок к трем. В самом деле, значение f_g у неорганических стекол, аморфных органических полимеров и металлических аморфных сплавов (металлических стекол) оказывается в первом приближении одинаковым (табл. 2) [6, 14]:

$$f_g \approx const \approx 0.025 - 0.030, \quad \ln(1/f_g) \approx const \approx 3.6. \tag{7}$$

Однако при более строгом подходе необходимо учитывать, что f_g , хотя и слабо, но зависит от природы стеклообразных систем [15]. Постоянство f_g лучше выполняется у стекол одного структурного типа (одного класса). Величина f_g определяется из данных об «универсальной» постоянной уравнения Вильямса-Ландела-Ферри [6]): $f_g = 1/C_1$.

Проведенный анализ показывает, что температура стеклования определяется главным образом энергией локальной предельной упругой деформации сетки связей $\Delta\varepsilon_e$ и долей флуктуационного объема f_g

$$T_g = \frac{\Delta\varepsilon_e}{k \ln(1/f_g)}, \tag{8}$$

где k – постоянная Больцмана.

Таким образом, локальное конфигурационное изменение структуры (локальная предельная деформация сетки связей) служит необходимым условием реализации элементарного акта вязкого течения стеклообразующих расплавов. Стеклование жидкостей обусловлено замораживанием процесса локального структурного изменения, которое приводит к прекращению вязкого течения расплава.

Литература

1. Ojovan M.I. Review Article: Viscosity and Glass Transition in Amorphous Oxides // Adv. Cond. Matter. Phys. – 2008. – Article ID 817829. – 23 p.
2. Ростиашвили В.Г., Иржак В.И., Розенберг Б.А. Стеклование полимеров. – Л.: Химия, 1987. – 192 с.
3. Сандитов Д.С., Бартенев Г.М. Физические свойства неупорядоченных структур. – Новосибирск: Наука, 1982. – 259 с.
4. Френкель Я.И. Соотношение между различными теориями вязкости жидкостей. Т.2. – М.;Л.: АН СССР, 1944. – С. 24-29.
5. Macedo P.B., Litovitz T.A. On the Relative Roles of free Volume and Activation Energy in the Viscosity of Liquids // J. Chem. Phys. – 1965. – V.42, №1. – P. 245-256.
6. Сандитов Д.С. Модель делокализованных атомов в физике стеклообразного состояния // ЖЭТФ. – 2012. – Т.142, вып.1(7). – С. 123-137.
7. Об энтропии квазифазового перехода стекло–жидкость / Д.С. Сандитов и др. // Журн. физич. химии. – 2011. – Т.85. – №12. – С. 2223-2226.
8. Температура плавления и ангармонизм колебаний решетки твердых тел / Б.Д. Сандитов и др. // Журн. физич. химии. – 2008. – Т.82. – №7. – С. 812-813.
9. Сандитов Д.С. Сдвиговая вязкость стеклообразующих расплавов в области перехода жидкость–стекло // ЖЭТФ. – 2010. – Т.137, вып.4. – С. 767-782.
10. Сандитов Д.С., Мункуева С.Б., Машанов А.А., Сандитов Б.Д. Температурная зависимость свободной энергии активации вязкого течения стеклообразующих расплавов в широком интервале температур / Д.С. Сандитов и др. // Физика и химия стекла. – 2012. – Т.38. – №4. – С. 492-501.
11. Глессон С., Лейдлер К., Эйринг Г. Теория абсолютных скоростей реакций. – М.: ИЛ, 1948. – 673 с.
12. Jenckel E. Zur Temperaturabhängigkeit der Viskosität von Schmelzen // Z. Phys. Chem. – 1939. – Bd.184, №1. – S. 309-319.
13. Meerlender G. Die Erweiterte Jenckel-Gleichung eine Leistungsfähige Viskositäts-Temperatur-Formel // Rheol. acta. – 1967. – Bd.6. – №4. – S. 309-317.
14. Сандитов Д.С. Модель возбужденного состояния и элементарный акт размягчения стеклообразных твердых тел // ЖЭТФ. – 2009. – Т.135, вып.1. – С. 108-121.
15. Сангадиев С.Ш., Сандитов Д.С. Ангармонизм колебаний решетки и флуктуационный объем аморфных веществ // Журн. физич. химии. – 2012. – Т.86. – №7. – С. 1291-1293.

Бадмаев Саян Санжиевич, кандидат технических наук, доцент, кафедра общей физики, Бурятский государственный университет, 670000, Улан-Удэ, ул. Смолина, 24а, e-mail:sayan75@mail.ru

Сандитов Дамба Сангадиевич, доктор физико-математических наук, профессор, кафедра общей физики, Бурятский государственный университет, 670000, Улан-Удэ, ул. Смолина, 24а, e-mail:sanditov@bsu.ru

Мантатов Владимир Владимирович, доктор физико-математических наук, доцент, кафедра общей физики, Бурятский государственный университет, 670000, Улан-Удэ, ул. Смолина, 24а, e-mail:sanditov@bsu.ru

Badmaev Sayan Sanzhievich, candidate of technical sciences, associate professor, Department of General Physics, Buryat State University, 670000, Ulan-Ude, Smolin Str., 24a, e-mail:sayan75@mail.ru

Sanditov Damba Sangadievich, doctor of physical and mathematical sciences, professor, Department of General Physics, Buryat State University, 670000, Ulan-Ude, Smolin Str., 24a, e-mail:sanditov@bsu.ru

Mantatov Vladimir Vladimirovich, doctor of physical and mathematical sciences, associate professor, Department of General Physics, Buryat State University, 670000, Ulan-Ude, Smolin Str., 24a, e-mail:sanditov@bsu.ru

УДК 621.391

© А.Г. Гантимуров

ТЕРМОПОТЕНЦИАЛ РЕШЕНИЯ РЭЛЕЯ В СЛУЧАЕ ПОЛУПРОВОДЯЩИХ СРЕД И НЕЗАТУХАЮЩЕЙ КОМПОНЕНТЫ НАПРЯЖЕННОСТИ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ

Для решения Рэлея для полупроводящих сред и полубесконечного пространства и незатухающей компоненты электрического поля вычислен термопотенциал, который возникает вследствие того, что среда с потерями.

Ключевые слова: полупроводящие среды, термопотенциал.

A.G. Gantimurov

THERMOPOTENTIAL OF RELEY'S SOLUTION IN THE CASE OF SEMICONDUCTIVE MEDIUM AND UNFADING COMPONENTS OF ELECTRIC FIELD TENSION

Thermopotential that arises under the waste conditions of the field has been calculated for Reley's solution in the case of semiconductive media and semiendless space and unfading component of electric field.

Keywords: *semiconductive media, thermopotential.*

В результате распространения электромагнитных волн в среде с потерями возникает сложная термодинамическая картина. Появляется неоднородность разогрева, сопровождаемая температурными перепадами и тепловыми токами и т.д. Точный учет этой картины требует привлечения специальных методов вычислительной математики. Наиболее простой учет этой картины возможен, если электрическая компонента поля по глубине не меняется совсем, так как она отвечает за джоулево тепло, а изменяется только проводимость $W = \frac{E^2 \sigma}{2}$. К счастью, такие среды существуют. В одномерном случае это полупроводящая среда Рэлея с определенной зависимостью между коэффициентами

$$\sigma^{(2)} = \frac{k'}{(z+a)^2}, \quad \varepsilon(z) = \frac{\varepsilon_H}{(z+a)^2} \quad \text{при} \quad \mu_0 k = \sqrt{\frac{\varepsilon_H}{c}} \quad [1], \quad \text{в общем случае} \quad \sigma(z) = -\frac{1}{2} \frac{\varepsilon_0 \varepsilon'(z)}{\sqrt{\mu_0 \varepsilon_0 \varepsilon(z)}} \quad [2].$$

К тому же такого рода неоднородная среда обладает постоянным действительным импедансом, который может быть согласован с импедансом свободного пространства, что важно для поглощения мощности в сверхшироком диапазоне длин волн в солнечных термодарах.

1. Решение в случае проводящей среды

Пусть на проводящее полупространство с электропроводностью σ , изменяющейся по закону $\sigma(z) = k'(z+a)^2$ в интервале $[0, \infty]$, k' – действительный коэффициент, $k' > 0$ (z направлена вглубь среды), $\sigma(0) = k'/a^2$, нормально падает плоская E -поляризованная волна с зависимостью от времени $e^{-i\omega t}$. Будем рассматривать случай немагнитной среды, т.е. будем полагать, что относительная магнитная проницаемость $\mu = 1$. Тогда уравнение для E -компоненты запишется в следующем виде:

$$\frac{d^2 E_x}{dz^2} + \frac{j\omega\mu_0 k' E_x}{(z+a)^2} = 0 \tag{1}$$

где $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7}$ Гн/м, $\omega = 2\pi f$.

Решение этого уравнения будем искать в виде $c(z+a)^n = E$. Подстановка его в уравнение (1) дает следующее характеристическое уравнение для n : $n^2 - n + j\omega\mu_0 k' = 0$,

откуда
$$n_{1,2} = \frac{1}{2} \pm \sqrt{1/4 - j\omega\mu_0 k'} \tag{2}$$

и решение, записанное в общем виде, будет:

$$E = c_1(z+a)^{n_1} + c_2(z+a)^{n_2} \tag{3}$$

Это есть так называемое решение Рэлея [1-4], хотя в [5] высказывается мнение, что оно восходит к Эйлеру.

Решение для конечного слоя в случае непроводящих сред рассчитывается в [1], решение для проводящих и полупроводящих $e(z-a)^2$ дается в [6-7].

Преобразуем подкоренное выражение согласно известным правилам:

$$n_1 = \frac{1}{2} \left[1 + \frac{\sqrt{\sqrt{1+16\mu_0^2 \omega^2 k'} + 1}}{\sqrt{2}} - \frac{j\sqrt{\sqrt{1+16\mu_0^2 \omega^2 k'} - 1}}{\sqrt{2}} \right], \tag{4}$$

$$n_2 = \frac{1}{2} \left[1 - \frac{\sqrt{\sqrt{1+16\mu_0^2 \omega^2 k'} + 1}}{\sqrt{2}} + \frac{j\sqrt{\sqrt{1+16\mu_0^2 \omega^2 k'} - 1}}{\sqrt{2}} \right], \tag{5}$$

где n_2 отвечает обратной волне, n_1 – прямой. $\text{Re}n_2 \geq 0$ – равенство, когда $\omega = 0$, что говорит о том, что обратная волна при $z \rightarrow \infty$ стремится к бесконечности, а прямая затухает. Так как мы рассматриваем бесконечный интервал, то должны отбросить обратную волну как волну, не имеющую физического смысла. Если бы мы рассматривали конечный интервал, то решение было в виде (3).

Импеданс на поверхности при $z = 0$ равен:

$$Z = \frac{E}{H} = j\omega\mu_0 E / E' = j\omega\mu_0 a / n_1.$$

Замечая, что $n_1 n_2 = j\omega\mu_0 k'$, получим:

$$Z = \frac{a}{2k'} \left[1 + \frac{\sqrt{\sqrt{1+16\mu_0^2 k'^2 \omega^2} + 1}}{\sqrt{2}} - \frac{\sqrt{\sqrt{1+16\mu_0^2 k'^2 \omega^2} - 1}}{\sqrt{2}} j \right].$$

При $\omega \rightarrow \infty$ $Z = a\sqrt{j\omega\mu_0/k'e^{-j\pi/4}}$, т.е. к импедансу однородного слоя с $\sigma|_{z=0} = k'/a^2$. При $\mu^2 k'^2 \omega \rightarrow 0$ $Z = a/k'$.

Выражение для модуля импеданса:

$$|Z| = \frac{a}{2k'} \left[1 + \sqrt{1+16\mu_0^2 k'^2 \omega^2} + \sqrt{2(1+\sqrt{16\mu_0^2 k'^2 \omega^2})} \right].$$

Выражение для фазы импеданса:

$$\text{tg}\Psi_Z = \frac{\sqrt{\sqrt{1+16\mu_0^2 k'^2 \omega^2} + 1}}{(\sqrt{2} + \sqrt{\sqrt{1+16\mu_0^2 k'^2 \omega^2} + 1})}.$$

2. Решение в случае полупроводящей среды

Допустим, что среда полупроводящая с параметрами: $\sigma(z) = k'/(z+a)^2$, $\varepsilon(z) = \varepsilon_H/(z+a)^2$, $\varepsilon(0) = \varepsilon_0/a^2$, $\varepsilon(0) = k'/a^2$ (в интервале $[0, \infty]$).

При всех предположениях, относящихся к проводящей среде, уравнение запишется:

$$\frac{d^2 E_x}{dz^2} + \frac{1}{(z+a)^2} (i\omega\mu_0 k' + \omega^2 \mu_0 \varepsilon_0 \varepsilon_H) E_x = 0,$$

где $\varepsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12}$ Ф/м.

Проделав аналогичные выкладки, как и для проводящей среды, и пренебрегая обратной волной, получим:

$$Z = \frac{j\omega\mu_0 a}{(\omega^2 \mu_0 \varepsilon_0 \varepsilon_H + j\omega k')} \left[1 - \frac{\sqrt{\sqrt{(1-4\varepsilon_H \omega^2 / c^2)^2 + 16\omega^2 \mu_0 k'^2} - (1-4\varepsilon_H \omega^2 / c^2)}}{\sqrt{2}} + \frac{\sqrt{\sqrt{(1-4\varepsilon_H \omega^2 / c^2)^2 + 16\omega^2 \mu_0 k'^2} + (1-4\varepsilon_H \omega^2 / c^2)}}{\sqrt{2}} \right],$$

где $c = 1/\sqrt{\mu_0 \varepsilon_0}$.

Прямой подстановкой можно показать, что при $\mu_0 k' = \sqrt{\varepsilon_H}/c$ импеданс становится чисто действительным во всем частотном диапазоне и равным $Z = a\sqrt{\mu_0/\varepsilon_0 \varepsilon_H}$. При $\varepsilon_H = 1$ и $a = 1$ он может быть согласован во всем частотном диапазоне с импедансом вакуума.

Проанализируем теперь поведение прямой волны. Выражение для n_1 тогда записывается в следующем виде:

$$n_1 = \frac{1}{2} \left[1 + \frac{\sqrt{\left(1 - 4\varepsilon_H \omega^2 / c^2\right)^2 + 16\omega^2 \mu_0^2 k'^2} - \left(1 - \frac{4\varepsilon_0 \omega^2}{c^2}\right)}{\sqrt{2}} \right. \\ \left. - \frac{\sqrt{\left(1 - 4\varepsilon_0 \omega^2 / c^2\right)^2 + 16\omega^2 \mu_0^2 k'^2} + \left(1 - \frac{4\varepsilon_0 \omega^2}{c^2}\right)}{\sqrt{2}} j \right].$$

Сделаем подстановку $\mu_0 k' = \sqrt{\varepsilon_H} / c$. Подкоренное выражение преобразуется следующим образом:

$$\left\{ \begin{aligned} \left[\left(1 - 4\varepsilon_0 \omega^2 / c^2\right)^2 + 16\omega^2 \mu_0^2 k'^2 \right] &= \left(1 + 4\varepsilon_0 \frac{\omega^2}{c^2}\right)^2, \\ \sqrt{\left(1 + \frac{4\varepsilon_0 \omega^2}{c^2}\right)^2} - \left(1 - \frac{4\varepsilon_0 \omega^2}{c^2}\right) &= \sqrt{\varepsilon_0} \frac{\omega}{c} j. \end{aligned} \right.$$

Таким образом, компонента n_1 при этом обращается в $E_x = ce \sqrt{\varepsilon_0 \frac{\omega}{c}} e^{i}$ и $E_x = ce \sqrt{\varepsilon_0 \frac{\omega}{c}} e^{-i}$,

т.е. в решении Рэлея для полупроводящей среды при подстановке $\mu_0 k' = \sqrt{\varepsilon_0} / c$ электрическая компонента поля не затухает. Общий вид такой среды получен в [8].

3. Термодинамический потенциал решения Рэлея

Мощность, которая выделяется в каждой точке такой среды, равна:

$$W = \frac{\sigma E_x^2}{2} = \frac{k' E_x^2}{2(z+a)^2}.$$

Температура этой точки определяется:

$$T = \frac{W}{c_{men}} = \frac{k E_x^2}{2q(z+a)^2 (a+z)^n}.$$

Согласно [9], в данной среде возник электрический ток:

$$j = \sigma(E_x(z) - \alpha \frac{dT}{dz}).$$

Так как у нас распространяется поперечная волна, то $E_x(z)$ при отсутствии внешней нагрузки равна 0. Тогда потенциал $V = j\rho$, ($\rho = 1/\sigma$)

$$V = -\rho \sigma \alpha \frac{dT}{dz} = -\alpha \frac{dT}{dz},$$

если мы выберем α в виде $c_1(z+a)^m$, то между $z = 0$ и точкой z на глубине возникнет следующая разность потенциалов:

$$\Delta V(z) = -\int_0^z \frac{k E_x^2 c_1}{2b} (z+a)^{n-m-1} dz = -\frac{k E_x^2 c_1}{2b} \int_0^z \frac{(z+a)^{n-m-1}}{(n-m-1)} dz.$$

Видно, что при $n - m - 1 = 0$ разность потенциалов бесконечна в каждой точке, последовательно, возникает резонанс.

При $n - m - 1 > 0$, $\Delta V(z) \rightarrow \infty$ при $z \rightarrow \infty$, $\Delta V(z)$ при $n - m - 1 < 0$

$$\Delta V(z) = -\frac{k E_x^2 c_1}{2b} \frac{a^{n-m-2}}{(n-m-1)}.$$

Заключение

Результаты данной работы могут быть полезны в солнечных термопарах градиентного типа, так как такая среда поглощает сверхширокий диапазон частот для увеличения удельной теплоотдачи на единицу площади, а также может быть использована на термопарах.

Литература

1. Рэлей Дж. Теория звука. Т. 2. – М.: Гостехиздат, 1956. – 217 с.
2. Бреховских Л.Н. Волны в слоистых средах. – М.: Наука, 1973. – 343 с.
3. Гинзбург В.Л. Распространение электромагнитных волн в плазме. – М.: Физматгиз, 1960. – 552 с.
4. Гантимуров А.Г. Решение Рэлея в случае проводящих и полупроводящих сред // Докл. АН СССР. – 1991. – Т. 321. – №3. – С. 1183–1186.
5. Камке Э. Справочник по обыкновенным дифференциальным уравнениям. – М.: Наука, 1971. – 575 с.
6. Башкуев Ю.Б., Гантимуров А.Г., Ангархаева Л.Х. Решение Рэлея для трехслойной среды для проводящих и полупроводящих сред // Радиотехника и электроника. – 1994. – Т.39. – №7. – С. 1060–1065.
7. Гантимуров А.Г., Башкуев Ю.Б., Ангархаева Л.Х. Решение Рэлея для среды с возрастающей с глубиной диэлектрической проницаемостью и проводимостью // Электромагнитные волны и электронные системы. – 2008. – Т.13. – № 6. – С. 12-15.
8. Гантимуров А.Г., Башкуев Ю.Б. Электродинамические свойства некоторых типов полупроводящих сред // Радиотехника и электроника. – 1994. – Т. 39. – №7. – С. 1057-1060.
9. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.П. Электродинамика сплошных сред. – М.: Физматлит, 2003. – 651 с.

Гантимуров Анатолий Геннадьевич, кандидат физико-математических наук, Институт физического материаловедения СО РАН, 670047, Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6, e-mail:Gantimurov-2013@yandex.ru

Gantimurov Anatoly Gennadievich, candidate of physical and mathematical sciences, Institute of Physical Materials Science SB RAS, 670047, Ulan-Ude, Sakhyanova Str., 6, e-mail:Gantimurov-2013@yandex.ru

УДК 537.226+539.19

© Ю.Б. Башкуев, В.Б. Хаптанов

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ПРОНИЦАЕМОСТЬ НЕФРИТА В ДИАПАЗОНЕ 100–10000 Гц

Работа подготовлена при частичной финансовой поддержке РФФИ, гранты №12-02-98002 и №12-2-98007

Рассмотрены диэлектрические свойства нефрита в диапазоне низких частот от 100 до 10000 Гц, что дополняет физико-химические характеристики.

Ключевые слова: нефрит, диэлектрическая проницаемость.

Yu.B. Bashkuev, V.B. Khaptanov

DIELECTRIC PERMITTIVITY OF NEPHRITE IN THE FREQUENCY RANGE OF 100-10000 HZ

Dielectric properties of nephrite in the range of low frequencies from 100 to 10000 hertz have been considered. They supplement known nowadays physical and chemical characteristics of this interesting stone.

Keywords: nephrite, dielectric permittivity.

Замечательные свойства нефрита – его прочность (в два раза прочнее стали), вязкость, стойкость к истиранию и воздействию кислот, с давних времен привлекали к нему внимание человека [1–3]. Нефрит являлся первым материалом для изготовления орудий труда и охоты у древних народов Центральной Азии, Европы, Америки, Новой Зеландии и Австралии. На заре зарождения культуры он наравне с кремнем был орудием борьбы человека за жизнь. Буряты, монголы, тибетцы, китайцы с древнейших времен и до сих пор относятся к нефриту с трогательной благоговейностью, поразительным трепетом и нежностью, что является как бы образом жизни народа, его философией, мерилем материальной и духовной культуры, частью быта, медицины, самой жизнью. Известно, что Чингисхан с большим почтением относился к нефриту. Его личная печать была исполнена в виде нефритовой фигурки лежащего тигра. Академик В.А. Севергин в «Первых основаниях минералогии» писал: «В восточных странах делают из него болванчики, чашечки и черенки к ножам, саблям... он в сих обработанных вещах чрезвычайную имеет крепость. Он имеет название свое от мнимой прежде лекар-

ственной его силы прогонять камень почечной и мочевого, чего ради его при себе носили». История поисков и находок нефрита на территории России прекрасно описана в работах Ферсмана [1]. К сожалению, не все физико-химические свойства нефрита хорошо изучены.

Статья посвящена определению важной физической характеристики нефрита – диэлектрической проницаемости ϵ в диапазоне 100–10000 Гц. Знание ϵ может быть полезным при поисках и разведке месторождений нефрита.

Краткая физико-химическая и геологическая характеристика нефрита

Нефрит – скрытокристаллический, спутанно-волоконистый агрегат амфибола тремолит-актинолитового ряда с общей формулой $\text{Ca}_2(\text{Mg,Fe})_5[\text{Si}_4\text{O}_{11}]_2(\text{OH})_2$. Твердость его 5.5–6.5, плотность 2.96–3.01 г/см³. Цвет преимущественно зеленый, светлый или темный с различными оттенками; реже встречается нефрит белого цвета (непрозрачный или водянисто-белый просвечивающий), желтоватый и серый до черного (голубовато-серый, дымчатый, с черными разводами); окраска зависит от содержания железа и примесей хрома, никеля, марганца [1–3]. Очень вязкий благодаря переплетениям тонких кристаллических волокон и поэтому очень прочный. На изломе поверхность неровная с острыми тонкими краями. Пластинки нефрита толщиной до 10 мм просвечивают. Имеет восковой блеск, в том числе на полированной поверхности при любой степени полировки. Условия образования нефрита изучены недостаточно полно, но в настоящее время наиболее обоснованной считается гипотеза о метасоматическом происхождении нефрита. Большинство месторождений нефрита расположено в местах внедрения интрузивных магматических пород в серпентиниты. Известны редкие месторождения, где нефрит образовался в результате воздействия магмы на богатые магнием доломиты. Все нефриты относятся к двум генетическим типам: апосерпентинитовому и апокарбонатному. Апосерпентинитовые нефриты пространственно и генетически связаны с ультрабазитовой составляющей офиолитов и образуются в серпентинитах на контакте с алюмосиликатными породами. Отличительной их особенностью являются зеленые тона окраски и постоянное наличие темноцветных минералов (магнетит, хромшпинелиды). Апокарбонатные нефриты пространственно и генетически связаны со скарнированными мраморами и образуются в эндоконтакте скиалитов и ксенолитов доломитовых мраморов на контакте с гранитизированными алюмосиликатными породами. Отличительной их особенностью являются светлые тона окраски (от салатого – и оливково-зеленой до белой) и полное отсутствие темноцветных минералов. Нефрит распространен более чем в 20 странах мира, но самые крупные и промышленно значимые его месторождения известны в России, Китае, Канаде, США, Австралии и Новой Зеландии. В России в настоящее время разведано и оценено 16 месторождений, из которых 13 находится в Бурятии. По качественным характеристикам лучшими из них являются Кавоктинское, Голубинское и Оспинское. Месторождения нефрита сосредоточены в пяти районах Бурятии: Муйском, Баунтовском, Закаменском, Тункинском и Окинском (рис. 1). В Муде и Баунте известно три месторождения белого нефрита – наиболее дефицитного в настоящее время. На нефритовых месторождениях Бурятии в 2007 г. добыто 909 т сырца и 272 т сортового нефрита.

Методика, результаты измерений и их анализ

Основы диэлектрического метода исследования вещества рассмотрены в работах [4–6]. Нами использован наиболее распространенный в практике низкочастотных измерений диэлектрической проницаемости ϵ – метод измерения на основе конденсатора. Для прямоугольного конденсатора диэлектрическая проницаемость ϵ определяется по формуле: $\epsilon = Cl/\epsilon_0 S$, где $S = ab$ – площадь пластин конденсатора, a и b – размеры сторон пластин конденсатора; l – расстояние между обкладками конденсатора, C – измеренная емкость конденсатора с исследуемым материалом, ϵ_0 – диэлектрическая постоянная вакуума, $4\pi \cdot 10^{-12}$ Ф/м.

Данное уравнение широко используется на практике [6] при осуществлении стандартизованного метода измерений диэлектрической проницаемости ϵ , в соответствии с которым вакуумная емкость конденсатора рассчитывается на основе данных величин l и S :

$$C_0 = \epsilon_0 S / l$$

Методом конденсатора на частотах 100, 120, 1000 и 10000 Гц определена относительная диэлектрическая проницаемость ϵ образцов нефрита (рис.2). Измерения проведены портативным RLC-метром типа АКТАКОМ АМ-3003. Погрешность измерений емкости составляет 1–3%. Относительная диэлектрическая проницаемость ϵ образцов нефрита изменяется в пределах от 8 до 16 Гц и попадает в обычный интервал для кристаллических горных пород. Для контроля правильности измерений протестированы образцы гранита, серпентинита и мрамора (2 образца) с известными характеристиками диэлектрических свойств [7]. Наблюдаемая почти линейная частотная дисперсия ϵ определяется краевыми эффектами на обкладках измерительного конденсатора.

Заключение

Впервые получены данные по диэлектрической проницаемости ϵ трех образцов нефрита. Результаты измерений в низкочастотной области радиодиапазона показывают, что необходимо провести дополнительные измерения ϵ нефрита в более широком диапазоне частот, в частности в диапазоне работы георадара «ОКО-2» (50–1700 МГц). Применение георадаров представляется актуальным при поисках месторождений нефрита и их разработке. Об этом свидетельствуют запросы заинтересованных производственных организаций, занимающихся добычей нефрита (разработкой месторождений нефрита). Мы планируем дальнейшие материаловедческие исследования свойств нефрита в области более высоких частот.

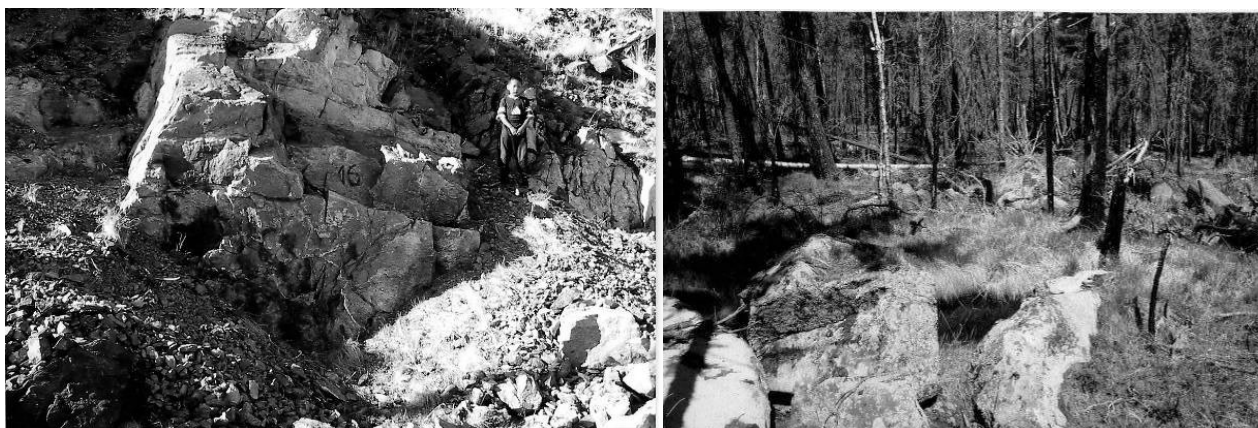


Рис. 1. Выходы нефрита в горной тайге

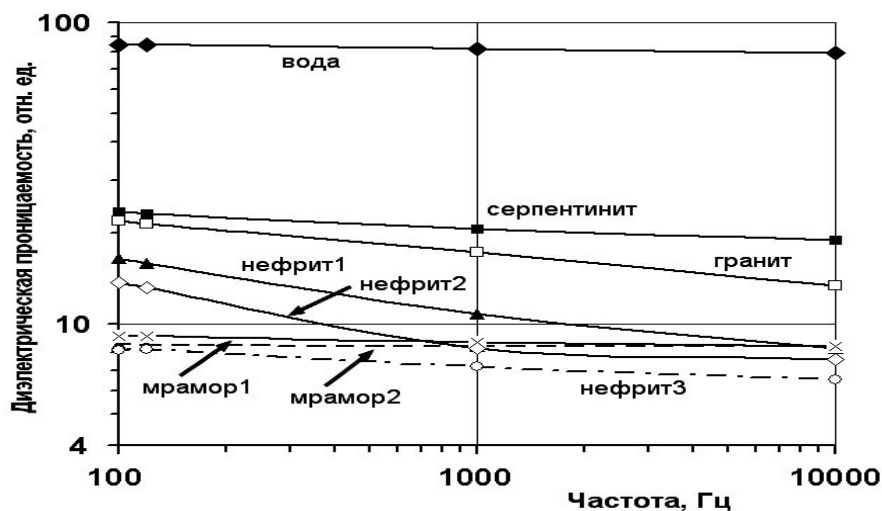


Рис. 2. Частотные зависимости относительной диэлектрической проницаемости ϵ образцов нефрита и других горных пород. Масштаб по осям логарифмический.

Литература

1. Ферсман А.Е. Рассказы о самоцветах. – М.: Наука, 1974. – 385 с.
2. URL:<http://mindraw.web.ru>
3. URL:<http://IzNedr.ru>
4. Потапов А.А. Молекулярная диэлькометрия. – Новосибирск: Наука, 1994. – 285 с.
5. Потапов А.А. Диэлектрический метод исследования вещества. – Иркутск: Иркутский госуниверситет, 1990. – 256 с.
6. Потапов А.А., Гудков О.И. Метрологическое обеспечение средств измерений диэлектрической проницаемости. – М.: ВНИИКИ, 1979. – 56 с.
7. Пархоменко Э.И. Электрические свойства горных пород. – М.: Наука, 1965. – 164 с.

Башкуев Юрий Буддич, доктор технических наук, профессор, зав. лабораторией электромагнитной диагностики, Институт физического материаловедения СО РАН, 670047, Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6, e-mail:buddich@mail.ru

Хаптанов Валерий Бажеевич, кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник, лаборатория электромагнитной диагностики, Институт физического материаловедения СО РАН, 670047, Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6, e-mail:valery433210@yandex.ru

Bashkuev Yuri Buddich, doctor of technical sciences, professor, Head of the Electromagnetic Diagnostics Laboratory, Institute of Physical Material Sciences SB RAS, 670047, Ulan-Ude, Sakhyanova Str., 6, e-mail:buddich@mail.ru

Khaptanov Valery Bazheevich, candidate of physical and mathematical sciences, senior researcher, Electromagnetic Diagnostics Laboratory, Institute of Physical Material Sciences SB RAS, 670047, Ulan-Ude, Sakhyanova Str., 6, e-mail:valery433210@yandex.ru

Содержание

Химия

<i>Шаулина Л.П., Ермакова Т.Г., Кузнецова Н.П., Зайцевам, Прозорова Г.Ф.</i> Сорбция ионов золота модифицированным сополимером 1-винил-1,2,4-триазола с акрилонитрилом	3
<i>Котова И.Ю.</i> Фазообразование в системах $\text{Ag}_2\text{MoO}_4\text{--MMoO}_4\text{--Al}_2(\text{MoO}_4)_3$, $M = \text{Zn, Cd, Ca}$...	6
<i>Хамаганова Т.Н., Хумаева Т.Г.</i> Синтез ортоборатов $\text{Sr}_3\text{TR}_2(\text{BO}_3)_4$, $\text{TR} = \text{Sm, Ho, Y, Yb}$	9
<i>Цыдыпова Б.Н., Павлюк А.А.</i> Выращивание кристаллов двойного молибдата $\text{Li}_8\text{Bi}_2(\text{MoO}_4)_7$...	11
<i>Сизых М.Р.</i> Кондиционирование осадков сточных вод	17
<i>Дашинамжилова Э.Ц.</i> Применение ультразвука при синтезе железоалюмосиликатного катализатора	19
<i>Бадмаева С.В.</i> Получение углеродминерального материала на основе монтмориллонита: влияние условий синтеза на удельную поверхность	22
<i>Цыбикова Б.А.</i> Синергизм действия ионов меди и железа при гальванохимическом окислении тиоцианатов пероксидом водорода	24
<i>Дамбуева Д.В.</i> Окислительная деструкция <i>n</i> -аминобензолсульфамида пероксидом водорода в присутствии катионов Fe^{3+}	26
<i>Абидуева Е.Ю., Чжао Жи, Суворова В.А., Самбуева Т.Б.</i> Эколого-микробиологическая характеристика некоторых минеральных озер Забайкалья и Монголии	30
<i>Зайцева С.В., Дагурова О.П.</i> Содержание хлорофилла и биогенных элементов в прибрежной воде озера Байкал	33
<i>Дагурова О.П., Гаранкина В.П., Дамбаев В.Б., Намсараев Б.Б.</i> Биогеохимические процессы образования метана и сероводорода в прибрежных осадках озера Байкал	36
<i>Раднагуруева А.А., Лаврентьева Е.В., Намсараев Б.Б., Дунаевский Я.Е.</i> Очистка и изучение биохимических свойств пептидазы из <i>Raenibacillus dendritiformis</i> штамм Gog-10s	39
<i>Цыренова Д.Д., Бархутова Д.Д., Лазарева Е.В., Брянская А.В.</i> Минералообразование в циано-бактериальном мате источника Горячинск	43
<i>Будагаева В.Г., Бархутова Д.Д., Хахинов В.В.</i> Гидрохимические параметры и интенсивность процесса сульфатредукции в сероводородном источнике Дэвсэн-Булаг (Монголия)	48
<i>Банзарацзева Т.Г., Инкежинова А.Д., Хахинов В.В.</i> Гидрохимическая и микробиологическая характеристика холодных источников Ута-Булаг (Бурятия)	51
<i>Абидуева Е.Ю., Линху Ви, Чжао Жи, Шудин Вай, Хахинов В.В., Намсараев Б.Б.</i> Физико-химическая характеристика и распространение бактерий-деструкторов в минеральных озерах Монгольского плато	53
<i>Колосов Р.В., Бурюхаев С.П.</i> Физико-химическая и микробиологическая характеристика льда озера Доронинское (Забайкалье)	56
<i>Лаврентьева Е.В., Раднагуруевам, Дунаевский Я.Е., Намсараев Б.Б.</i> Внеклеточные пептидазы алкалитермофильных бактерий, выделенных из горячих источников Бурятии	59
<i>Тушинова Ю.Л., Базаров Б.Г., Базарова Ж.Г.</i> Фазовые соотношения в системах $\text{Cs}_2\text{MoO}_4\text{--Ln}_2(\text{MoO}_4)_3\text{--Zr}(\text{MoO}_4)_2$ ($\text{Ln} = \text{Nd, Sm, Tb, Er}$)	65

Физика

<i>Насонов А.Д., Языкова Е.А., Тушикова Л.Н., Терещенко Т.В., Голубь П.Д., Бетеньков П.Д.</i> Исследование вязкоупругих свойств акриловых базисных пластмасс под влиянием факторов внешней среды	70
<i>Антонов Д.В., Цыдыпов Б.Д.</i> Квазиодномерный расчет температурного поля твердотельных катодов плазмотронов	73
<i>Цыдыпов Б.Д.</i> Нестационарная физико-математическая модель процессов в сильноточных плазменных системах	75
<i>Беломестных В.Н., Соболева Э.Г.</i> Особенности поведения коэффициентов Пуассона ауксетичных материалов	79
<i>Беломестных В.Н., Теслева Е.П.</i> Акустические, упругие и ангармонические свойства твердых растворов с промежуточной валентностью $\text{Sm}_{1-x}\text{La}_x\text{S}$	87
<i>Романов Н.А., Номоев А.В., Калашиников С.В.</i> Исследование функций распределения наночастиц по размерам. Механизм образования наночастиц, полученных методом испарения электронным пучком	93
<i>Сандитов Б.Д.</i> Эффект пластичности стекол в модели делокализованных атомов	99

<i>Герман Е.И., Цыдыпов Ш.Б.</i> Радиальные функции распределения неравновесных систем, полученных при различных скоростях охлаждения	104
<i>Батороев А.С.</i> Ослабление отраженных полей с помощью секторных экранов	107
<i>Батороев А.С., Ширеторов И.Д.</i> Расчет ослабляющих экранов щелевого типа в виде многоугольников	111
<i>Буянтуев С.Л., Кондратенко А.С.</i> Физическая модель электродуговой зоны в плазменном реакторе совмещенного типа	114
<i>Семенов А.Л., Гаврилюк А.А., Голыгин Е.А., Моховиков А.Ю., Гафаров А.Р., Морозова Н.В., Пузанков Ю.В.</i> Влияние термоциклирования на динамические магнитные характеристики быстро-закаленных лент FeCoCrSiB И FeCoB	119
<i>Сандитов Д.С., Сангадиев С.Ш., Сыдыков Б.С.</i> Интерпретация перехода жидкость-стекло в рамках квантовой механики	124
<i>Анахин В.Д.</i> Мониторинг динамических систем с трением и асимметрией колебаний	130
<i>Батороев А.С., Шолохов Е.С., Ширеторов И.Д.</i> Щелевые дифракционные экраны для минимизации волновых полей	132
<i>Парфенов В.Н., Цыдыпов Ш.Б., Герман Е.И.</i> Измерение времени распространения продольных и поперечных акустических волн в твердых телах	136
<i>Бадмаев С.С., Сандитов Д.С., Мантатов В.В.</i> Стеклование жидкости как следствие замораживания процесса делокализации атомов	140
<i>Гантимуров А.Г.</i> Термопотенциал решения Рэлея в случае полупроводящих сред и незатухающей компоненты напряженности электрического поля	143
<i>Башкуев Ю.Б., Хаттанов В.Б.</i> Диэлектрическая проницаемость нефрита в диапазоне 100–10000 Гц	147

CONTENTS

Chemistry

<i>Shaulina L.P., Ermakova T.F., Kuznetsova N.P., Zaitseva A.S., Prozorova G.F.</i> Sorption of gold ions by modified copolymer 1-vinyl-1,2,4-triazole and acrylonitrile	3
<i>Kotova I.Yu.</i> Phase formation in the systems Ag_2MoO_4 – $MMoO_4$ – $Al_2(MoO_4)_3$, M – Zn, Cd, Ca	6
<i>Khamaganova T.N., Khumaeva T.G.</i> Synthesis of orthoborates $Sr_3TR_2(BO_3)_4$, TR = Sm, Ho, Y, Yb	9
<i>Tsydypova B.N., Pavlyuk A.A.</i> Crystals of double molybdate $Li_8Bi_2(MoO_4)_7$ growth	11
<i>Sizykh M.R.</i> Conditioning of sewage sludge	17
<i>Dashinamzhilova E.Ts.</i> Application of ultrasound in synthesis of ironaluminosilicate catalyst	19
<i>Badmaeva S.V.</i> Obtaining of carbon-mineral material based on montmorillonite: influence of synthesis conditions on the specific surface area	22
<i>Tsybikova B.A.</i> Synergism of copper ions and iron in the galvanochemical oxidation of thiocyanates by hydrogen peroxide	24
<i>Dambueva D.V.</i> Oxidative degradation of <i>n</i> -aminobenzenesulfonamide by hydrogen peroxide in the presence of Fe^{3+} cations	26
<i>Abidueva E.Yu., Chzhao Zhi, Suvorova V.A., Sambueva T.B.</i> The ecological and microbiological characteristic of some mineral lakes of Transbaikalia and Mongolia	30
<i>Zaitseva S.V., Dagurova O.P.</i> Chlorophyll and nutrients content in the coastal waters of Lake Baikal	33
<i>Dagurova O.P., Garankina V.P., Dambaev V.B., Namsaraev B.B.</i> Biogeochemical processes of formation of methane and hydrogen sulfide in coastal sediments of Lake Baikal	36
<i>Radnagurueva A.A., Lavrentieva E.V., Namsaraev B.B., Dunaevsky Ya.E.</i> Purification and study of biochemical properties of peptidase from <i>Paenibacillus Dendriiform</i> strain Gor-10s	39
<i>Tsyrenova D.D., Barkhutova D.D., Lazareva E.V., Bryanskaya A.V.</i> Mineralization in cyanobacterial mat of Goryachinsk spring	43
<i>Budagaeva V.G., Barkhutova D.D., Khakhinov V.V.</i> The hydrochemical parameters and process of sulfate-reduction intensity in hydrogen sulfide spring Devsen Bulag (Mongolia)	48
<i>Banzaraksheeva T. G., Inkezhinova A.D., Khakhinov V.V.</i> Hydrochemical and microbiological characteristic of cold springs Uta-Bulag (Buryatia)	51
<i>Abidueva E.Yu., Linhu Vi, Chzhao Zhi, Shudin Vai, Khakhinov V.V., Namsaraev B.B.</i> Physical and chemical characteristics and distribution of bacteria-destroyers in the mineral lakes of Mongolian plateau	53
<i>Kolosov R.V., Buryukhaev S.P.</i> Physical and chemical and microbiological characteristic of ice of Lake Dorninskoye (Transbaikalia)	56
<i>Lavrentieva E.V., Radnagurueva A.A., Dunaevsky Ya.E., Namsaraev B.B.</i> Extracellular peptidases of alkalithermophilic bacteria isolated from hot springs in Buryatia	59
<i>Tushinova Yu.L., Bazarov B.G., Bazarova Zh.G.</i> Phase relations in Cs_2MoO_4 – $Ln_2(MoO_4)_3$ – $Zr(MoO_4)_2$ (Ln = Nd, Sm, Tb, Er) systems	65

Physics

<i>Nasonov A.D., Yazykova E.A., Tupikova L.N., Tereschenko T.V., Golub P.D., Betenkov F.M.</i> A study of viscoelastic properties of acrylic basic plastics under the influence of environmental factors	70
<i>Antonov D.V., Tsydypov B.D.</i> Quasi-one-dimensional calculation of temperature field of plasmatron solid cathodes	73
<i>Tsydypov B.D.</i> Nonstationary physical and mathematical model of processes in high-current plasma systems	75
<i>Belomestnykh V.N., Soboleva E.G.</i> Features of Poisson's ratio behavior of auxetic materials	79
<i>Belomestnykh V.N., Tesleva E.P.</i> Acoustic, elastic and anharmonic properties of solid solutions with intermediate valence $Sm_{1-x}La_xS$	87
<i>Romanov N.A., Nomoev A.V., Kalashnikov S.V.</i> Research of functions of nanoparticles distribution by the sizes. A mechanism of formation of the nanoparticles obtained by the method of evaporation with the use of electronic bunch	93
<i>Sanditov B.D.</i> Effect of glass plasticity in the model of delocalized atoms	99
<i>German E.I., Tsydypov Sh.B.</i> Radial functions of nonequilibrium systems distribution obtained at different cooling rates	104
<i>Batoroev A.S.</i> Attenuation of reflected fields with the help of sector screens	107
<i>Batoroev A.S., Shiretorov I.D.</i> Calculation of slot type attenuating screens in the form of polygons	111
<i>Buyantuev S.L., Kondratenko A.S.</i> A physical model of electric arc zone in a plasma reactor of combined type	114

<i>Semenov A.L., Gavriiliuk A.A., Golygin E.A., Mokhovikov A.Yu., Gafarov A.R., Morozova N.V., Puzan- kovYu.V.</i> Influence of thermocycling on dynamic magnetic properties of FeCoCrSiB and FeCoB rapid- quenched	119
<i>Sanditov D.S., Sangadiiev S.Sh., Sydykov B.S.</i> Interpretation of liquid-glass transition within quantum me- chanics	124
<i>Anakhin V.D.</i> Monitoring of dynamic processing systems with friction and asymmetry of fluctuation	130
<i>Batoroiev A.S., Sholokhov E.S., Shiretorov I.D.</i> Slot-type diffraction screens for minimization of wave fields	132
<i>Parfyonov V.N., Tsydyypov Sh.B., German E.I.</i> Measurement of time distribution of longitudinal and cross acoustic waves in solid bodies	136
<i>Badmaev S.S., Sanditov D.S., Mantatov V.V.</i> Liquid-glass transition as a result of freezing of atom delocali- zation process	140
<i>Gantimurov A.G.</i> Thermopotential of Reley's solution in the case of semiconductive medium and unfading components of electric field tension	143
<i>Bashkuev Yu.B., Khaptanov V.B.</i> Dielectric permittivity of nephrite in the frequency range of 100-10000 hz	147

ВЕСТНИК БУРЯТСКОГО ГОСУНИВЕРСИТЕТА

Вестник БГУ включен в подписной каталог Роспечати за № 18534 и Перечень изданий Российской Федерации, где должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание ученых степеней доктора и кандидата наук.

На основании постановления заседания Ученого совета БГУ за № 10 от 28 мая 2009 г. в «Вестнике БГУ» в 2013 г. публикуются статьи по следующим направлениям:

1. Педагогика (январь)

гл. ред. Дагбаева Нина Жамсуевна – тел. 21-04-11; 44-23-95

эл. адрес: vestnik_pedagog@bsu.ru

2. Экономика. Право (февраль)

гл. ред. Бадмаева Мария Валентиновна – тел. 21-37-44

эл. адрес: feu-bsu@mail.ru

3. Химия, физика (март)

гл. ред. Хахинов Вячеслав Викторович – тел. 43-42-58

эл. адрес: khakhinov@mail.ru

4. Биология, география (март)

гл. ред. Доржиев Цыдып Заятуевич – тел. 21-03-48

эл. адрес: vestnik_biology@bsu.ru

5. Психология, социальная работа (апрель)

гл. ред. Базарова Татьяна Содномовна – тел. 21-26-49

эл. адрес: decspf@mail.ru

6. Философия, социология, политология, культурология (апрель)

гл. ред. Осинский Иван Иосифович – тел. 21-05-62

эл. адрес: intellige2007@rambler.ru

7. История (май)

гл. ред. Митупов Константин Батомункич – тел. 21-64-47

эл. адрес: vestnik_history@bsu.ru

8. Востоковедение (май)

гл. ред. Бураев Дмитрий Игнатьевич – тел. 44-25-22

эл. адрес: railia@mail.ru

9. Математика, информатика (июнь)

гл. ред. Булдаев Александр Сергеевич – тел. 21-97-57

эл. адрес: vestnik_bsu_math@rambler.ru

10. Филология (сентябрь)

гл. ред. Имихелова Светлана Степановна – тел. 21-05-91

эл. адрес: 223015@mail.ru; map1955@mail.ru

11. Романо-германская филология (сентябрь)

гл. ред. Ковалева Лариса Петровна – тел. 21-17-98

эл. адрес: klp@bsu.ru, khida@mail.ru

12. Медицина, фармация (октябрь)

гл. ред. Хитрихеев Владимир Евгеньевич – тел. 44-82-55

эл. адрес: vestnik_medicine@bsu.ru

13. Физкультура и спорт (октябрь)

гл. ред. Гаськов Алексей Владимирович – тел. 21-69-89

эл. адрес: gaskov@bsu.ru

14. Философия, социология, политология, культурология (ноябрь)

гл. ред. Осинский Иван Иосифович – тел. 21-05-62

эл. адрес: intellige2007@rambler.ru

15. Теория и методика обучения (декабрь)

гл. ред. Очиров Михаил Надмитович – тел. 21-97-57

эл. адрес: vestnik_method@bsu.ru

Требования к оформлению статей, представляемых в «Вестник БГУ»

Отбор и редактирование публикуемых статей производятся редакционной коллегией из ведущих ученых и приглашенных специалистов.

В «Вестник БГУ» следует направлять статьи, отличающиеся высокой степенью научной новизны и значимостью. Каждая статья имеет УДК, а также письменный развернутый отзыв (рецензию) научного руководителя или научного консультанта, заверенный печатью.

Автор статьи обязан заключить лицензионный договор о предоставлении неисключительных прав на использование созданного им произведения (статьи) ФГБОУ ВПО Бурятский государственный университет. Образец лицензионного договора представлен на сайте БГУ.

Общие требования	Тексты представляются в электронном и печатном виде. Файл со статьей может быть на дискете или отправлен электронным письмом. На последней странице – подпись автора(ов) статьи. Название статьи и аннотация даются и на английском языке. После аннотации дать ключевые слова на русском и английском языках.
Электронная копия	Текстовый редактор Microsoft Word (версии 6.0, 7.0, 97). В имени файла указывается фамилия автора.
Параметры страницы	Формат А4. Поля: правое – 15 мм, левое – 25 мм, верхнее, нижнее – 20 мм.
Форматирование основного текста	С нумерацией страниц. Абзацный отступ – 5 мм. Интервал – полуторный.
Гарнитура шрифта	Times New Roman. Обычный размер кегля – 14 пт. Список литературы и аннотация – 12 пт.
Объем статьи (ориентировочно)	Кратких сообщений – до 3 с., статей на соискание ученой степени кандидата наук – 7–12 с., на соискание ученой степени доктора наук – 8–16 с.
Сведения об авторах	Указываются фамилия, имя, отчество (полностью), ученая степень, звание, должность и место работы, адрес с почтовым индексом, телефоны/факсы, e-mail (на русском и английском языках)

• Список литературы – все работы необходимо пронумеровать, в тексте ссылки на литературу оформлять в квадратных скобках.

• Материалы, не соответствующие предъявленным требованиям, к рассмотрению не принимаются.

• Решение о публикации статьи принимается редакцией «Вестника БГУ». Корректуре авторам не высылаются, присланные материалы не возвращаются.

• Статьи принимаются в течение учебного года.

• Допустима публикация статей на английском языке, сведения об авторах, название и аннотацию которых необходимо перевести на русский язык.

• Формат журнала 60x84 1/8.

• Статья должна содержать минимум таблиц, формул, рисунков и графиков. Их присутствие допускается только в тех случаях, если описать процесс в текстовой форме невозможно или нецелесообразно. Желательно использование только вертикальных таблиц и рисунков. Все объекты должны быть черно-белыми без оттенков. Все формулы должны быть созданы с использованием компонента Microsoft Equation или в виде четких картинок. Символы можно вставлять с помощью операции в Word (Вставка – Символ). Диаграммы располагаются в тексте с использованием программы Microsoft Excel (Вставка – Объект – Создание – Диаграмма Microsoft Excel). Рисунки и графики должны иметь четкое изображение и быть выдержаны в черно-белой гамме, лучше применять штриховку (Формат автофигуры – Цвета и линии – Цвет – Способы заливки – Узор). Схемы создаются с помощью панели инструментов Рисование. Фотографии и рисунки в формате *.tif или *.jpg должны иметь разрешение не менее 300 dpi. Диаграммы, формулы, рисунки, графики должны прилагаться отдельными файлами, чтобы издательство имело возможность ввести в них правки.

Стоимость обработки 1 с. (формата А4) для преподавателей БГУ составляет 200 р., для остальных – 400 р. Для аспирантов – бесплатно.

Адрес: 670000, г. Улан-Удэ, ул. Смолина, 24 а, Издательство БГУ.

Тел. (301-2)-21-95-57. Факс (301-2)-21-05-88

Оплата производится при получении счета от бухгалтерии БГУ.