

Учредитель
ФГБОУ ВПО «Бурятский государственный университет»

ВЕСТНИК
БУРЯТСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО
УНИВЕРСИТЕТА

Издается с 1997 г.

Выходит 15 раз в год

Выпуск 3/2015
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)

*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*

Редакционный совет «Вестника БГУ»

Адрес редакции
670000, г. Улан-Удэ,
ул. Смолина, 24а
e-mail: khakhinov@mail.ru

Н. И. Мошкин, д-р техн. наук, проф., и. о. ректора Бурятского государственного университета (председатель); *А. В. Номоев*, д-р физ.-мат. наук, доц., проректор по НИР (зам. председателя); *П. А. Минакир*, д-р экон. наук, акад. РАН; *А. Л. Асеев*, акад., чл.-кор. РАН, вице-президент РАН, председатель Сибирского отделения РАН; *М. Р. Бакланов*, д-р хим. наук, проф. (Бельгия); *П. Ю. Саух*, д-р филос. наук, проф. (Украина); *С. Н. Васильев*, д-р физ.-мат. наук, акад. РАН; *И. А. Тайманов*, д-р физ.-мат. наук, акад. РАН; *К. Цецура*, д-р философии по коммуникации и связям с общественностью, проф. Университета Оклахомы (США); *Оде Сесилия*, проф. (Нидерланды); *Ван Яминь*, проф., декан факультета русского языка Института иностранных языков Восточно-Китайского пед. университета (Китай); *Г. Ц. Дамбаев*, д-р мед. наук, проф., чл.-кор. РАН; *О. В. Матыцин*, д-р пед. наук, проф., чл.-кор. РАО, президент Российского студенческого союза, президент РГАФК

Адрес издателя
670000, г. Улан-Удэ,
ул. Смолина, 24а
e-mail: riobsu@gmail.com

Перевод на английский язык
В. В. Хахинов, С. В. Сазонова
Редактор *Д. Н. Гармаева*
Компьютерная верстка
Л. П. Бабкиной

Редакционная коллегия выпуска

Подписано в печать 25.03.15.
Формат 60 x 84 1/8.
Усл. печ. л. 17,9. Уч.-изд. л. 13,5.
Тираж 1000. Заказ 59.
Дата выхода в свет 27.03.15.
Цена свободная

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.

Отпечатано в типографии
Издательства БГУ
670000, г. Улан-Удэ,
ул. Сухэ-Батора, 3а



Х И М И Я

УДК 546.33.34.57.776.87

СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА ДВОЙНЫХ СЕРЕБРОСОДЕРЖАЩИХ МОЛИБДАТОВ СОСТАВА $Ag_2A_2(MoO_4)_3$ ($A = Mg, Mn, Cu$)*

* Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ № 13-03-01020 и № 14-03-00298

© **Павлова Эржена Тугденовна**, кандидат химических наук, доцент кафедры общей и аналитической химии Бурятского государственного университета

Россия, 670000, г. Улан-Удэ, ул. Смолина, 24а, e-mail: erzhen@mail.ru

© **Цыренова Галина Дашиевна**, кандидат химических наук, доцент, старший научный сотрудник лаборатории оксидных систем Байкальского института природопользования СО РАН

Россия, 670047, г. Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6, e-mail: gtsyrg@binm.bscnet.ru.

© **Лазорьяк Богдан Иосипович**, доктор химических наук, профессор, заведующий лабораторией технологии функциональных материалов кафедры химической технологии и новых материалов Московского государственного университета им. М. В. Ломоносова

Россия, 119991, г. Москва, Ленинские Горы, д. 1, стр. 3, e-mail: lazoryak@tech.chem.msu.ru

© **Солодовников Сергей Федорович**, доктор химических наук, профессор, ведущий научный сотрудник лаборатории кристаллохимии Института неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН

Россия, 630090, г. Новосибирск, просп. Лаврентьева, 3.

Уточнена структура и изучены физические свойства сложнооксидных серебрясодержащих соединений молибдена с двухвалентными металлами. Показано, что разупорядочение ионов серебра в структурах обуславливает повышенную ионную проводимость $Ag_2A_2(MoO_4)_3$ ($A = Mg, Mn, Cu$).

Ключевые слова: кристаллическая структура, молибдаты, серебро, разупорядочение, ионная проводимость, сложнооксидные соединения.

STRUCTURE AND PROPERTIES OF DOUBLE SILVER-CONTAINING MOLYBDATES

$Ag_2A_2(MoO_4)_3$ ($A = Mg, Mn, Cu$)

Pavlova Erzhena T., candidate of chemical sciences, associate Professor, Department of General and Analytical Chemistry, Buryat State University

24a, Smolina, Ulan-Ude, 670000, Russia

Tsyrenova Galina D., candidate of chemical sciences, associate Professor, Senior Researcher, Laboratory of Oxide Systems, Baikal Institute of Nature Management SB RAS

6, Sakhyanovoy, Ulan-Ude, 670047, Russia

Lazoryak Bogdan I., Doctor of Chemical Sciences, Professor, Head of the Laboratory of Functional Materials Technology, Department of Chemical Technology and New Materials, Department of Chemistry, Lomonosov Moscow State University

1, Leninskie Gory, Moscow, 119991, Russia

Solodovnikov Sergey F., Doctor of Chemical Sciences, Professor, Senior Researcher, Laboratory of Crystal Chemistry, Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry SB RAS

3, Acad. Lavrentiev, 630090, Novosibirsk, Russia

The structure of complex oxide silver-containing compounds of molybdenum with bivalent metals was clarified and their physical properties were studied. It is shown that disordering of silver ions in the structures leads to increased ionic conductivity of $Ag_2A_2(MoO_4)_3$ ($A = Mg, Mn, Cu$).

Keywords: crystalline structure, molybdates, silver, disordering, ionic conductivity, complex oxide compounds.

В последние годы с целью поиска новых функциональных материалов уделяется большое внимание кислородсодержащим соединениям с туннельной структурой, примерами которых могут быть фазы, кристаллизующиеся в структурных типах лангбейнита, NASICON'a, пирохлора, аллюодита,

гексагональной вольфрамовой бронзы, $\text{Li}_3\text{Fe}(\text{MoO}_4)_3$, $\text{Na}_2\text{Mg}_5(\text{MoO}_4)_6$ и др. Представители данных семейств часто встречаются среди двойных молибдатов одно- и двухвалентных элементов, их кристаллохимические особенности обуславливают ряд ценных физических свойств: сегнето- и пьезоэлектрических, люминесцентных, оптических и ионопроводящих.

Настоящая работа посвящена исследованию сложнооксидных соединений молибдена с серебром и двухвалентными металлами Mg, Mn, Cu, уточнению строения некоторых из них методом полнопрофильного анализа (методом Ритвельда) и изучению ионопроводящих свойств синтезированных фаз.

Экспериментальная часть

В качестве исходных веществ выбраны средние молибдаты серебра, магния, марганца, меди, предварительно полученные ступенчатым отжигом стехиометрических смесей AgNO_3 , MgO , MnO , CuO , MoO_3 (х.ч.).

Синтез $\text{Ag}_2\text{A}_2(\text{MoO}_4)_3$ ($A = \text{Mg}, \text{Mn}, \text{Cu}$) проводили прокаливанием реакционных смесей Ag_2MoO_4 и AMoO_4 , взятых в мольных соотношениях 1:2, при 450–500 °С в течение 200–250 ч. Однофазность полученных препаратов контролировали рентгенографически (автоматический дифрактометр D8 Advance фирмы Bruker AXS, CuK_α -излучение, высокоскоростной позиционно-чувствительный детектор VANTEC, $2\theta = 10^\circ$ – 90° , шаг сканирования 0.02076°). Параметры элементарных ячеек фаз рассчитывали путем подбора изоструктурного соединения [1].

Для уточнения структуры молибдатов методом Ритвельда [2] массивы экспериментальных данных получали при комнатной температуре на порошковом автодифрактометре STADI-P (STOE, геометрия на прохождение, CuK_α -излучение, Ge-монохроматор, позиционно-чувствительный детектор PSD) в интервале 2θ от 7° до 100° с шагом сканирования 0.02° и 0.01° .

Дифференциально-термический и термогравиметрический анализы выполнены на дериватографе ОД-103 фирмы МОМ. Величина навески составляла 0.4–0.6 г, скорость подъема температуры $10^\circ/\text{мин}$.

Измерения характеристик диэлектрической постоянной (ϵ), тангенса угла диэлектрических потерь ($\text{tg}\delta$) и электропроводности (σ) осуществляли по схеме плоского конденсатора с помощью мостов переменного тока P-5083 (1–50 кГц) и E7-12 (1 МГц). Температура контролировалась с помощью термпары хромель-алюмель.

Результаты и обсуждение

Известные к настоящему времени двойные серебросодержащие молибдаты состава $\text{Ag}_2\text{A}_2(\text{MoO}_4)_3$ ($A = \text{Zn}, \text{Mg}, \text{Co}, \text{Mn}, \text{Cu}$) кристаллизуются в двух структурных типах: $\text{Na}_2\text{Mg}_5(\text{MoO}_4)_6$ и $\text{Li}_3\text{Fe}(\text{MoO}_4)_3$ [3–7]. Рентгенофазовый анализ показал, что по расположению рефлексов на дифрактограммах и соотношению интенсивностей $\text{Ag}_2\text{A}_2(\text{MoO}_4)_3$ ($A = \text{Mg}, \text{Mn}, \text{Co}$) изоструктурны двойным молибдатам натрия-магния и серебра-цинка, имеющим триклинную решетку (пр. гр. $P\bar{1}$, $Z = 1$) [3–5]. $\text{Ag}_2\text{Cu}_2(\text{MoO}_4)_3$ проявляет структурное родство с Li-Fe-молибдатом [6, 7].

С использованием рентгеноструктурных данных $\text{Ag}_2\text{Zn}_2(\text{MoO}_4)_3$ [4] были проиндцированы порошковые двойных молибдатов $\text{Ag}_2\text{Mg}_2(\text{MoO}_4)_3$ и $\text{Ag}_2\text{Mn}_2(\text{MoO}_4)_3$. Параметры элементарных ячеек этих соединений: $a = 6.978(1)$, $b = 8.715(2)$, $c = 10.294(2)$ Å, $\alpha = 107.56(2)$, $\beta = 105.11(2)$, $\gamma = 103.68(2)^\circ$; $a = 7.093(1)$, $b = 8.878(2)$, $c = 10.415(2)$ Å, $\alpha = 106.86(2)$, $\beta = 105.84(2)$, $\gamma = 103.77(2)^\circ$ соответственно.

Определение структуры изоструктурной серии $\text{Ag}_2\text{A}_2(\text{MoO}_4)_3$ ($A = \text{Mg}, \text{Mn}, \text{Co}$) методом рентгеноструктурного анализа проводилось ранее на монокристаллах образца с магнием [5]. Основу кристаллического строения $\text{Ag}_2\text{Mg}_2(\text{MoO}_4)_3$ составляет смешанный каркас из спаренных октаэдров MgO_6 и тетраэдров MoO_4 (рис. 1). Катионы серебра располагаются в пустотах каркаса (вытянутые каналы вдоль оси a).

Благодаря расщеплению позиции $\text{Ag}(1) \rightarrow \text{Ag}(1A) + \text{Ag}(1B)$ с тригонально-бипирамидальной кислородной координацией можно выделить два координационных полиэдра вокруг $\text{Ag}(1A)$ и $\text{Ag}(1B)$, отличающихся как по набору расстояний катион – кислород, так и по их средним значениям. Центросимметричный координационный многогранник атома $\text{Ag}(2)$ представляет собой деформированный октаэдр со средним расстоянием $\text{Ag}(2)–\text{O}$ 2.5 Å. Более неравномерным и неопределенным по коорди-

национному числу является кислородное окружение $Ag(3A)$ [5].

Аналогичное строение имеют двойные молибдаты $Ag_2Mn_2(MoO_4)_3$ и $Ag_2Co_2(MoO_4)_3$; для одного из них решалась задача определения структурных параметров на порошке по известному структурному прототипу. Уточнение кристаллического строения осуществляли методом полнопрофильного анализа (методом Ритвельда) [2]. Для выбранной модели наблюдались хорошие совпадения экспериментальной и вычисленной рентгенограмм.

Особенность кристаллического строения фаз $Ag_2A_2(MoO_4)_3$ ($A = Mg, Mn, Co$), а именно существование заселенных катионами Ag^+ широких каналов, предполагает проявление высокой ионной проводимости. Пронизывающие кристаллический каркас вдоль направления a каналы можно представить в виде полиэдрического окружения катионов $Ag(2)$ и $Ag(3)$. В местах соединения полиэдров имеются наиболее узкие места. Оценка размеров полиэдров и находящихся в них катионов показала, что $Ag(2)$ и $Ag(3)$ могут свободно мигрировать внутри выделенных полостей и в направлении a . Следует отметить, что увеличение радиуса двухвалентного элемента ($Mg \rightarrow Mn$) ведет к увеличению размеров поперечного сечения канала.

Для фаз $Ag_2Mg_2(MoO_4)_3$ и $Ag_2Mn_2(MoO_4)_3$ на переменном токе измерена электропроводность в интервале температур от 80 до 500 °C. На рис. 2 представлены температурные зависимости электропроводности $Ag_2Mg_2(MoO_4)_3$ и $Ag_2Mn_2(MoO_4)_3$ в виде кривых $\lg \sigma$ (T) при частоте 0.5 кГц. Для каждого двойного молибдата зафиксировано два интервала температур, при которых происходит резкое изменение значения проводимости, что свидетельствует о наличии фазовых переходов второго рода, поскольку на термограммах фаз отсутствуют тепловые эффекты в этом температурном интервале. Близость кривых $\lg \sigma$ (T) в цикле нагрев – охлаждение указывает на обратимость процесса.

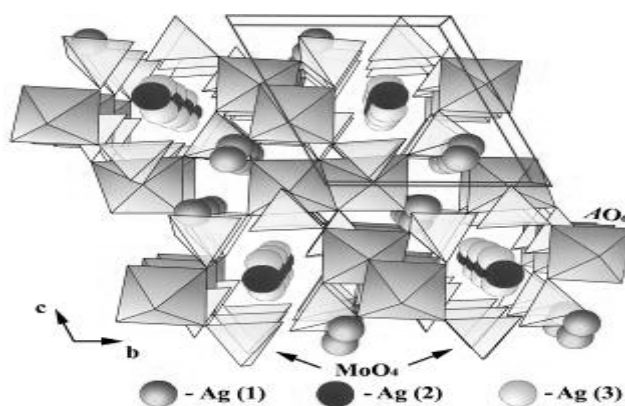


Рис. 1. Кристаллическая структура молибдата $Ag_2Mg_2(MoO_4)_3$ [5]

Фазовые переходы при 300 и 400 °C для серебро-магниевого и при 310 и 360 °C для серебро-марганцевого молибдата отвечают лишь за изменение энергии активации проводимости, для обоих переходов характерно отсутствие существенной перестройки анионной подрешетки.

Анализ экспериментальных данных и особенностей кристаллического строения соединений позволяет предположить возможный механизм возникновения проводимости по катионам серебра. В области ниже 300 и 310 °C в двойных молибдатах серебра-магния и серебра-марганца существует смешанная ионно-электронная проводимость. При дальнейшем повышении температуры катионы серебра $Ag(2)$ начинают движение внутри каналов вдоль направления a и мигрируют в позиции $Ag(3)$, этому соответствуют первые скачки на температурных зависимостях проводимости (рис. 2). Вторые менее интенсивные скачки связаны с перемещением катионов серебра из $Ag(3)$ в $Ag(2)$.

В табл. 1 приведены рассчитанные значения энергии активации ($E_{акт}$) при разных температурах: от 80 до 300 °C (область I), от 300 до 400 °C (область II), от 400 до 500 °C (область III) для $Ag_2Mg_2(MoO_4)_3$ и от 80 до 300 °C (область I), от 300 до 370 °C (область II), от 370 до 420 °C (область III) для $Ag_2Mn_2(MoO_4)_3$. Величина проводимости (σ) двойных молибдатов серебра-магния и серебра-марганца достигает значений порядка 10^{-3} – 10^{-2} См/см при температурах ≥ 300 – 320 °C (при этом $E_{акт}$ составляет относительно небольшую величину), это позволяет отнести изучаемые объекты к классу суперионных проводников.

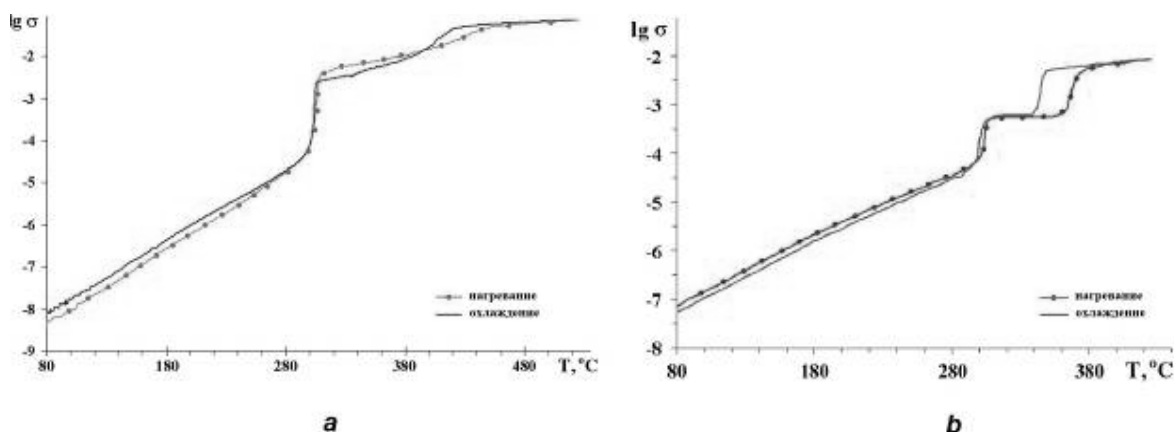


Рис. 2. Температурные зависимости электропроводности для $Ag_2Mg_2(MoO_4)_3$ (a) и $Ag_2Mn_2(MoO_4)_3$ (b) (0.5 кГц) при нагревании и охлаждении

В силу уникальной стереохимии меди (II) двойной молибдаты $Ag_2Cu_2(MoO_4)_3$ имеет другой тип строения (рис. 3а), близкий к ромбическому $Li_3Fe(MoO_4)_3$ (пр.гр. $Pnma$). Для структуры характерно наличие протяженных вдоль оси *a* бесконечных колонок кислородных октаэдров, связанных общими гранями, в которых располагаются атомы Ag(2) и Ag(3). Искаженные октаэдры CuO_6 формируют зигзагообразные ленты, вытянутые в том же направлении. Тетраэдры MoO_4 , расположенные по псевдогексагональному закону, объединяют эти основные структурные фрагменты в трехмерный каркас, в тригонально-призматических пустотах которого располагаются катионы Ag(1). Такие пустоты через боковые ребра соединяются в непрерывную бесконечную зигзагообразную ленту, тянущуюся вдоль оси *a* [7], что характерно и для структуры $Li_3Fe(MoO_4)_3$ [6].

Таблица

Значения энергии активации ($E_{акт}$, эВ) $Ag_2A_2(MoO_4)_3$ ($A = Mg, Mn$)

	$Ag_2Mg_2(MoO_4)_3$	$Ag_2Mn_2(MoO_4)_3$
$E_{акт}$ области I	0.66	0.54
$E_{акт}$ области II	0.24	0.38
$E_{акт}$ области III	0.14	0.20

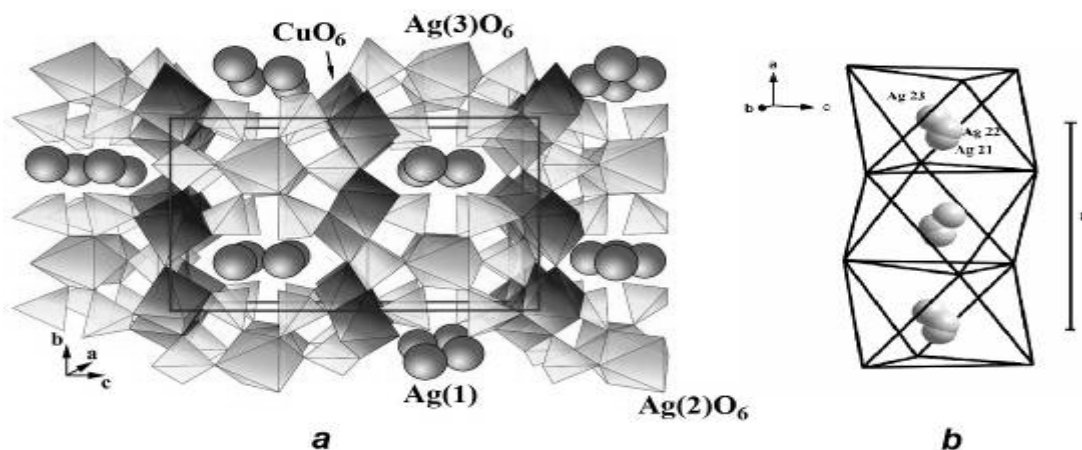


Рис. 3. Кристаллическая структура молибдата $Ag_2Cu_2(MoO_4)_3$ (a), искаженные октаэдры CuO_6 (b) [7]

Разупорядочение ионов серебра в октаэдрических колонках структуры $Ag_2Cu_2(MoO_4)_3$ может быть причиной повышенной ионной проводимости этого соединения.

Таким образом, установлено, что особенность строения двойных молибдатов серебра с магнием, марганцем, кобальтом и медью предполагает наличие ионопроводящих свойств данных соединений. Измерение электрофизических свойств $Ag_2Mg_2(MoO_4)_3$ и $Ag_2Mn_2(MoO_4)_3$ показало, что эти соединения действительно обладают высокой ионной проводимостью и могут быть использованы в качестве твердых электролитов в современной технике.

Литература

1. Липсон Г., Стипл Г. Интерпретация порошковых рентгенограмм. – М.: Мир, 1972. – 384 с.
2. Rietveld H. M. Line profiles of neutron powder-diffraction peak for structure refinement // *Acta Crystallogr.* – 1967. – Vol. 22. – P. 151–152.
3. Клевцова Р. Ф., Ким В. Г., Клевцов П. В. Рентгеноструктурное исследование двойных молибдатов $Na_2R^{2+}_5(MoO_4)_6$, $R = Mg, Co, Zn$ // *Кристаллография.* – 1980. – Т. 25, вып. 6. – С. 1148–1154.
4. 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. Sect. B.* – 1981. – В 37, № 5. – P. 1035–1039.
5. Tsyrenova G. D., Solodovnikov S. F., Khaikina E. G. and oth. Phase Formation in the Systems Ag_2MoO_4 - MO - MoO_3 ($M = Ca, Sr, Ba, Pb, Cd, Ni, Co, Mn$) and Crystal Structures of $Ag_2M_2(MoO_4)_3$ ($M = Co, Mn$) // *J. Solid State Chem.* – 2004. – Vol. 177. – P. 2158–2167.
6. Клевцова Р. Ф., Магарилл С. А. Кристаллическая структура литий-железистых молибдатов $Li_3Fe(MoO_4)_3$ и $Li_2Fe_2(MoO_4)_3$ // *Кристаллография.* – 1970. – Т. 15, вып. 4. – С. 710–715.
7. Фазообразование в системе Ag_2MoO_4 - CuO - MoO_3 и кристаллическая структура нового двойного молибдата $Ag_2Cu_2(MoO_4)_3$ / Г. Д. Цыренова [и др.] // *Журн. неорган. химии.* – 2009. – Т. 54, № 5. – С. 802–809.

References

1. Lipson H., Steeple H. *Interpretation of X-ray Powder Diffraction Patterns.* Moscow: Mir, 1972. 384 p. (transl. from Engl.)
2. Rietveld H. M. Line profiles of neutron powder-diffraction peak for structure refinement. *Acta Crystallogr.* 1967. V. 22. Pp. 151–152.
3. Klevtsova R. F., Kim V. G., Klevtsov P. V. Rentgenostrukturnoe issledovanie dvoinykh molibdatov $Na_2R^{2+}_5(MoO_4)_6$, $R = Mg, Co, Zn$ [X-ray crystallography of $Na_2R^{2+}_5(MoO_4)_6$, $R = Mg, Co, Zn$ double molybdates]. *Kristallografiya – Crystallography Reports.* 1980. Bk 25. V. 6. Pp. 1148–1154.
4. 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. Sect. B.* 1981. Bk 37. No. 5. Pp. 1035–1039 (fr.)
5. Tsyrenova G. D., Solodovnikov S. F., Khaikina E. G. et al. Phase Formation in the Systems Ag_2MoO_4 - MO - MoO_3 ($M = Ca, Sr, Ba, Pb, Cd, Ni, Co, Mn$) and Crystal Structures of $Ag_2M_2(MoO_4)_3$ ($M = Co, Mn$). *J. Solid State Chem.* 2004. V. 177. Pp. 2158–2167.
6. Klevtsova R. F., Magarill S. A. Kristallicheskaya struktura litii-zhelezistykh molibdatov $Li_3Fe(MoO_4)_3$ и $Li_2Fe_2(MoO_4)_3$ [Crystal structure of $Li_3Fe(MoO_4)_3$ and $Li_2Fe_2(MoO_4)_3$ lithium-iron molybdates]. *Kristallografiya – Crystallography Reports.* 1970. Bk. 15, V. 4. Pp. 710–715.
7. Tsyrenova G. D., Solodovnikov S. F., Pavlova E. T., Khaikina E. G., Solodovnikova Z. A. Fazoobrazovanie v sisteme Ag_2MoO_4 - CuO - MoO_3 i kristallicheskaya struktura novogo dvoynogo molibdata $Ag_2Cu_2(MoO_4)_3$ [Phase formation in the system Ag_2MoO_4 - CuO - MoO_3 and crystal structure of new double molybdate $Ag_2Cu_2(MoO_4)_3$]. *Zhurnal neorganicheskoi khimii – Russian Journal of Inorganic Chemistry.* 2009. V. 54. No. 5. Pp. 802–809.

УДК 546

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМАХ $Rb_2WO_4-Ln_2(WO_4)_3-Zr(WO_4)_2$ ($Ln = La, Tb$)

© **Тушинова Юнна Лудановна**, кандидат химических наук, научный сотрудник лаборатории оксидных систем Байкальского института природопользования СО РАН

Россия, 670047, г. Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6, e-mail: yutushi@mail.ru

© **Базаров Баир Гармаевич**, доктор физико-математических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории оксидных систем Байкальского института природопользования СО РАН

Россия, 670047, г. Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6, e-mail: jbaz@binm.bsnet.ru

© **Чимитова Ольга Доржицыреновна**, кандидат химических наук, ведущий инженер лаборатории оксидных систем Байкальского института природопользования СО РАН

Россия, 670047, г. Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6, e-mail: chimitova_od@mail.ru

© **Базарова Жибзема Гармаевна**, доктор химических наук, главный научный сотрудник лаборатории оксидных систем Байкальского института природопользования СО РАН, профессор кафедры неорганической и органической химии Бурятского государственного университета

Россия, 670047, г. Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6

Методом рентгенофазового анализа изучены фазовые равновесия в субсолидусной области систем $Rb_2WO_4-Ln_2(WO_4)_3-Zr(WO_4)_2$ ($Ln = La, Tb$). Получены новые двойные вольфраматы $La_2Zr_3(WO_4)_9$ и $Tb_2Zr(WO_4)_5$. Образование тройных вольфраматов в интервале температур до 850 °С не обнаружено. Выявлены квазибинарные разрезы и проведена триангуляция изученных систем.

Ключевые слова: фазовые равновесия, триангуляция, твердофазные реакции, рентгенофазовый анализ, вольфраматы, квазибинарные разрезы.

PHASE EQUILIBRIA IN $Rb_2WO_4-Ln_2(WO_4)_3-Zr(WO_4)_2$ ($Ln = La, Tb$) SYSTEMS

Tushinova Yunna L., candidate of chemical sciences, research associate, Laboratory of Oxide Systems, Baikal Institute of Nature Management SB RAS

6, Sakhyanovoy, Ulan-Ude, 670047, Russia

Bazarov Bair G., Doctor of Physical and Mathematical Sciences, leading researcher, Laboratory of Oxide Systems, Baikal Institute of Nature Management SB RAS, Buryat State University, Department of Inorganic and Organic Chemistry

6, Sakhyanovoy, Ulan-Ude, 670047, Russia

Chimitova Olga D., candidate of chemical sciences, chief engineer, Laboratory of Oxide Systems, Baikal Institute of Nature Management SB RAS

6, Sakhyanovoy, Ulan-Ude, 670047, Russia

Bazarova Zhibzema G., Doctor of Chemical Sciences, chief researcher, Laboratory of Oxide Systems, Baikal Institute of Nature Management SB RAS, Buryat State University, Professor, Department of Inorganic and Organic Chemistry

6, Sakhyanovoy, Ulan-Ude, 670047, Russia

The phase equilibria in the subsolidus field of systems $Rb_2WO_4-Ln_2(WO_4)_3-Zr(WO_4)_2$ ($Ln = La, Tb$) were studied by XRD. New double tungstates $La_2Zr_3(WO_4)_9$ and $Tb_2Zr(WO_4)_5$ were obtained. Formation of triple tungstates at temperatures up to 850 °C was not found. Triangulation of the systems was studied and quasi-binary sections were identified.

Keywords: phase equilibrium, triangulation, solid-phase reactions, X-ray analysis, tungstates, quasi-binary sections.

Накопление экспериментального материала по фазообразованию в многокомпонентных системах является основой для теоретического обобщения и решения актуальной задачи прогнозирования и синтеза новых соединений. Ранее было исследовано взаимодействие в субсолидусной области систем $Rb_2MoO_4-Ln_2(MoO_4)_3-Zr(MoO_4)_2$ [1–5] и установлено образование тройных молибдатов составов $Rb_3LnZr(MoO_4)_6$ ($Ln=Ce-Lu$), $Rb_2LnZr_2(MoO_4)_{6.5}$ ($Ln=Sm-Lu$) и $RbLnZr_{0.5}(MoO_4)_3$ ($Ln=Ce-Nd$). Для выявления основных закономерностей формирования рядов сложных молибдатов и вольфраматов РЗЭ необходимо выяснить возможность образования вольфраматов.

Целью настоящей работы является изучение фазовых равновесий в системах $Rb_2WO_4-Ln_2(WO_4)_3-Zr(WO_4)_2$ ($Ln = La, Tb$).

Экспериментальная часть

В качестве исходных реактивов использованы соответствующие оксиды РЗЭ с содержанием основного вещества не менее 99.9 %, триоксид вольфрама WO_3 (х.ч.), карбонат рубидия (ос.ч.), диоксид циркония, полученный прокаливанием азотнокислого цирконила (ч.д.а.).

Для изучения взаимодействия в тройных солевых системах первоначально были синтезированы средние и двойные вольфраматы. В работе использовали вольфрамат циркония, синтезированный с применением прекурсора $ZrW_2O_7(OH_{1.5}, Cl_{0.5}) \cdot 2(H_2O)$, полученного в гидротермальных условиях (методика ИНХ им. А. В. Николаева СО РАН).

Вольфраматы составов $Ln_2(WO_4)_3$ ($Ln=La, Tb$), Rb_2WO_4 , $Rb_2Zr(WO_4)_3$, $Rb_2Zr_3(WO_4)_7$, $Rb_5La(WO_4)_2$, $RbLn(WO_4)_2$ ($Ln=La, Tb$) были получены твердофазным синтезом. Конечная температура синтеза определялась термической устойчивостью получаемых соединений. Однофазность образцов контролировалась рентгенографически. Рентгенофазовый анализ (РФА) образцов проведен на дифрактометре Advance D8 фирмы Bruker AXS (CuK_{α} -излучение, графитовый монохроматор).

Для исследования фазовых равновесий в тройных системах применяли метод «пересекающихся разрезов» [6]. Дополнительно по аналогии с литературными данными [1–5] рассмотрены образцы с мольным соотношением исходных компонентов 5:1:2 и 2:1:4. Отжиг образцов проводили ступенчато в интервале температур 450–900 °С с многократным промежуточным перетиранием в течение 300–400 ч до достижения равновесия.

Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК) проведена на термоанализаторе NETZSCH STA 449 C (Jupiter). Величина навески составляла 15–20 мг, скорость подъема температуры – 10 К/мин.

Результаты и их обсуждение

Согласно литературным данным, двойные ограничивающие системы с участием вольфрамата рубидия достаточно подробно изучены и являются фазообразующими. Так, в системе $Rb_2WO_4-Zr(WO_4)_2$ образуются соединения составов $Rb_2Zr(WO_4)_3$ и $Rb_2Zr_3(WO_4)_7$ с мольным соотношением $Rb_2WO_4-Zr(WO_4)_2$, равным 1:1 и 1:3 соответственно [7, 8]. В системах $Rb_2WO_4-Ln_2(WO_4)_3$ ($Ln=La, Tb$) обнаружено образование соединений составов $Rb_5La(WO_4)_2$ (5:1), $RbLn(WO_4)_2$ (1:1) [9]. Сведения о взаимодействии $Ln_2(WO_4)_3$ с $Zr(WO_4)_2$ отсутствуют. Согласно данным [10, 11], в подобных системах $Ln_2(MoO_4)_3-Zr(MoO_4)_2$ выявлено образование трех изоформульных рядов двойных молибдатов составов $Ln_2Zr_3(MoO_4)_9$ ($Ln=La-Tb$), $Ln_2Zr_2(MoO_4)_7$ ($Ln=Sm-Ho$), $Ln_2Zr(MoO_4)_5$ ($Ln=Tb-Lu$). Нами установлено формирование вольфраматов составов $La_2Zr_3(WO_4)_9$ и $Tb_2Zr(WO_4)_5$. Попытки получения других вольфрамсодержащих аналогов, описанных ранее соединений $Tb_2Zr_2(MoO_4)_7$ и $Tb_2Zr_3(MoO_4)_9$ в условиях нашего эксперимента оказались безуспешными.

Полученные соединения $La_2Zr_3(WO_4)_9$ и $Tb_2Zr(WO_4)_5$ кристаллизуются в тригональной (пр. гр. $R\bar{3}c$) и ромбической (пр. гр. $Cmc2_1$) сингониях соответственно и изоструктурны одноформульным двойным молибдатам тех же элементов. Температуры плавления равны 1070 и 1161 °С соответственно. С учетом полученных данных о двойных вольфраматах рассматриваемых РЗЭ и циркония методом «пересекающихся разрезов» определено субсолидусное строение систем $Rb_2WO_4-Ln_2(WO_4)_3-Zr(WO_4)_2$ ($Ln = La, Tb$) (рис. 1) и показано, что в условиях эксперимента (800–850 °С) тройные вольфраматы в них не образуются. Кроме того, поскольку вольфрамат циркония при нагревании разлагается на составляющие оксиды (диоксид циркония и триоксид вольфрама), то область исследуемых систем, содержащая вольфрамат циркония, ограничена.

В рубидий-лантан-циркониево-вольфраматной системе выявлены следующие квазибинарные разрезы: $Rb_5La(WO_4)_4-Rb_2Zr(WO_4)_3$, $RbLa(WO_4)_2-Rb_2Zr(WO_4)_3$, $RbLa(WO_4)_2-Rb_2Zr_3(WO_4)_7$, $La_2(WO_4)_3-Rb_2Zr_3(WO_4)_7$, $Rb_2Zr_3(WO_4)_7-La_2Zr_3(WO_4)_9$. В рубидий-тербий-циркониево-вольфраматной системе зафиксировано меньшее количество квазибинарных разрезов, что обусловлено уменьшением числа промежуточных фаз, образующихся в ограничивающей системе $Rb_2WO_4-Tb_2(WO_4)_3$. Фазовые соотношения в рубидий-тербий-циркониево-вольфраматной системе характеризуются четырьмя квазибинарными разрезами: $RbTb(WO_4)_2-Rb_2Zr(WO_4)_3$, $RbTb(WO_4)_2-Rb_2Zr_3(WO_4)_7$, $Tb_2(WO_4)_3-Rb_2Zr_3(WO_4)_7$, $Rb_2Zr_3(WO_4)_7-Tb_2Zr(WO_4)_5$. Следовательно, на вид триангуляции рассматриваемых систем влияют фазовые соотношения в ограничивающих системах с участием вольфраматов лантаноидов.

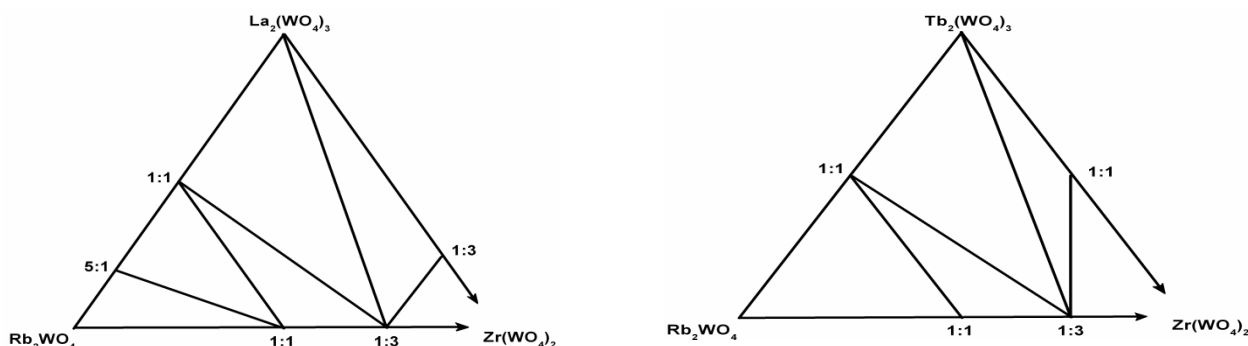


Рис. 1. Схемы фазовых равновесий в системах $Rb_2WO_4-Ln_2(WO_4)_3-Zr(WO_4)_2$ ($Ln = La, Tb$) при 800–850 °С

В целом полученные данные свидетельствуют об отличии фазообразования в аналогичных молибдатных и вольфраматных системах, несмотря на химическую близость молибдена и вольфрама. Вероятно, это обусловлено особенностями стереохимии шестивалентных ионов молибдена и вольфрама. Так, в [9] на примере анализа систем $M_2\text{ЭO}_4-Ln_2(\text{ЭO}_4)_3$ ($M = Li-Cs, \text{Э} = Mo, W$) показано, что молибдатные системы по сравнению с вольфраматными отличаются большим многообразием возникающих фаз.

Таким образом, впервые изучены фазовые равновесия в субсолидусной области систем $Rb_2WO_4-Ln_2(WO_4)_3-Zr(WO_4)_2$ ($Ln = La, Tb$) и проведена их триангуляция. Синтезированы новые двойные вольфраматы $La_2Zr_3(WO_4)_9$ и $Tb_2Zr(WO_4)_5$.

Литература

1. Фазообразование в системе $Rb_2MoO_4-Nd_2(MoO_4)_3-Zr(MoO_4)_2$ и синтез новых тройных молибдатов рубидия-неодима-циркония / О. Д. Чимитова [и др.] // Вестник Бурятского государственного университета. – 2009. – Вып. 3. – С. 86–90.
2. Кристаллическая структура тройного молибдата в системе $Rb_2MoO_4-Nd_2(MoO_4)_3-Zr(MoO_4)_2$ / О. Д. Чимитова [и др.] // Журн. структур. химии. – 2010. – Т. 51, № 1. – С. 179–182.
3. Фазовые равновесия в системе $Rb_2MoO_4-Ce_2(MoO_4)_3-Zr(MoO_4)_2$ / Л. И. Гонгорова [и др.] // Вестник ВСГУТУ. – 2011. – №3(34). – С. 42–48.
4. Кристаллическая структура нового тройного молибдата $Rb_5CeZr(MoO_4)_6$ / Л. И. Гонгорова [и др.] // Журн. структурн. химии. – 2012. – Т. 52, № 2. – С. 330–334.
5. 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.
6. Захаров А. М. Диаграммы состояния двойных и тройных систем. – М.: Металлургия, 1978. – 256 с.
7. Вольфраматы составов $Me_2Zr(WO_4)_3$ и $Me_2Zr_3(WO_4)_7$ / И. С. Бальжинимаева [и др.] // Докл. АН СССР. – 1986. – Т. 241, № 1. – С. 104–106.
8. Батуева И. С., Базарова Ж. Г., Стефанович С. Ю. Физико-химическое исследование систем, содержащих вольфрамат циркония // Журн. неорган. химии. – 1995. – Т. 40, № 4. – С. 661–663.
9. Соединения редкоземельных элементов. Молибдаты, вольфраматы / А. А. Евдокимов [и др.]. – М.: Наука, 1991. – 267 с.
10. Фазообразование в системах $Ln_2O_3-ZrO_2-MoO_3$ ($Ln=La-Lu, Y, Sc$) / Ж. Г. Базарова [и др.] // Журн. неорган. химии. – 2001. – Т. 46, № 1. – С. 146–149.
11. 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. неорган. химии. – 2003. – Т. 48, № 9. – С. 1551–1553.

References

1. Chimitova O. D., Bazarov B. G., Klevtsova R. F. et al. Fazoobrazovanie v sisteme $Rb_2MoO_4-Nd_2(MoO_4)_3-Zr(MoO_4)_2$ i sintez novykh troinykh molibdatov rubidiya-neodima-tsirkoniya [Phase formation in the system $Rb_2MoO_4-Nd_2(MoO_4)_3-Zr(MoO_4)_2$ and synthesis of new ternary rubidium-neodymium-zirconium molybdates]. *Vestnik Buryatskogo gosudarstvennogo universiteta – Bulletin of Buryat State University*. 2009. V. 3. Pp. 86–90.
2. Chimitova O. D., Bazarov B. G., Klevtsova R. F. et al. Kristallicheskaya struktura troinogo molibdata v sisteme $Rb_2MoO_4-Nd_2(MoO_4)_3-Zr(MoO_4)_2$ [Crystal structure of ternary molybdate in the system $Rb_2MoO_4-Nd_2(MoO_4)_3-Zr(MoO_4)_2$]. *Zhurnal strukturnoi khimii – Journal of structural chemistry*. 2010. V. 51. No. 1. Pp. 179–182.
3. Gongorova L. I., Bazarov B. G., Chimitova O. D., Bazarova Zh. G. Fazovye ravnovesiya v sisteme $Rb_2MoO_4-Ce_2(MoO_4)_3-Zr(MoO_4)_2$ [Phase equilibria in the system $Rb_2MoO_4-Ce_2(MoO_4)_3-Zr(MoO_4)_2$]. *Vestnik VSGUTU – Bulletin of East-Siberian State Technology and Management University*. 2011. No. 3(34). Pp. 42–48.
4. Gongorova L. I., Bazarov B. G., Chimitova O. D. et al. Kristallicheskaya struktura novogo troinogo molibdata $Rb_5CeZr(MoO_4)_6$ [Crystal structure of new ternary molybdate $Rb_5CeZr(MoO_4)_6$]. *Zhurnal strukturnoi khimii – Journal of structural chemistry*. 2012. V. 52. No. 2. Pp. 330–334.

5. Bazarov B. G., Gongorova L. I., Bazarova Zh. G. Fazoobrazovanie v troinykh molibdatnykh sistemakh $Rb_2MoO_4-Ln_2(MoO_4)_3-Zr(MoO_4)_2$ ($Ln = La-Lu$) [Phase formation in ternary molybdate systems $Rb_2MoO_4-Ln_2(MoO_4)_3-Zr(MoO_4)_2$ ($Ln = La-Lu$)] // *Vestnik Buryatskogo gosudarstvennogo universiteta – Bulletin of Buryat State University*. 2012. V. 3. Pp. 39–42.
6. Zakharov A. M. Diagrammy sostoyaniya dvoynykh i troinykh sistem [Phase diagrams of binary and ternary systems]. Moscow: Metallurgiya, 1978. 256 p.
7. Bal'zhinimaeva I. S., Bazarova Zh. G., Mokhosoev M. V., Kharchenko L. Yu. $Me_2Zr(WO_4)_3$ i $Me_2Zr_3(WO_4)_7$ [Tungstates of $Me_2Zr(WO_4)_3$ and $Me_2Zr_3(WO_4)_7$ compositions]. *Doklady AN SSSR – Reports of USSR Academy*. 1986. V. 241. No. 1. Pp. 104–106.
8. Batueva I. S., Bazarova Zh. G., Stefanovich S. Yu. Fiziko-khimicheskoe issledovanie sistem, sodержashchikh vol'framat tsirkoniya [Physical and chemical study of systems containing zirconium tungstate]. *Zhurnal neorganicheskoi khimii – Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 1995. V. 40. № 4. Pp. 661–663.
9. Evdokimov A. A., Efremov V. A., Trunov V. K. et al. *Soedineniya redkozemel'nykh elementov. Molibdaty, vol'framaty* [The compounds of rare earth elements. Molybdates, tungstates]. Moscow: Nauka, 1991. 267 p.
10. Bazarova Zh. G., Tushinova Yu. L., Bazarov B. G. et al. Fazoobrazovanie v sistemakh $Ln_2O_3-ZrO_2-MoO_3$ ($Ln=La-Lu, Y, Sc$) [Phase formation in the systems $Ln_2O_3-ZrO_2-MoO_3$ ($Ln=La-Lu, Y, Sc$)]. *Zhurnal neorganicheskoi khimii – Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 2001. V. 46. No. 1. Pp. 146–149.
11. Bazarov B. G., Tushinova Yu. L., Bazarova Zh. G., Fedorov K. N. Fazovaya diagramma sistemy $Tb_2(MoO_4)_3-Zr(MoO_4)_2$ i svoystva dvoynykh molibdatov $Ln_2Zr_3(MoO_4)_9$ [Phase diagram of the system $Tb_2(MoO_4)_3-Zr(MoO_4)_2$ and properties of $Ln_2Zr_3(MoO_4)_9$ double molybdates]. *Zhurnal neorganicheskoi khimii – Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 2003. V. 48. No. 9. Pp. 1551–1553.

УДК 548.737

**РЕНТГЕНОДИФРАКЦИОННОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ БОРИДОВ
ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ**

© Самбуева Светлана Раднаевна, кандидат химических наук, доцент кафедры физико-математических дисциплин Бурятской государственной сельскохозяйственной академии им. В. Р. Филиппова

Россия, 670024, г. Улан-Удэ, ул. Пушкина, 8, e-mail: sambueva@mail.ru

© Кодесс Борис Николаевич, доктор физико-математических наук, профессор, руководитель лаборатории Всероссийского научно-исследовательского института метрологической службы

Россия, 119361, Москва, ул. Озерная, 46, e-mail: kodess@mail.ru

Проведены прецизионные рентгеноструктурные эксперименты для монокристаллов предположительного состава Mo_2B_5 при комнатной температуре на 4-кружном автоматическом дифрактометре «Syntex-P2₁» с использованием MoK_{α} -излучения. Приводится сопоставление рассчитанных и литературных структурных параметров. Обнаружено существование в исследованном соединении дефектных слоев из атомов бора типа K' . Предположено, что слои именно такого типа, а не полностью заполненные слои типа K , имеются во всех родственных структурных типах, что необходимо учитывать при уточнении соответствующих структур. Повидимому, такая закономерность в строении проявляется и для других представителей семейства AlB_2 .

Ключевые слова: рентгеноструктурные эксперименты, монокристаллы, кристаллическая структура, бориды, структурные параметры

X-RAY DIFFRACTION STUDY OF BORIDES OF TRANSITION METALS

Sambueva Svetlana R., candidate of chemical sciences, associate Professor, Department of Physics and Mathematics, Buryat State Academy of Agriculture named after V. R. Philippov
8, Pyshkina, Ulan-Ude, 670024, Russia

Kodess Boris N., Doctor of Physical and Mathematics Sciences, Professor, Head of Laboratory, Russian Research Institute of Metrological Service
46, Ozernaya, Moscow, 119361, Russia

Precision X-ray diffraction experiments were carried out for single crystals Mo_2B_5 at room temperature (Syntex P21 diffractometer, MoK_{α} radiation). Comparison of the calculated and literary structural parameters is performed. It was revealed that the structure contained defect layers of boron atoms of type K' instead of the previously assumed layers of type K' . It was expected that such layers unoccupied K layers are available in all related structural types. This feature had to be considered in the refinement of the relevant structures. Apparently, such regularity in the structure is applicable for the other representatives of the AlB_2 family.

Keywords: X-ray diffraction experiments, single crystals, crystalline structure, borides, structural parameters.

Бориды переходных металлов обладают уникальными характеристиками, обуславливающими их применение в различных областях. Это тугоплавкие, химически инертные и очень твердые вещества с высокой тепло- и электропроводностью. Дибориды имеют самую высокую термическую стабильность в системах $Me-B$. По абразивным и прочностным свойствам монокристаллы этих соединений превосходят корундовые материалы. Особый интерес вызывают сверхпроводящие свойства боридов. Для представителя структурного типа AlB_2 – диборида титана – сообщалось о высоких температурах сверхпроводящего перехода при больших давлениях [1]. Наличие высокотемпературной сверхпроводимости (ВТСП) связывалось с проявлением экситонного механизма, который мог быть обеспечен чередованием в структурном мотиве слоев переходного металла и изолирующих их слоев бора.

Сведения о структуре боридов Mo и W противоречивы. Существование плотноупакованных слоев из атомов металла установлено на основе данных рентгеноструктурного анализа, но для слоев из атомов бора эти данные были недостаточно надежны. Пространственная группа кристаллов выбиралась исходя только из симметрии металлического окружения, предполагалось, что атомы бора занимают все возможные позиции в этой пространственной группе, образуя слои типа H и K (рис. 1). Более поздние экспериментальные данные показали, что содержание бора в некоторых бориде ниже, чем ожидалось. Распределены ли в этом случае атомы бора статистически или упорядоченно по воз-

возможным позициям с сохранением той же симметрии, что и в предположении наличия слоев *H* и *K*?

Трудности осуществления надежного контроля состава связаны с тем, что с помощью химического анализа нельзя разделить связанный и свободный бор, который может оставаться при обычных методах синтеза из порошков, при этом такие порошки могут содержать смесь фаз различного состава. Для ускорения протекания реакций во время синтеза и достижения фазового равновесия были разработаны методы синтеза, когда в качестве флюса используется расплав алюминия. Рассеяние рентгеновских лучей атомами бора очень мало, поэтому для уточнения состава фазы необходимо определение структурных параметров с повышенной точностью. В работе представлены данные прецизионных рентгеновских экспериментов для диборида молибдена.

Структура типа Mo_2B_5 впервые исследована в [2] по рентгенодифракционным данным, где положения атомов бора были определены только из общих геометрических соображений. Затем практически одновременно с нами [3, 4] в работах [5, 6] были опубликованы рентгенодифракционные данные на монокристаллах, которые привели к существенному уточнению этого структурного типа. Теоретические расчеты [7] показали, что дефекты бора ответственны за различия в возможности синтеза диборидов *Mo* и *W*. Структурные параметры Mo_2B_5 также уточнялись в [8].

Образцы монокристаллов в работах [3–6, 8] были приготовлены по одной технологии (из расплава алюминия). Позднее были приготовлены образцы по порошковой технологии, для которых измерения были проведены с использованием синхротронного источника излучения [9]. Авторы [5, 6] провели новые измерения, в ходе которых некоторые структурные параметры были изменены [10]. Нейтронографические данные для диборида молибдена с очень малой добавкой циркония (0.04 %) не показали наличие фазы со структурой Mo_2B_5 , хотя сверхпроводящие свойства исходного соединения и твердых растворов были близки к свойствам фазы Mo_2B_5 . Нами проведены эксперименты для новых образцов Mo_2B_5 с увеличением объема дифрактометрических данных (полная сфера Эвальда). Сопоставлены рассчитанные структурные параметры с данными из различных источников.

Экспериментальная часть

Прецизионный рентгеноструктурный эксперимент состава Mo_2B_5 проведен при комнатной температуре на 4-кружном автоматическом дифрактометре «Syntex-P2₁» с использованием MoK_{α} -излучения (графитовый монохроматор) [3, 4]. Монокристаллы обкатывались до сферической формы в воздушном потоке в цилиндрических камерах, внутренние стенки которых покрыты абразивным материалом. Качество образцов проверялось по лауэграммам, а затем перед началом сбора дифракционных данных по виду профилей брегговских отражений, снятых при малых углах отражения.

Для учета анизотропии поглощения из-за возможных отклонений от правильной формы кристалла по модифицированному методу Норта–Филлипса–Метьюса использовались 4 кривые азимутального сканирования. Поправка на мертвое время счетчика ($2,8 \cdot 10^{-6}$ с) применялась в квадратичном приближении в точках, где скорость счета изменялась от 5000 до 80000 имп/с. Скорость счета в максимуме самого сильного отражения (0 1–1) составляла 37000 имп/с, что обеспечивало достаточную точность. Интегральные интенсивности отражений измерялись путем сканирования по методу $\theta/2\theta$. Для контроля стабильности и дрейфа измерительной схемы при проведении эксперимента проводились периодические измерения двух контрольных отражений (101) и (1–1–1). При этом максимальные отклонения интенсивностей контрольных отражений от их среднего значения не превышали 1,9 %. Таким образом, длительной нестабильностью величины интенсивности первичного пучка можно было пренебречь. Общий фактор расходимости по всему массиву отражений составлял 2,8 %.

Массив интегральных интенсивностей из 2264 отражений получен до $(\sin \theta/\lambda)_{\max} = 1,181 \text{ \AA}^{-1}$ в 1/2 сферы ограничений. Исследуемый кристалл имеет ромбоэдрическую ячейку, пространственная группа симметрии $R\bar{3}m$, $z=3$. Параметры решетки представлены в табл. 1 вместе с данными других авторов. Значения параметров решетки, приготовленных по одной и той же технологии, хорошо согласуются между собой по размеру элементарной ячейки вдоль оси *a* и немного отличаются вдоль оси *c*.

Таблица 1

Параметры решетки Mo₂B₅

a (Å)	c (Å)	c/a	Объем V (Å ³)	Ссылка
3.0138(1)	20.941(2)	6.948	164.73(1)	Настоящая работа
3.0136(3)	20.939(1)	6.948	164.70(2)	[3, 4]
3.011(6)	20.93(4)	6.951	164.60(1)	[5]
3.0136(6)	20.961(4)	6.955	164.60(1)	[6]
3.0099	20.927	6.953		[8]
3.01375(2)	20.9541(3)	6.953		[9]
3.015(1)	20.971(7)	6.956		[10]

Результаты и обсуждение

Обработка экспериментальных данных проводилась с помощью программ комплекса XTL. Перед усреднением симметрично-эквивалентных отражений проводился предварительный анализ экспериментального массива. На основе анализа отбраковывались отражения, интенсивность которых отклонялась от среднего значения из-за влияния многократного рассеяния и частичного затенения дифрагированного или первичного пучка деталями прибора. Таким образом, получено 328 независимых ненулевых отражений. При переходе от интегральных интенсивностей к структурным амплитудам учитывались факторы Лоренца, поляризационный и абсорбционный. В ходе уточнения структуры МНК вводились поправки на вторичную экстинкцию, аномальную дисперсию и поглощение. Дисперсионные поправки для факторов атомного рассеяния бора не вводились ввиду их малых значений. При расчете структурных амплитуд для атома бора использовались *f*-кривые из таблиц Фукамачи, вычисленные с помощью аналитических волновых функций Рутана–Хартри–Фока, для атомов молибдена *f*-кривые из Интернациональных таблиц, где для соответствующих расчетов использовались релятивистские волновые функции Хартри–Фока.

Структурные параметры уточнялись с учетом нахождения атомов Mo и B в частных положениях с варьируемой координатой *z*. Коэффициент вторичной экстинкции уточнялся в изотропном приближении, что является достаточно хорошим приближением, учитывая, что массив интегральных интенсивностей получен в 1/2 сферы ограничений, а затем проводилось усреднение интенсивностей симметрично-эквивалентных отражений. Учитывая симметрию положений атомов молибдена и бора, накладывались специальные условия на компоненты тензора тепловых колебаний *V*_{ij}. Симметрия частного положения атомов Mo, B1 и B2 3m и атома B3 $\bar{3}m$, поэтому тепловые множители для всех атомов определялись как $T = \exp[-B_{11}(h^2 + k^2 + hk/2) - B_{33}l^2]$.

Таблица 2

Значения структурных параметров Mo₂B₅

Параметры	Настоящая работа	[6]
Число независимых отражений, используемых в МНК	328	371
R/R _{int} %	1,2/1,5	2,8/3,7
Z _{Mo}	0,07569(1)	0,07571(1)
Z _{B1}	0,33230(9)	0,3323(1)
Z _{B2}	0,18184(9)	0,1819(1)
B11 (Mo), Å ²	0,168(2)	0,39(1)
B33 (Mo), Å ²	0,117(2)	
B11 (B1), Å ²	0,300(21)	0,23(1)
B33 (B1), Å ²	0,366(34)	
B11 (B2), Å ²	0,389(22)	0,24(1)
B33 (B2), Å ²	0,244(32)	

Уточнение проводилось по следующей методике: полноматричным МНК всех структурных параметров с использованием отражений, расположенных во всей области $\sin \theta/\lambda$, затем на втором этапе при фиксированном значении коэффициента вторичной экстинкции *E* уточнение остальных парамет-

ров по "дальней" области ($\sin \theta/\lambda$). При уточнении полноматричным МНК по всей области ($\sin \theta/\lambda$) всех структурных параметров, то есть E , масштабного множителя K , координат $z(\text{Mo})$, $z(\text{B1})$, $z(\text{B2})$, $z(\text{B3})$ и тепловых параметров атомов Mo , B1 , B2 , B3 в изотропном приближении, не наблюдалось сходимости указанных величин. Для устранения влияния коэффициента вторичной экстинкции на структурные параметры проводилось уточнение в изотропном приближении по области $(\sin \theta/\lambda) > 0,7\text{\AA}^{-1}$ при фиксированном нулевом значении E . При этом оказалось, что значение теплового параметра атома B3 непрерывно возрастало. При уточнении заселенностей позиций атомов было обнаружено, что значение заселенности атома B3 стремится к нулю, а значения заселенностей позиций атомов Mo , B1 и B2 остаются соответствующими кратности позиций $6(c)$. Кроме того, на картах электронной плотности на месте атома B3 не наблюдалось какого-либо максимума электронной плотности, соответствующего наличию этого атома (рис. 2). Все это определенно указывало на то, что позиция $3(v)$, где, как считалось раньше, находится атом B3 , пустая.

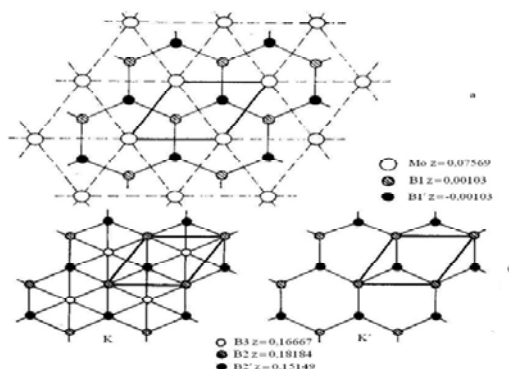


Рис. 1. Проекция структуры Mo_2B_5 на плоскость (001): а – слои типа А и Н; б – слои типа К и К'

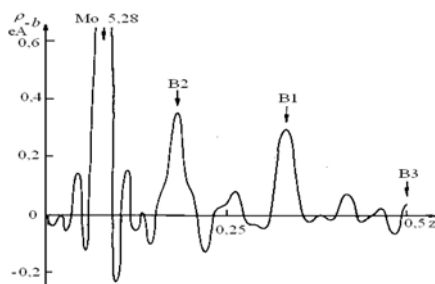


Рис. 2. Линейное сечение электронной плотности вдоль оси Z решетки Mo_2B_5

Сравнение рассчитанных и известных структурных параметров даны в табл. 2. Координаты атомов, рассчитанные нами и в [6], совпадают в пределах погрешностей. В значениях тепловых параметров атомов наблюдаются различия: тепловые параметры атомов Mo меньше, а атомов B1 и B2 больше, чем в [6]. Следует отметить, что в [6] тепловые параметры атомов B1 и B2 уточнены в изотропном приближении, также факторы расходимости R , R_w больше, чем у нас.

Особенности структурного типа

Структуру Mo_2B_5 , как и других представителей семейства AlB_2 , удобно описывать через совокупность чередующихся слоев из атомов молибдена и бора. Проекция этих слоев на плоскость XY показаны на рис. 1 (выделена элементарная ячейка). Имеются слои трех типов: 1) плоские гексагональные сетки типа A , образованные атомами Mo ; расстояния Mo-Mo равны $3,014\text{ \AA}$; 2) почти плоские гексагональные сетки типа H из атомов B1 , расстояния B1-B1 $1,740\text{ \AA}$, степень гофрированности сеток по оси $Z \approx 0,04\text{ \AA}$ (на рис. 1а сетки типа A показаны пунктирной линией, типа H – сплошной линией); 3) гофрированные гексагональные сетки типа K' из атомов B2 , расстояния между атомами B2 равны $1,852\text{ \AA}$, $\Delta Z \approx 0,64\text{ \AA}$. Представленные ранее экспериментальные данные показали, что позиция $3(v)$ пустая и слои из атомов бора типа K , необходимые для получения идеального состава Mo_2B_5 , заме-

няются на дефектные слои типа K' (рис. 16). Последовательность слоев в структуре Mo_2V_5 АНАК'ВНВК' СНСК'... Слои ВНВК' повторяют слои АНАК', но сдвинуты по направлению телесной диагонали на $1/3$ ее величины, а слои СНСК' таким же образом сдвигаются относительно ВНВК'. С учетом дефектности позиции атома $B3$ образец содержит 66,7 % (ат.) V , что описывается формулой MoV_5 . Эти результаты уточняют данные, полученные ранее о структурном типе Mo_2V_5 , для которого положения атомов бора определены из общих геометрических соображений, и состав существующей фазы оценивался как $MoV_{2,3}$ [2]. Межатомные расстояния в структуре, рассчитанные нами в [6], совпадают в пределах погрешностей (табл. 3). Расстояние $Mo-Mo$ в пределах плотноупакованного слоя превышает сумму радиусов на 0,2 А, а расстояние между двумя слоями типа А – на 0,4 А. Расстояние $Mo-Mo$ между слоями А и В превышает сумму радиусов на 1,4 А, в то время как расстояния $Mo-V$ не очень сильно отличаются от суммы радиусов (разница в пределах $0,06 \div 0,09$ А). Анализ межатомных расстояний указывает на решающую роль взаимодействия $Mo-V$ в связывании слоев. При этом слои типа А и В связываются слоями типа K' .

Слои связаны между собой таким образом, что, с одной стороны, атом Mo из слоя типа А взаимодействует с атомом $B2$ из слоя типа K' , лежащим напротив него вдоль оси Z на расстоянии 2,223 А, и с тремя его ближайшими соседями – атомами $B2'$, находящимися на расстояниях 2,355 А от атома Mo . С другой стороны, атом Mo связан с тремя атомами $B1$ из слоя типа H на расстояниях 2,339 А и с тремя атомами $B1'$ из того же слоя на расстояниях 2,368 А. Этот атом Mo также связан с атомом Mo из соседнего слоя типа А на расстоянии 3,170 А и шестью атомами Mo из своего слоя на расстояниях 3,014 А. Наиболее сильными являются взаимодействия между атомами бора внутри сетки типа H и между атомами бора внутри сетки типа K' . Следующими по величине являются связи атома Mo с атомом $B2$ по оси Z и атома Mo с тремя атомами $B1$ из сетки типа H .

В табл. 3 приводится окружение вакансии в структуре, не заполненной атомом $B3$. Вакансия имеет искаженное октаэдрическое окружение из атомов $B2$ и $B2'$ на расстоянии 1,769 А от нее, близком к удвоенному радиусу бора, и искаженное октаэдрическое окружение из атомов Mo с расстоянием вакансии – Mo , равным 2,580 А. Если вакансия была бы заселена атомом $B3$, последний имел бы октаэдрическое окружение из атомов металла, что, как отмечается в [11], наблюдается в боридах редко. Кроме того, атом $B3$ имел бы шесть соседних атомов бора на расстоянии связи. На основе анализа экспериментальных данных об уточненных ранее структурах различных боридов отмечается, что бор никогда не имеет более пяти соседних атома бора на расстояниях, меньших 1,8 А, в боридах состава до MeV_{12} . Такое эмпирическое правило также подтверждается в работе [12].

Таблица 3

Сравнение межатомных расстояний (в А)

Атомы		Настоящая работа	Данные [11]	Данные [6]	Конфигурация окружающих атомов
<i>Mo</i>	- 3B1	2,339	2,3	2,340(1)	
	- 3B1'	2,368		2,370(1)	
	- 1B2	2,223	2,3	2,226(2)	
	- 3B2'	2,355	2,3	2,355(1)	
	- 6Mo	3,014	3,01	3,0136(4)	
	- 1Mo	3,170	3,14	3,1739(7)	
<i>B1</i>	- 3Mo	4,189	4,21		тригональная призма
	- 3B1'	1,740	1,74	1,7404(4)	
	- 6B1	3,014	3,01		
	- 3Mo	2,339	2,3		
- 3Mo	2,368				
<i>B2</i>	- 3B2'	1,852	1,92	1,853(1)	
	- 6B2'	3,014	3,01		
	- 1Mo	2,223	2,3		
- 3 Mo	2,355				
Вакансия в позиции 3(в)	- 3B2	1,769			искаженный октаэдр
	- 3B2'				
	- 3Mo	Из слоя А 2,580			искаженный октаэдр
	- 3 Mo	Из слоя В 2,580			

В [11] предполагается, что существование вакансий обусловлено электронными конфигурациями боровских сеток и взаимодействиями *Me-B*. О существовании дефектных слоев в структурах некоторых боридов сообщалось в [11, 12]. Обзор литературных данных и экспериментальные результаты позволяют считать, что вакансии в структурах боридов встречаются достаточно часто, а существование полностью заполненных слоев из атомов бора по типу *K* вообще представляется спорным.

Заключение

Осуществлено уточнение структурных параметров для Mo_2B_5 . Как и в работе [5], опубликованной одновременно с нашей [3], обнаружено существование дефектных слоев из атомов бора типа *K'*. Предположено, что слои именно такого типа, а не слои типа *K*, имеются во всех родственных структурных типах, что необходимо учитывать при уточнении данных структур. По-видимому, такая закономерность в строении проявляется и у других представителей семейства AlB_2 .

Литература

1. Wilson J. A. What chemistry is there in high-temperature superconductivity? // *J. Phys. C: Solid State Phys.* 1988. Vol. 1. P. 2067–2102.
2. Kiessling R. The crystal structure of Molybdenum and Tungsten borides // *Acta Chem. Scand.* 1947. Vol. 1, № 10. P. 893–916.
3. Кодесс Б. Н., Самбуева С. Р., Бутман Л. А. Анизотропные тепловые параметры и особенности химической связи в « Mo_2B_5 » // Деп. в ВИНТИ. 1986. № 1935–В86. С. 1–44.
4. Кодесс Б. Н., Бутман Л. А., Самбуева С. Р. Уточнение структурного типа « Mo_2B_5 » // *Кристаллография.* 1992. Т. 37, вып. 1. С. 63–69.
5. Higashi I., Takahashi Y., Okada S. Crystal structure of MoB_2 // *J. Less-Common Metals.* 1986. Vol. 123. P. 277–283.
6. Okada S., Atoda T., Higashi I., Takahashi Y. et al. Preparation of single crystals of MoB_2 by the aluminium-flux technique and some of their properties // *J. Materials Science.* 1987. Vol. 22. P. 2993–2999.
7. Hayami W., Momozawa A., Otani S. Effect of defects in the formation of AlB_2 -type WB_2 and MoB_2 // *Inorg. Chem.* 2013. Vol. 52, № 13. P. 7573–7577.
8. Klesnar H., Aselage T.L., Morosin B., Kwei G.H. The diboride compounds of molybdenum: MoB_{2-x} and $\text{Mo}_2\text{B}_{5-y}$ // *J. Alloys and Compounds.* 1996. Vol. 241. P. 180–186.
9. Frotscher M., Klein W., Bauer J. et al. M_2B_5 or M_2B_4 ? A reinvestigation of the Mo/B and W/B System // *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie.* 2007. Vol. 633, № 15. P. 2626–2630.
10. Okada S., Kudou K., Shishido T. Synthesis and some properties of molybdenum diboride MoB_2 // *Pac. Sci. Rev.* 2011. Vol. 12. P. 231–235.
11. Lundstrom T. Preparation and crystal chemistry of some refractory borides and phosphides // *Arkiv Kemi.* 1969. Vol. 31, № 19. P. 227–266.
12. Aronsson B. The crystal structure of RuB_2 , OsB_2 , and $\text{IrB}_{1,35}$ and some general comments on the crystal chemistry of borides in the composition range $\text{MeB}–\text{MeB}_3$ // *Acta Chem. Scand.* 1963. Vol. 17, № 7. P. 2036.

References

1. Wilson J. A. What chemistry is there in high-temperature superconductivity? *J. Phys. C: Solid State Phys.* 1988. V. 21. Pp. 2067–2102.
2. Kiessling R. The crystal structure of Molybdenum and Tungsten borides. *Acta Chem. Scand.* 1947. V. 1. No. 10. Pp. 893–916.
3. Kodess B. N., Sambueva S. R., Butman L. A. Anizotropnye teplovye parametry i osobennosti khimicheskoi svyazi v « Mo_2B_5 » [Anisotropic thermal parameters and features of chemical bonds in « Mo_2B_5 »]. *BD VINITI – Russian Institute of Scientific and Technical Information Database.* 1986. No. 1935-V86. Pp. 1-44. Available at: <http://www2.viniti.ru>
4. Kodess B. N., Butman L. A., Sambueva S. R. Utochnenie strukturnogo tipa « Mo_2B_5 » [Refinement of « Mo_2B_5 » structure type]. *Kristallografiya – Crystallography Reports.* 1992. Bk 37. V. 1. Pp. 63–69.
5. Higashi I., Takahashi Y., Okada S. Crystal structure of MoB_2 . *J. Less-Common Metals.* 1986. V. 123. Pp. 277–283.
6. Okada S., Atoda T., Higashi I., Takahashi Y. et al. Preparation of single crystals of MoB_2 by the aluminium-flux technique and some of their properties. *J. Materials Science.* 1987. V. 22. Pp. 2993–2999.
7. Hayami W., Momozawa A., Otani S. Effect of defects in the formation of AlB_2 -type WB_2 and MoB_2 . *Inorg. Chem.* 2013. V. 52. No. 13. Pp. 7573–7577.
8. Klesnar H., Aselage T. L., Morosin B., Kwei G. H. The diboride compounds of molybdenum: MoB_{2-x} and $\text{Mo}_2\text{B}_{5-y}$. *J. Alloys and Compounds.* 1996. V. 241. Pp. 180–86.
9. Frotscher M., Klein W., Bauer J. et al. M_2B_5 or M_2B_4 ? A reinvestigation of the Mo/B and W/B System. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie.* 2007. V. 633. No. 15. Pp. 2626–2630.
10. Okada S., Kudou K., Shishido T. Synthesis and some properties of molybdenum diboride MoB_2 . *Pac. Sci. Rev.* 2011. V. 12. Pp. 231–235.
11. Lundstrom T. Preparation and crystal chemistry of some refractory borides and phosphides. *Arkiv Kemi.* 1969. V. 31. No. 19. Pp. 227–266.
12. Aronsson B. The crystal structure of RuB_2 , OsB_2 , and $\text{IrB}_{1,35}$ and some general comments on the crystal chemistry of borides in the composition range $\text{MeB}–\text{MeB}_3$. *Acta Chem. Scand.* 1963. V. 17. No. 17. P. 2036.

УДК 535.343

**ЛЮМИНОФОРЫ НА ОСНОВЕ БОРОСИЛИКАТНЫХ СТЕКОЛ,
ЛЕГИРОВАННЫХ ИОНАМИ Tb³⁺**

© **Цыретарова Сэсэг Юрьевна**, аспирант лаборатории оксидных систем Байкальского института природопользования СО РАН
Россия, 670047, г. Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6, e-mail: tsyretarova@inbox.ru

На основе боросиликатных стекол, легированных ионами Tb³⁺, получены люминофоры в зеленом спектральном диапазоне. Дана оценка возможностей их применения в качестве фотолюминофоров в видимом диапазоне, наиболее интенсивный переход $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ соответствует длине волны 548 нм, а также в качестве высокоинтенсивного излучателя зеленого света в проекционных телевизорах.

Ключевые слова: боросиликатные стекла, люминесценция тербия, люминофоры, рентгенофазовый анализ.

PHOSPHORS BASED ON BOROSILICATE GLASSES DOPED WITH Tb³⁺

Tsyretarova Seseg Yu., postgraduate, Laboratory of Oxide Systems, Baikal Institute of Nature Management SB RAS
6, Sakhyanovoy, Ulan-Ude, 670047, Russia

Phosphors were obtained in the green spectral range on the basis of borosilicate glasses doped with Tb³⁺. The possibilities of their use as photoluminophors in the visible range were evaluated, the most intense transition $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ corresponds to a wavelength of 548 nm and also as high-intensity green light emitter in Projection TVsets.

Keywords: borosilicate glass, luminescence of terbium, phosphors, X-ray phase analysis.

В последние годы возрос интерес к синтезу материалов, легированных тербием, с целью оценки возможностей их применения в качестве люминофоров в зеленом спектральном диапазоне. Трехвалентные ионы тербия обуславливают люминесценцию в видимом спектральном диапазоне благодаря оптическим переходам $^5D_4 \rightarrow ^7F_j$ ($j = 2, 3, 4, 5, 6$), наиболее интенсивный из которых $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ соответствует длине волны излучения 543 нм [1].

Наиболее подходящими матрицами для редкоземельных элементов (РЗЭ) являются стекла, содержащие оксиды тяжелых металлов, в частности Bi_2O_3 . Стекла на основе оксида висмута обладают высокими значениями показателя преломления, нелинейными свойствами, широкой областью прозрачности в видимом и ИК-диапазонах, что делает их весьма перспективными для различных приложений нелинейной оптики [2]. Висмутовые стекла уже нашли применение в виде стеклокерамики или пленок для оптических и электронных приборов, в качестве температурных и механических сенсоров, а также отражающих окон [3, 4]. В свою очередь, боратные стекла характеризуются широкими областями стеклообразования, что позволяет варьировать состав и свойства полученного материала в широких пределах [5].

Экспериментальная часть

В работе исследовано два боросиликатных стекла. Первое стекло Ст-1 имело следующий состав (мас. %): 15 SiO₂, 25 B₂O₃, 3 Al₂O₃, 2.5 La₂O₃, 2 Lu₂O₃, 5.5 ZnO, 47 Bi₂O₃, куда в качестве активатора вводили Tb₂O₃, концентрация которого составляла 1–6 мол. %. Второе стекло Ст-2 имело следующий состав (мас. %): 8 SiO₂, 20 B₂O₃, 5 Lu₂O₃, 36 ZnO, 31 Bi₂O₃. Для получения различных концентраций активатора оксиды алюминия, лантана и лютеция эквимолярно заменялись на оксид тербия. Таким способом были получены образцы стекол с концентрациями 1–6 мол. % оксида редкоземельного элемента (Tb₂O₃).

В качестве исходных компонентов для синтеза стекол служили оксиды SiO₂, B₂O₃, Al₂O₃, La₂O₃, Lu₂O₃, ZnO, Bi₂O₃, Tb₂O₃. Все оксиды имели квалификацию «х.ч», «ч.д.а», оксиды редкоземельных элементов – квалификацию «о.сч» с содержанием основного компонента не менее 99.99 %. Синтез стекол проводили в закрытых платиновых тиглях ступенчатым отжигом стехиометрических количеств соответствующих оксидов в интервале температур 550–650 °С, 700–850 °С в течение 80–100 ч с

многократной промежуточной гомогенизацией. Для обеспечения гомогенности расплав выдерживали при температуре 850 °С в течение 3 ч, после чего отливали в медную форму. Полученные образцы стекол дополнительно отжигали 40 ч при 300 °С для снятия напряжений.

Рентгенофазовый анализ стекол выполняли на дифрактометре D8 ADVANCE фирмы Bruker AXS с использованием CuK_α излучения в области углов 2θ = 10–70°.

Спектры люминесценции образцов получены на спектрофлуориметре CM 2203 (Solar, Беларусь). Исследуемые порошкообразные образцы помещали между оптически прозрачными (кварцевыми) стеклами. Возбуждающий свет источника излучения (ксеноновая дуговая лампа высокого давления ДКСШ 150–1М) падал на образец перпендикулярно его поверхности, а стационарная фотолюминесценция (ФЛ) регистрировалась под углом 45 градусов, что уменьшало вклад отраженного света от источника излучения. Погрешность измерения ± 2 нм.

На рентгенограммах стекол Ст-1 и Ст-2 (рис. 1) наблюдается широкая диффузная полоса. Проведенный рентгенофазовый анализ образцов стекол подтверждает их аморфную структуру.

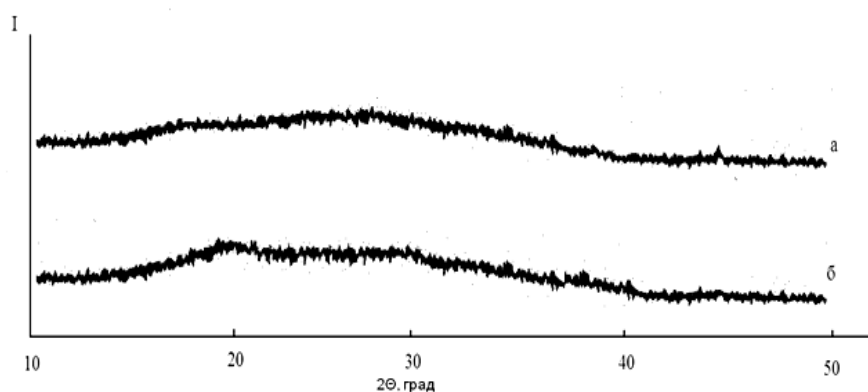


Рис. 1. Рентгенограммы стекол Ст-1 (а); Ст-2 (б)

Исследование спектрально-люминесцентных свойств показало, что при возбуждении с λ=260 нм в спектре люминесценции ионов Tb³⁺ в Ст-1 (рис. 2) наблюдаем полосы, соответствующие оптическим переходам трехвалентных ионов тербия, при 490 нм (переход ⁵D₄→⁷F₆), 548 нм (переход ⁵D₄→⁷F₅), 588 нм (переход ⁵D₄→⁷F₄), 624 нм (переход ⁵D₄→⁷F₃), 650 нм (переход ⁵D₄→⁷F₂), 685 нм (переход ⁵D₄→⁷F₁), 702 нм (переход ⁵D₄→⁷F₀). Наиболее интенсивная полоса люминесценции вызывается переходом ⁵D₄→⁷F₅ и расположена в зеленой области спектра, что обеспечивает основной вклад в яркую зеленую люминесценцию этого иона.

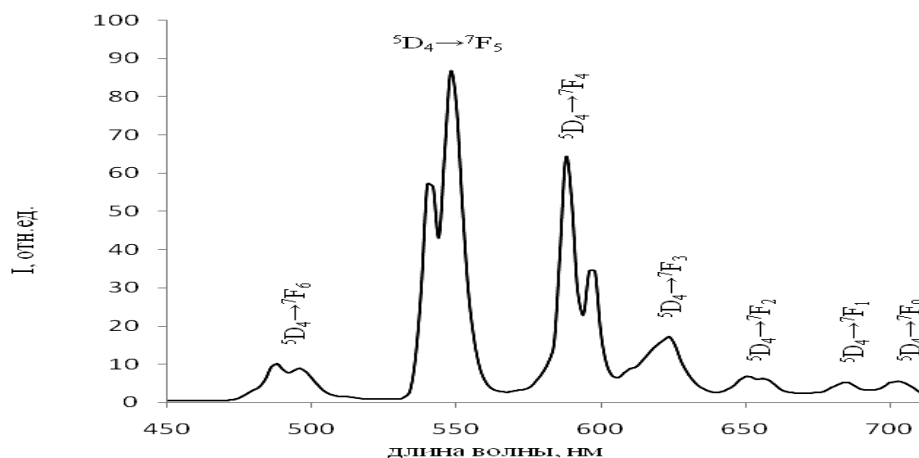


Рис. 2. Спектр люминесценции ионов Tb³⁺ в образце Ст-1, λ_{возб} = 260 нм

Аналогичные спектральные закономерности проявляются и в люминесцентном отклике стекла Ст-2. На спектрах люминесценции наблюдаются переходы с нижнего возбужденного уровня 5D_4 на уровни 7F_j ($j = 6, 5, 4, 3, 2, 1, 0$) иона Tb^{3+} (рис. 3).

Наблюдается также расщепление оптических термов трехвалентного тербия $^5D_4 \rightarrow ^7F_j$ ($j = 6, 5, 4, 2$) в стекле Ст-1, что связано с расщеплением возбужденного уровня матрицей стекла [6].

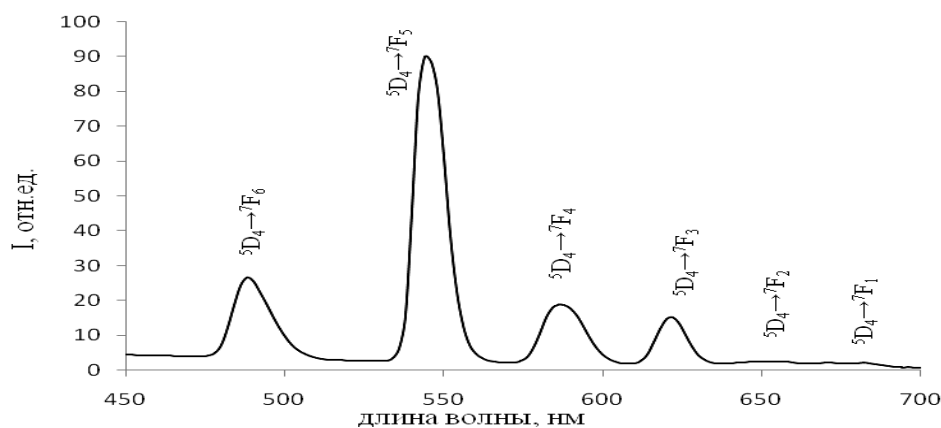


Рис. 3. Спектр люминесценции ионов Tb^{3+} в образце Ст-2, $\lambda_{\text{возб}} = 260$ нм

Выводы

1. Твердофазным методом были получены боросиликатные стекла, легированные ионами Tb^{3+}
2. При возбуждении в области длины волны 260 нм синтезированные стекла характеризуются интенсивным зеленым свечением.
3. Полученные стекла могут найти применение в качестве люминофоров зеленого спектрального диапазона, в частности, для создания белых светодиодов, в качестве высокоинтенсивного излучателя зеленого света в проекционных телевизорах.

Литература

1. Фотолюминесценция ионов Tb^{3+} в ксерогелях алюминиттриевых гранатов / Г. К. Маляревич [и др.] // Физика и техника полупроводников. – 2009. – Т. 43, вып. 2. – С. 170–173.
2. Цыретарова С. Ю., Кожевникова Н. М. Получение алюмоборосиликатного стекла, легированного Eu_2O_3 , для создания красного люминофора // Экологически безопасные и ресурсосберегающие технологии и материалы: материалы II Всерос. молодеж. конф. с междунар. участием. – Улан-Удэ, 2014. – С. 114–115.
3. Oprea I., Hesse H., Betler K. Optical properties of bismuth borate glasses // Opt. Mater. – 2004. – Vol. 26. – P. 235–237.
4. Laczka M., Stoch L., Gorecki J. Bismuth-containing glasses as materials for optoelectronics // J. Alloys Compd. – 1992. – Vol. 186. – P. 279–291.
5. Стеклообразование в системах $CaO-Bi_2O_3-B_2O_3$ и $SrO-Bi_2O_3-B_2O_3$ / А. В. Егорышева [и др.] // Журн. неорган. химии. – 2010. – Т. 55, № 11. – С. 1920–1927.
6. Blasse G., Bril A. Investigation of Tb^{3+} – activated phosphors // Ibid. – № 5. – P. 481–504.

References

1. Malyarevich G. K., Gaponenko N. V., Mudryi A. V. et al. Fotolyuminescenciya ionov Tb^{3+} v kserogelyakh alyumoittrievyykh granatov [Photoluminescence of Tb^{3+} ions in yttrium aluminum garnet xerogels]. *Fizika i tekhnika poluprovodnikov – Semicon Technology*. 2009. Bk. 43. V.2. Pp. 170–173.
2. Tsyretarova S.Yu., Kozhevnikova N.M. Poluchenie alyumoborosilikatnogo stekla, legirovannogo Eu_2O_3 , dlya sozdaniya krasnogo lyuminoforma [Obtaining of Eu_2O_3 -doped aluminoborosilicate glass for red phosphor development]. *Ekologobezopasnye i resursosbergayushchie tekhnologii i materialy – Ecological and resource saving technologies and materials*. Proc. 2nd All-Russ. youth conf. with int. participation. Ulan-Ude. 2014. Pp. 114–115.
3. Oprea I., Hesse H., Betler K. Optical properties of bismuth borate glasses. *Opt. Mater.* 2004. V. 26. Pp. 235–237.
4. Laczka M., Stoch L., Gorecki J. Bismuth-containing glasses as materials for optoelectronics. *J. Alloys Compd.* 1992. V.186. Pp. 279–291.
5. Egorysheva A.V., Volodin V.D., Milenov T. et al. Stekloobrazovanie v sistemakh $CaO-Bi_2O_3-B_2O_3$ i $SrO-Bi_2O_3-B_2O_3$ [Glass formation in the systems $CaO-Bi_2O_3-B_2O_3$ and $SrO-Bi_2O_3-B_2O_3$]. *Zhurnal neorganicheskoi khimii – Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 2010. V. 55. No. 11. Pp. 1920–1927.
6. Blasse G., Bril A. Investigation of Tb^{3+} – activated phosphors. *Ibid.* No. 5. Pp. 481–504.

УДК 546.35.57.776+548.736

НОВЫЙ ДВОЙНОЙ МОЛИБДАТ СЕРЕБРА-РУБИДИЯ*

* Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (№13-03-01020)

© **Кадырова Юлия Монировна**, кандидат химических наук, младший научный сотрудник лаборатории оксидных систем Байкальского института природопользования СО РАН

Россия, 670047, г. Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6, e-mail: yliu@chem.yandex.ru

© **Солодовников Сергей Федорович**, доктор химических наук, профессор, ведущий научный сотрудник лаборатории кристаллохимии Института неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН

Россия, 630090, г. Новосибирск, просп. Лаврентьева, 3, e-mail: solod@niic.nsc.ru

© **Солодовникова Зоя Александровна**, кандидат химических наук, научный сотрудник лаборатории кристаллохимии Института неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН

Россия, 630090, г. Новосибирск, просп. Лаврентьева, 3, e-mail: zoya@niic.nsc.ru

© **Басович Ольга Михайловна**, кандидат химических наук, научный сотрудник лаборатории оксидных систем Байкальского института природопользования СО РАН

Россия, 670047, г. Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6, e-mail: obasovich@yandex.ru

© **Спиридонова Татьяна Сергеевна**, аспирант лаборатории оксидных систем Байкальского института природопользования СО РАН

Россия, 670047, г. Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6, e-mail: spiridonova-25@mail.ru

© **Хайкина Елена Григорьевна**, доктор химических наук, заведующая лабораторией оксидных систем Байкальского института природопользования СО РАН, заведующая кафедрой неорганической и органической химии Бурятского государственного университета

Россия, 670047, г. Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6, e-mail: egkha@mail.ru

Рентгенографически изучена система $\text{Ag}_2\text{MoO}_4\text{-Rb}_2\text{MoO}_4$. Установлено образование двойного молибдата Ag-Rb состава 1:3, получены его монокристаллы и методом рентгеноструктурного анализа определено кристаллическое строение этого соединения. Показано, что $\text{AgRb}_3(\text{MoO}_4)_2$ принадлежит к типу глазерита и кристаллизуется в тригональной сингонии (пр. гр. $\text{P } \bar{3}m1$, $Z = 1$, $a = 6.1705(11)$, $c = 7.948(2)$ Å, $R = 0.0287$).

Ключевые слова: серебро, рубидий, двойной молибдат, рентгенография, кристаллическая структура, глазерит.

NEW SILVER-RUBIDIUM DOUBLE MOLYBDATE

Kadyrova Yulia M., candidat of chemical sciences, junior researcher, Laboratory of Oxide Systems, Baikal Institute of Nature Management SB RAS

6, Sakhyanovoy, Ulan-Ude, 670047, Russia

Solodovnikov Sergey F., Doctor of Chemical Sciences, Professor, Leading Researcher, Laboratory of Crystal Chemistry, Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry SB RAS, Professor, Novosibirsk National Research State University

3, Lavrent'eva, Novosibirsk, 630090, Russia

Solodovnikova Zoya A., candidate of chemical sciences, researcher, Laboratory of Crystal Chemistry, Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry SB RAS

3, Lavrent'eva, Novosibirsk, 630090, Russia

Basovich Olga M., candidat of chemistry, researcher, Laboratory of Oxide Systems, Baikal Institute of Nature Management SB RAS

6, Sakhyanovoy, Ulan-Ude, 670047, Russia

Spiridonova Tatyana S., postgraduate, Laboratory of Oxide Systems, Baikal Institute of Nature Management SB RAS

6, Sakhyanovoy, Ulan-Ude, 670047, Russia

Khaikina Elena G., Doctor of Chemical Sciences, Head of Laboratory of Oxide Systems, Baikal Institute of Nature Management SB RAS, Buryat State University

6, Sakhyanovoy, Ulan-Ude, 670047, Russia

The $\text{Ag}_2\text{MoO}_4\text{-Rb}_2\text{MoO}_4$ system was studied by the XRD method. The formation of double Ag-Rb molybdate 1:3 was revealed, crystals were obtained and crystalline structure of this compound was determined by X-ray structure analysis. $\text{AgRb}_3(\text{MoO}_4)_2$ refers to the glaserite type and crystallizes in the triclinic system (sp. gr. $\bar{3}m1$, $Z = 1$, $a = 6.1705$ (11), $c = 7.948$ (2) Å, $R = 0.0287$).

Keywords: silver, rubidium, double molybdate, X-ray diffraction, crystalline structure, glaserite.

До последнего времени сведения о характере взаимодействия в системах $\text{Ag}_2\text{MoO}_4\text{-}M_2\text{MoO}_4$ ограничивались лишь системами с участием молибдатов лития, натрия и таллия, причем только в одной из них ($M = \text{Na}$) было зафиксировано образование промежуточного соединения [1]. Отсутствие данных о серебросодержащих системах с тяжелыми щелочными металлами существенным образом затрудняло выработку целостного представления об общей картине фазообразования в системах подобного типа и (что не менее важно) препятствовало корректному изучению систем большей компонентности. Нами в рамках исследования тройных солевых систем $\text{Ag}_2\text{MoO}_4\text{-}M_2\text{MoO}_4\text{-}R_2(\text{MoO}_4)_3$ ($R = \text{Bi, Ln, In, Sc}$) впервые установлено существование двойных молибдатов в системах $\text{Ag}_2\text{MoO}_4\text{-}M_2\text{MoO}_4$ ($M = \text{Rb, Cs}$) [2].

Настоящая работа посвящена изучению фазообразования в двойной солевой системе $\text{Ag}_2\text{MoO}_4\text{-Rb}_2\text{MoO}_4$ и определению кристаллической структуры образующегося в ней соединения.

Экспериментальная часть

В качестве исходных веществ использовали выпускаемые промышленностью MoO_3 , AgNO_3 квалификации "х.ч." и Rb_2CO_3 марки "ос. ч."

Ag_2MoO_4 получали прокаливанием рассчитанных количеств нитрата серебра и триоксида молибдена, постепенно повышая температуру от 300–350 до 500 °С (общее время отжига 50 ч). Фазовый переход, протекающий в Ag_2MoO_4 при 280 °С, необратим [3]. Поскольку нагревание реакционных смесей при синтезе молибдата серебра существенно превышало эту температуру, соединение получено в кубической модификации. Молибдат рубидия получен прокаливанием стехиометрических количеств Rb_2CO_3 и MoO_3 при 450–650 °С в течение 100 ч. Rb_2MoO_4 выделен в среднетемпературной ромбической форме, что связано с ее высокой склонностью к закаливанию [4]. Идентификацию синтезированных соединений осуществляли методом РФА и сравнением с материалами базы данных ICDD PDF-2 [5, 6].

Рентгенофазовый анализ поликристаллических образцов проведен на автоматическом порошковом дифрактометре D8 ADVANCE фирмы Bruker ($\lambda\text{CuK}\alpha$, вторичный монохроматор, максимальный угол $2\theta = 60^\circ$, шаг сканирования 0.02076° , первичная обработка рентгенограмм по программе PROFAN из пакета программ CSD).

Массивы дифракционных данных для проведения рентгеноструктурного анализа монокристаллов получены при комнатной температуре на автодифрактометре Bruker-Nonius X8 Apex с двумерным CCD детектором ($\lambda\text{MoK}\alpha$, графитовый монохроматор, φ -сканирование с интервалом сканирования 0.5°) в полусфере обратного пространства. Расчеты по расшифровке и уточнению структур выполнялись с помощью комплекса программ SHELX-97 [7].

Температура плавления полученного двойного молибдата определена методом дифференциальной сканирующей калориметрии с использованием синхронного термоаналитического комплекса NETZSCH STA 449C ($V_{\text{нагр.}} = 10^\circ/\text{мин.}$).

Результаты и их обсуждение

Система молибдат серебра – молибдат рубидия изучена нами методом РФА при температурах 250–400 °С в полном концентрационном интервале с шагом 10 мол. % (вблизи исходных компонентов и обнаруженной промежуточной фазы – 2.5–5 мол. %). Установлено, что она характеризуется образованием соединения состава $\text{AgRb}_3(\text{MoO}_4)_2$, появление которого в реакционных смесях рентгенографически фиксируется уже при начальной температуре прокаливания (250 °С). В однофазном состоянии двойной молибдат серебра-рубидия синтезирован отжигом стехиометрических количеств Ag_2MoO_4 и Rb_2MoO_4 при 380 °С в течение 100 ч. Соединение плавится при 435 °С и не обладает заметной областью гомогенности. Кристаллизацией из расплава в условиях спонтанного зародышеобразования получены пригодные для рентгеноструктурных исследований монокристаллы

AgRb₃(MoO₄)₂ и методом рентгеноструктурного анализа по монокристалльным данным определено его кристаллическое строение.

Расшифровку структуры AgRb₃(MoO₄)₂ проводили в пр. гр. $P\bar{3}m1$, которая была в дальнейшем подтверждена. Координаты тяжелых атомов Ag, Mo и двух Rb для этой группы найдены прямыми методами определения знаков структурных амплитуд. После изотропного уточнения МНК выявленного набора атомов из распределения электронной плотности установлены положения двух базисных атомов кислорода. Найденную модель уточняли с экспериментальной весовой схемой в изотропном варианте до $R = 0.0563$. Анизотропное уточнение окончательной модели структуры (с учетом поправки на вторичную экстинкцию) привело к $R = 0.0287$. Полученные данные рентгеноструктурного анализа Rb₃Ag(MoO₄)₂ приведены в табл. 1, уточненные координаты базисных атомов – в табл. 2.

Таблица 1

Кристаллографические данные и результаты уточнения структуры AgRb₃(MoO₄)₂

Сингония	Тригональная
Пространственная группа	$P\bar{3}m1$
Параметры элементарной ячейки:	$a = 6.1541(2) \text{ \AA}$ $c = 7.9267(5) \text{ \AA}$
Объем ячейки (\AA^3) / Z	259.99(2) / 1
$d(\text{выч})$, г/см ³	4.370
$\mu(\text{MoK}\alpha)$, мм ⁻¹	18.201
Размеры кристалла, мм ³	0.13 × 0.10 × 0.02
Пределы углов отражения θ , град	2.48 – 28.31
Пределы индексов Миллера	$-10 \leq h \leq 8$, $-10 \leq k \leq 7$, $-13 \leq l \leq 9$
Число снятых отражений	2370
Число использованных отражений $n [I > 2\sigma(I)]$	504 [$R(\text{int}) = 0.0299$]
Число уточняемых параметров p	21
Коэффициент экстинкции	0.010(3)
Добротность подгонки $S = [\sum w[(F(\text{эксп})^2 - F(\text{выч})^2)^2 / (n-p)]^{1/2}$	1.262
Финальные факторы недовольности:	
$R(F)$ для $I > 2\sigma(I)$	0.0287
$wR(F^2)$ для $I > 2\sigma(I)$	0.0688
$R(F)$ для всех отражений	0.0296
$wR(F^2)$ для всех отражений	0.0691
Экстремумы остаточной электронной плотности, е / \AA^3	2.689 / -1.272

Таблица 2

Координаты и эквивалентные изотропные тепловые параметры базисных атомов в структуре Rb₃Ag(MoO₄)₂

Атом	x/a	y/b	z/c	$U(\text{экв})^*$
Ag	0	0	0	0.0219(2)
Mo	2/3	1/3	0.28248(7)	0.0148(2)
Rb(1)	1/3	2/3	0.15896(9)	0.0218(2)
Rb(2)	0	0	0.5	0.0296(3)
O(1)	0.8218(3)	0.6436(7)	0.2020(5)	0.0317(8)
O(2)	2/3	1/3	0.5011(8)	0.055(3)

$$U(\text{экв}) = 4(U_{11} + U_{22} + 0.75U_{33} - U_{12})/9.$$

В структуре атомы Ag, Mo, Rb(1) и Rb(2) занимают позиции с симметрией $\bar{3}m$, $3m$, $3m$ и $\bar{3}m$ соответственно. У атомов молибдена обычная тетраэдрическая кислородная координация (Mo–O 1.733(7)–1.773(4) Å), атомы серебра располагаются в немного вытянутых октаэдрах с равными длинами связей Ag–O 2.484(4) Å. Атомы Rb(1) с КЧ = 10 и расстояниями Rb(1)–O 2.695(7)–3.304(4) Å образуют координационный полиэдр, по форме характерный для ионов калия в структуре пальмиерита $K_2Pb(SO_4)_2$ [8], а атомы Rb(2) с длинами связей Rb(2)–O 3.031(4)–3.5531(1) Å имеют икосаэдрическое кислородное окружение.

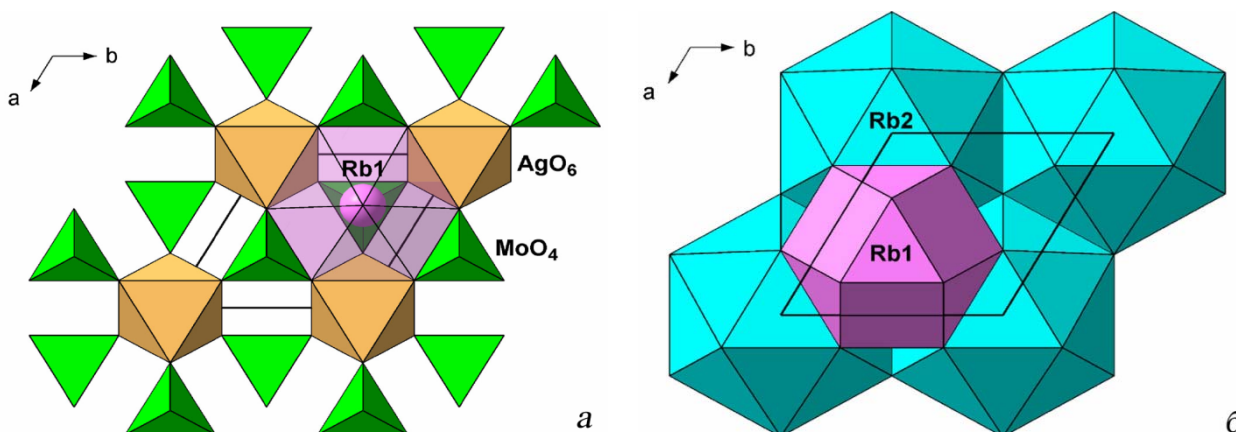


Рис. Кристаллическая структура $Rb_3Ag(MoO_4)_2$: а) проекция слоя из MoO_4 -тетраэдров и AgO_6 -октаэдров на плоскость (001), показан координационный полиэдр $Rb(1)O_{10}$, вписанный в слой; б) сплошной слой из $Rb(2)O_{12}$ -икосаэдров в проекции на плоскость (001) с наложенным координационным полиэдром $Rb(1)O_{10}$

Структура $Rb_3Ag(MoO_4)_2$ изотипна глазериту $K_3Na(SO_4)_2$ [9]. Ее основу составляют слои из связанных кислородными вершинами чередующихся MoO_4 -тетраэдров и AgO_6 -октаэдров (рис. 1, а); такой же по конструкции слой можно найти и в структуре $\alpha-Zr(MoO_4)_2$ [10]. Трансляционно идентичные полиэдрические слои разделены прослойками из катионов рубидия. Полиэдры $Rb(1)O_{10}$ как бы заполняют «выемки» в слое MoO_4 -тетраэдров и AgO_6 -октаэдров (рис., а), а атомы Rb(2) располагаются между AgO_6 -октаэдрами в икосаэдрических пустотах, образованных шестью MoO_4 -тетраэдрами: по три тетраэдра из верхнего и нижнего примыкающих к Rb(2) слоев $[Ag(MoO_4)_2]_{2\infty}^{3-}$. Эти тетраэдры имеют общие ребра с $Rb(2)O_{12}$ -икосаэдрами, которые, в свою очередь, объединяются через шестерки общих экваториальных ребер O(2)–O(2) в сплошной гексагональный сотообразный слой (рис., б).

Авторы благодарят И. А. Гудкову за получение и обработку монокристалльных рентгенодифракционных данных.

Литература

1. 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.
2. Новые двойные и тройные серебросодержащие молибдаты щелочных и трехвалентных металлов / А. Н. Осокина [и др.] // Экологобезопасные и ресурсосберегающие технологии и материалы: материалы II Всерос. молодеж. науч. конф. с междунар. участием – Улан-Удэ: Изд-во Бурят. гос. ун-та, 2014. – С. 84–86.
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. Системы $Rb_2MoO_4-Rb_2WO_4$ и $Cs_2MoO_4-Cs_2WO_4$ / Е. И. Гетьман [и др.] // Журн. неорган. химии. – 1976. – Т. 21, № 12. – С. 3394–3396.
5. ICDD PDF-2 Data Base, Card # 01-076-1747.
6. ICDD PDF-2 Data Base, Card # 00-024-0958.
7. Sheldrick G. M. SHELX97, Release 97-2. Goettingen, Germany: University of Goettingen, 1997.
8. Tissot R. G., Rodriguez M. A., Sipola D. L., Voigt J. A. X-ray powder diffraction of synthetic Palmierite, $K_2Pb(SO_4)_2$ // Powder diffraction. – 2001. – Vol. 16, № 2. – P. 92-97.

9. Okada K., Ossaka J. Structures of potassium sodium sulphate and tripotassium sodium disulphate // *Acta crystallogr.* – 1980. – Vol. 36, № 4. – P. 919-921.
10. Сержкин В. Н., Ефремов В. А., Трунов В. К. Кристаллическая структура высокотемпературной модификации молибдата циркония $\alpha\text{-Zr}(\text{MoO}_4)_2$ // *Журн. неорганической химии.* – 1987. – Т. 32, № 11. – С. 2695–2699.

References

1. Khaikina E. G. *Sintez, osobennosti fazoobrazovaniya i stroeniya dvoynykh i troinykh molibdatov odno- i trekhvalentnykh metallov. Dis. ... dokt. khim. nauk* [Synthesis, structure and phase formation features of single and trivalent metals binary and ternary molybdates. Dr. chem. sci. diss.]. Ulan-Ude, 2008. 446 p.
2. Osokina A.N., Kadyrova Yu.M., Basovich O.M., Khaikina E.G. Novye dvoynye i troinye serebrosoderzhashchie molibdaty shchelochnykh i trekhvalentnykh metallov [New double and triple argentiferous molybdates of alkaline and trivalent metal]. *Ekologobezopasnye i resursosberegayushchie tekhnologii i materialy – Ecological and resource saving technologies and materials.* Proc. 2nd All-Russ. youth conf. with int. participation. Ulan-Ude, 2014. Pp. 84–86.
3. Kohlmuller R., Faurie J.-P. Etude des systemes $\text{MoO}_3\text{-Ag}_2\text{MoO}_4$ et $\text{MoO}_3\text{-MO}$ (M – Cu, Zn, Cd). *Bull. Soc. Chim. France.* 1968. No. 11. Pp. 4379–4382. (fr.)
4. Get'man E.I., Ugnivenko T.A., Kisel' N.G., Stambler E.I. Sistemy $\text{Rb}_2\text{MoO}_4\text{-Rb}_2\text{WO}_4$ i $\text{Cs}_2\text{MoO}_4\text{-Cs}_2\text{WO}_4$ [$\text{Rb}_2\text{MoO}_4\text{-Rb}_2\text{WO}_4$ and $\text{Cs}_2\text{MoO}_4\text{-Cs}_2\text{WO}_4$ systems]. *Zhurnal neorganicheskoi khimii – Russian Journal of Inorganic Chemistry.* 1976. V. 21. No. 12. Pp. 3394–3396.
5. ICDD PDF-2 Data Base, Card # 01-076-1747.
6. ICDD PDF-2 Data Base, Card # 00-024-0958.
7. Sheldrick G.M. *SHELX97, Release 97-2.* Goettingen, Germany: University of Goettingen, 1997.
8. Tissot R. G., Rodriguez M. A., Sipola D. L., Voigt J. A. X-ray powder diffraction of synthetic Palmierite, $\text{K}_2\text{Pb}(\text{SO}_4)_2$. *Powder diffraction.* 2001. V. 16. No. 2. Pp. 92–97.
9. Okada K., Ossaka J. Structures of potassium sodium sulphate and tripotassium sodium disulphate. *Acta crystallogr.* 1980. V. 36. No. 4. Pp. 919–921.
10. Serezhkin V.N., Efremov V.A., Trunov V.K. Kristallicheskaya struktura vysokotemperaturnoi modifikatsii molibdata tsirkoniya $\alpha\text{-Zr}(\text{MoO}_4)_2$ [Crystal structure of zirconium molybdate $\alpha\text{-Zr}(\text{MoO}_4)_2$ high-temperature modification]. *Zhurnal neorganicheskoi khimii – Russian Journal of Inorganic Chemistry.* 1987. V. 32. No. 11. Pp. 2695–2699.

УДК 546.42

СОРБЦИОННОЕ КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ ИОНОВ СЕРЕБРА СЕТЧАТЫМИ СОПОЛИМЕРАМИ 1-ВИНИЛ-1,2,4-ТРИАЗОЛА С ДИВИНИЛСУЛЬФИДОМ

© **Шаулина Людмила Павловна**, кандидат химических наук, доцент кафедры аналитической химии Иркутского государственного университета

Россия, 664033, г. Иркутск, ул. Лермонтова, 126, e-mail: decanat@chem.isu.ru

© **Ермакова Тамара Георгиевна**, кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории функциональных синтетических и природных полимеров Иркутского института химии им. А. Е. Фаворского СО РАН

Россия, 664033, г. Иркутск, ул. Фаворского, 1, e-mail: ermakova@irioch.irk.ru

© **Кузнецова Надежда Петровна**, кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории функциональных синтетических и природных полимеров Иркутского института химии им. А. Е. Фаворского СО РАН

Россия, 664033, г. Иркутск, ул. Фаворского, 1

© **Прозорова Галина Фирсовна**, доктор химических наук, заведующая лабораторией функциональных синтетических и природных полимеров Иркутского института химии им. А. Е. Фаворского СО РАН

Россия, 664033, г. Иркутск, ул. Фаворского, 1

© **Андреева Алена Игоревна**, магистрант Иркутского государственного университета

664033, г. Иркутск, ул. Лермонтова, 126

Исследованы условия извлечения, механизм взаимодействия и сорбционные характеристики сетчатых сополимеров 1-винил-1,2,4-триазола с дивинилсульфидом различного состава.

Ключевые слова: сетчатые сополимеры, 1-винил-1,2,4-триазол, дивинилсульфид, сорбция, сорбционная емкость, коэффициент распределения, условия элюирования.

SORPTION CONCENTRATION OF SILVER IONS BY CROSS-LINKED COPOLYMERS 1-VINYL-1,2,4-TRIAZOLE WITH DIVINYLSULFIDE

Shaulina Ludmila P., candidate of chemical sciences, associate Professor, Department of Analytical Chemistry, Irkutsk State University

126, Lermontova, Irkutsk, 664033, Russia

Ermakova Tamara G., candidate of chemical sciences, researcher, Laboratory of Functional Synthetic and Natural Polymers, Institute of Chemistry SB RAS

1, Favorskogo, Irkutsk, 664033, Russia

Kuznetsova Nadezda P., candidate of chemical sciences, researcher, Laboratory of Functional Synthetic and Natural Polymers, Institute of Chemistry SB RAS

1, Favorskogo, Irkutsk, 664033, Russia

Prozorova Galina F., Doctor of Chemical Sciences, researcher, Laboratory of Functional Synthetic and Natural Polymers, Institute of Chemistry SB RAS

1, Favorskogo, Irkutsk, 664033, Russia

Andreeva Alena I., postgraduate, Department of Chemistry, Irkutsk State University

126, Lermontova, Irkutsk, 664033, Russia

Sorption conditions, the mechanism of interaction and sorption characteristics of cross-linked copolymers of 1-vinyl-1,2,4-triazole with divinylsulfide with various ratio of components were determined.

Keywords: cross-linked copolymers, 1-vinyl-1,2,4-triazole, divinylsulfide, sorption, sorption capacity, distribution coefficient, elution conditions.

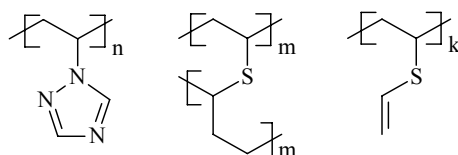
Сорбционное извлечение благородных металлов, в частности серебра, связано с выделением его из растворов сложного состава, анализом низких концентраций, использованием агрессивных технологических растворов. Избирательность сорбционного извлечения обеспечивается кислотностью рас-

твор. В ряде работ показано, что эффективное извлечение комплексообразующими сорбентами возможно из растворов с концентрацией 1–3М [1–3].

Ведущая роль в сорбционном концентрировании и выделении ионов комплексообразующими сорбентами принадлежит функциональным группам, содержащим активные атомы [4, 5]. На свойства соединений, их сорбционную активность значительное влияние оказывает природа мономеров и сшивающих агентов. Последние обеспечивают определенную структуру сополимера, делают ее пористой, увеличивают общую поверхность [4]. В работах [6, 7] в качестве сшивающего агента использовали дивинилсульфид. Наряду с созданием пространственно сшитого соединения, которое имеет высокую химическую прочность, с сомономером вводятся донорные атомы серы, способные к образованию координационной связи с ионами металлов.

Целью данной работы является исследование сорбционных свойств сополимеров 1-винил-1,2,4-триазола с дивинилсульфидом разного состава по отношению к иону серебра и выяснение возможности их использования в качестве сорбентов.

Сополимеры 1-винил-1,2,4-триазола (ВТ) с дивинилсульфидом (ДВС) синтезировали радикальной полимеризацией сомономеров в массе в присутствии ДАК при 60 °С в течение 6 ч. Структурная формула сополимера (сорбент С) представлена на схеме:



Сополимеры представляют собой стеклообразные блоки светло-желтого цвета, нерастворимые в кислотах, щелочах, органических растворителях. Состав и структуру сополимеров определяли по данным элементного анализа и ИК-спектроскопии. Сополимеры обогащены звеньями ДВС независимо от соотношения сомономеров в реакционной смеси (табл. 1).

В ИК-спектрах сополимеров наблюдаются полосы поглощения, отвечающие частотам валентных и деформационных колебаний триазольного цикла, см⁻¹: (1503, 1429, 1275, 1120, 1000, 660), и дивинилсульфидного фрагмента, см⁻¹: 670-750. В сополимерах присутствуют в небольших количествах двойные связи тиовинильной группы ДВС. Последний выступает в реакции сополимеризации одновременно как сомономер и как сшивающий агент.

Таблица 1

Элементный анализ и состав сополимеров

Сорбент	Состав исходной смеси, мол. %		Элементный анализ, %		Состав сополимера, мол. %	
	ВТ	ДВС	N	S	ВТ	ДВС
С1	30	70	10.64	28.14	22	75
С2	50	50	16.39	19.37	35	65
С3	70	30	25.01	10.97	56	46
С4	97	3	35.83	2.72	80	20

Известно, что сополимер ВТ является комплексообразователем за счет донорных свойств атома азота в четвертом положении гетерокольца [8, 9]. Вместе с тем протонизация в кислых средах делает этот сополимер анионообменником [6].

Сорбционные свойства исследовали в статических условиях. Концентрации ионов металлов контролировали атомно-абсорбционным методом.

Изучено влияние природы и концентрации кислот в интервале 1-7М на извлечение ионов серебра. В зависимости, представленной на рис. 1, отмечается тенденция к уменьшению сорбции с увеличением концентрации кислот. Извлечение несколько выше в сернокислом растворе.

Возможная причина этого заключается в том, что серебро в растворе находится как в катионной форме, так и в виде анионных комплексов $[Ag(SO_4)]^-$ и $[Ag(SO_4)_2]^{3-}$. Извлечение катионной формы

серебра из растворов кислот осуществляется по координационному механизму. Снижение сорбции обеспечивается протеканием конкурирующей реакции с ионами водорода (схема 1).

Но из раствора серной кислоты по ионообменному механизму возможно извлечение комплексного аниона, для которого характерна конкурирующая реакция с анионом кислоты (схема 2). Установленные характеристики далее проводили из 1М растворов кислот.

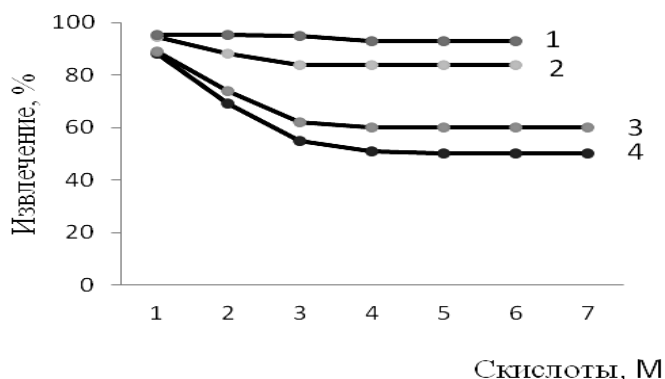
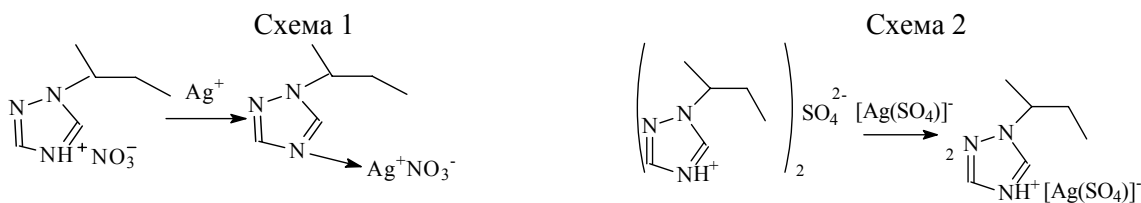


Рис. 1. Влияние природы и концентрации кислот на извлечение ионов серебра сорбентами С1 (1, 2) и С4 (3, 4); 1,3 – H₂SO₄; 2,4 – HNO₃



Для доказательства взаимодействия использовали данные ИК-спектроскопии образцов сорбентов, обработанных 1М растворами кислот, и образцов, содержащих ионы серебра. В спектрах образцов происходят изменения полос, связанных с состоянием атома азота (4): для наиболее интенсивной полосы 1505 отмечается сдвиг до 1516 см⁻¹.

Извлечение характеризуется высокой скоростью: время установления равновесия составляет 20–30 мин при времени полусорбции τ_{1/2} = 8–15 мин.

Основными характеристиками сорбентов являются сорбционная емкость и коэффициенты распределения. Для определения этих характеристик изучали равновесное распределение серебра от его концентрации в 1М растворах азотной и серной кислот (рис. 2).

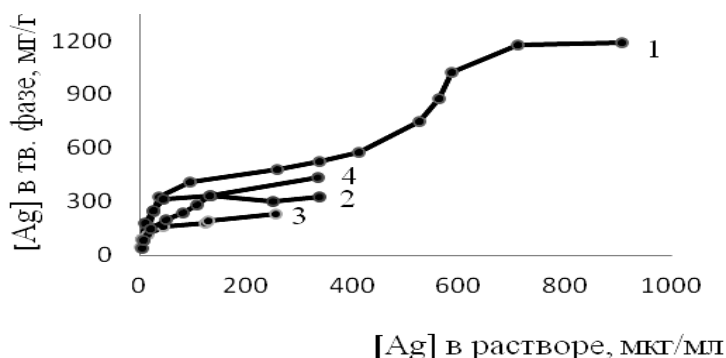


Рис. 2. Кривые равновесного распределения ионов серебра для сополимеров С2 (3, 4) и С4 (1, 2): 1, 4 – H₂SO₄, 2, 3 – HNO₃

Значения сорбционной емкости сополимеров и коэффициентов распределения серебра представлены в табл. 2.

Анализируя данные табл. 2, следует отметить, что, несмотря на небольшую разницу в суммарном содержании активных атомов (Σ), значение сорбционной емкости возрастает с увеличением количества атомов азота (триазольных циклов). Для сорбента с наибольшим содержанием атомов серы наблюдается меньшее значение емкости, что является подтверждением неучастия атомов серы в сорбционном взаимодействии.

Таблица 2

Значения сорбционной емкости (СЕ) и коэффициентов распределения (D) серебра в растворах кислот для сополимеров ВТ-ДВС

Сорбент	Содержание гетероатомов, %			СЕ, мг/г; D, см ³ /г	
	N	S	Σ	HNO ₃	H ₂ SO ₄
C1	10.64	28.14	38.78	120; $1.9 \cdot 10^3$	134; $1.2 \cdot 10^3$
C2	16.39	19.37	35.76	180; $2.4 \cdot 10^3$	325; $2.2 \cdot 10^3$
C3	25.01	10.97	35.98	560; $1.3 \cdot 10^4$	520; $1.5 \cdot 10^4$
C4	35.83	2.72	38.55	-	1184; $1.0 \cdot 10^4$

Изотерма для сополимера С4 имеет S-образный характер (рис. 2, кривая 1). Объяснить это можно тем, что сорбент отличается от других по его способности к набуханию (меньшее количество сшивающего агента). Следовательно, если сначала осуществляется сорбция за счет химического взаимодействия, то вторая ступень связана с проникновением ионов сорбата внутрь набухшей гранулы (физическая сорбция).

Установлено, что из 1М растворов кислоты не извлекаются ионы железа и цветных металлов, за исключением ионов меди.

Для регенерации сорбентов использовали 3 %-ный раствор тиомочевины в 1М соляной кислоте, которая образует с ионами серебра водорастворимый бесцветный комплекс $[\text{Ag}(\text{NH}_2)_2\text{CS}]_3^+$, используемый в атомно-абсорбционном определении. При комнатной температуре в течение 60 мин элюируется из фазы сорбента до 83 % серебра, при 60 °С – до 97 %. Соплимеры не теряют своей сорбционной активности в двух циклах: сорбция – десорбция. Соплимеры можно рекомендовать для извлечения ионов серебра из кислых, сложных по составу растворов.

Литература

1. Шаулина Л. П., Скушникова А. И., Домнина Е. С. Изучение сорбции ионов благородных металлов сетчатыми полимерами винилимидазолов с акриловой кислотой // Журн. приклад. химии. – 1991. – Т. 64, вып. 1. – С. 194–196.
2. Сорбция серебра (I) силикагелями, химически модифицированными меркаптопропильными и дипропилдисульфидными группами / В. Н. Лосев [и др.] // Журн. неорг. химии. – 2006. – Т. 51, № 4. – С. 565–568.
3. Chakrapani G., Mahanta P. L., Murty D. S. R., Gomathy B. Preconcentration of traces of gold, silver and palladium on activated carbon and its determination in geological samples by flame AAS after wet ashing // Talanta. – 2001. – Vol. 53. – P. 1139–1147.
4. Салдадзе К. М., Копылова-Валова В. Д. Комплексообразующие иониты (комплекситы). – М.: Химия, 1980. – 336 с.
5. Цизин Г. И. Развитие методов концентрирования микрокомпонентов в России (1991–2010 гг.) // Журн. аналит. химии. – 2011. – Т. 66, вып. 11. – С. 1135–1143.
6. Соплимер дивинилсульфида и 4-винилпиридина – эффективный сорбент ртути / Н. С. Шаглаева [и др.] // Журн. приклад. химии. – 2005. – Т. 78, вып. 8. – С. 1296–1298.
7. Трофимов Б. А., Амосова С. В. Дивинилсульфид и его производные. – Новосибирск: Наука, 1983. – 264 с.
8. Строение комплексов поли-1-винил-1,2,4-триазола и поли-1-винилимидазола с ионами меди (II) / А. И. Кокорин [и др.] // Высокомолек. соед. – 1985. – Т. 27А, № 9. – С. 1834–1838.
9. Slovokhotov Yu. L., Struchkov Yu. T., Polinsky A. S., Pshezhetsky V. S., Ermakova T. G. Dichloro-bis-(1-ethyl-1,2,4-triazole)copper(II) // Cryst. Struct. Commun. – 1981. – №. 10. – P. 577–582.

References

1. Shaulina L. P., Skushnikova A. I., Domnina E. S. et al. [Study of adsorption of noble metal ions reticulated polymers of vinylimidazole with acrylic acid]. *Zhurnal prikladnoi khimii – Russian Journal of Applied Chemistry*. 1991. Bk 64. V. 1. Pp. 194–196.
2. Losev V. N., Buiko E. V., Elsuf'ev E. V., Maznyak N. V., Trofimchuk A. K. Sorbtsiya serebra (I) silikagelyami, khimicheski modifitsirovannymi merkaptopropil'nymi i dipropildisul'fidnymi gruppami [Sorption of argentous by silica gel, chemically modified mercaptopropyl and dipropyl disulfide groups]. *Zhurnal neorganicheskoi khimii – Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 2006. V. 51. No. 4. Pp. 565–568.
3. Chakrapani G., Mahanta P. L., Murty D. S. R., Gomathy B. Preconcentration of traces of gold, silver and palladium on activated carbon and its determination in geological samples by flame AAS after wet ashing. *Talanta*. 2001. V. 53. Pp. 1139–1147.
4. Saldadze K. M., Kopylova-Valova V. D. *Kompleksoobrazuyushchie ionity (kompleksity)* [Complex ion exchangers]. Moscow: Khimiya, 1980. 336 p.
5. Tsizin G. I. Razvitie metodov kontsentrirvaniya mikrokomponentov v Rossii (1991-2010) [Development of methods for microcomponents concentration in Russia (1991-2010)]. *Zhurnal analiticheskoi khimii – Journal of Analytical Chemistry*. 2011. Bk. 66, V. 11. Pp. 1135–1143.
6. Shaglaeva N. S., Amosova S. V., Shaulina L. P. et al. Sopolimer divinilsul'fida i 4-vinilpiridina – effektivnyi sorbent rtuti [Copolymer of divinyl sulfide and 4-vinylpyridine as an effective mercury sorbent]. *Zhurnal prikladnoi khimii – Russian Journal of Applied Chemistry*. 2005. Bk 78. V. 8. Pp. 1296–1298.
7. Trofimov B. A., Amosova S. V. *Divinilsul'fid i ego proizvodnye* [Divinyl sulfide and its derivatives]. Novosibirsk: Nauka, 1983. 264 p.
8. Kokorin A. I., Polinskii A. S., Pshezhetskii V. S. et al. Stroenie kompleksov poli-1-vinil-1,2,4-triazola i poli-1-vinylimidazola s ionami medi (II) [Structure of poly-1-vinyl-1,2,4-triazole, and poly-1-vinylimidazole complexes with ions of copper (II)]. *Vysokomolekulyarnye soedineniya – Polymer Science U.S.S.R.* 1985. V. 27A. No. 9. Pp. 1834–1838.
9. Slovokhotov Yu. L., Struchkov Yu. T., Polinsky A. S., Pshezhetsky V. S., Ermakova T. G. Dichloro-bis-(1-ethyl-1,2,4-triazole)copper(II). *Cryst. Struct. Commun.* 1981. No. 10. Pp. 577–582.

УДК 536.45

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА СОЛЕЙ 5,5'-АЗОТЕТРАЗОЛА С АЗОТИСТЫМИ ОСНОВАНИЯМИ

© **Левшенкова Людмила Евгеньевна**, аспирант кафедры химии и технологии органических соединений азота Российского химико-технологического университета им. Д. И. Менделеева
Россия, 125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20, корп. 2, e-mail: akharkina-luda@rambler.ru

© **Левшенков Антон Игоревич**, кандидат химических наук, доцент кафедры химии и технологии органических соединений азота Российского химико-технологического университета им. Д. И. Менделеева
Россия, 125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20, корп. 2, e-mail: antlew@rambler.ru

Получены и идентифицированы соли 5,5'-азотетразола с азотистыми основаниями: аммиак, гидразин, гидроксилламин, гуанидин, аминогуанидин, диаминогуанидин, триаминогуанидин, этилендиамин, анилин, меламин. Показано влияние химической природы оснований на термическую стойкость солей.

Ключевые слова: соли 5,5'-азотетразола с азотистыми основаниями: аммиак, гидразин, гидроксилламин, гуанидин, аминогуанидин, диаминогуанидин, триаминогуанидин, этилендиамин, анилин, меламин, термическая стойкость.

SYNTHESIS ON INVESTIGATION OF 5,5'-AZOTETRAZOLE SALTS

Levshenkova Lyudmila E., postgraduate, Mendeleev University of Chemical Technology
20, Geroev Panfilovtsev, Moscow, 125480, Russia

Levshenkov Anton I., candidate of chemical sciences, Mendeleev University of Chemical Technology
20, Geroev Panfilovtsev, Moscow, 125480, Russia

Salts of 5,5'-azotetrazole with nitrogen bases: ammonia, hydrazine, hydroxylamine, guanidine, aminoguanidine, diaminoguanidine, triaminoguanidine, ethylenediamine, aniline, melamine have been synthesized and characterized. It was shown that the chemical nature of the bases affects the thermal stability of the salts.

Keywords: 5,5'-azotetrazole salts with ammonia, hydrazine, hydroxylamine, guanidine, aminoguanidine, diaminoguanidine, triaminoguanidine, ethylenediamine, aniline, melamine, thermal stability.

Энергонасыщенные материалы с высоким содержанием азота привлекают внимание исследователей в качестве новых и перспективных компонентов взрывчатых композиций, газогенерирующих составов и твердого ракетного топлива. Соли 5,5'-азотетразола (AzT) с металлами известны более 100 лет [1, 2], однако в последние годы соли AzT с азотистыми основаниями, содержащие в своем составе значительное количество азота (табл. 1), широко исследуются как перспективные энергетические материалы. Эти соли являются бескислородными системами с положительной энтальпией образования (табл. 2), способными выделять тепло за счет экзотермического распада.

В литературе имеются сведения о синтезе солей AzT с широким рядом азотистых оснований [3–6], свойствах некоторых из синтезированных соединений, а также данные об испытаниях композиций солей AzT с окислителем – CuO в модельных двигателях [7].

Тем не менее, несмотря на то что получение и свойства ряда солей описаны в литературе, систематические исследования термической стабильности солей не проводились. Цель данной работы – анализ литературных данных и исследование способов получения солей AzT с азотистыми основаниями, имеющих высокие энергетические характеристики, их идентификация и исследование их термической стабильности методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК).

Основной энергетический вклад в молекулу соли вносит AzT. Поэтому наибольший интерес в качестве энергонасыщенных материалов вызывают соли, содержащие либо основания, имеющие небольшую молекулярную массу, либо основания, содержащие группы атомов, вносящие свой вклад в энергию соли (эксплозифорные группы) – гидразинный, гидроксилламинный, триазольный, тетразольный фрагменты.

Методики, предложенные в [1–6], состоят в следующем: на первой стадии проводят окисление 5-аминотетразола перманганатом в щелочной среде и кристаллизацию натриевой или бариевой соли

AzT с выходом около 50 % (в виде пентагидратов). Вторая стадия – ионный обмен натриевой или бариевой соли AzT в водном растворе с растворимой солью азотистого основания (соли AzT практически нерастворимы в органических растворителях).

Большинство солей было получено через натриевую соль в кипящем водном растворе (натриевая соль хорошо растворима только вблизи температуры кипения воды). Методика подходит для солей, произведение растворимости которых меньше, чем у натриевой соли.

Бариевая соль растворима в кипящей воде хуже, чем натриевая, однако при использовании сульфата азотистого основания сульфат бария количественно выпадает из раствора. Методика используется для получения более растворимых солей AzT с азотистыми основаниями (например, аммониевой соли). Недостатками метода являются большой объем упариваемых растворов и отделение наиболее мелкодисперсной части осадка сульфата бария.

Таблица 1

Свойства полученных солей AzT

Вещество	Выход, %	Кол-во молекул воды в гидрате [1–6]	Элементный анализ найденно/вычислено			ИК
			C, %	N, %	H, %	
(NH ₄) ₂ AzT	72	б/в	12.0 12.0	84.1 84.0	3.7 4.0	3185, 3022, , 1930, 1793, 1706, 1435, 1056, 776, 733
(N ₂ H ₅) ₂ AzT	75	H ₂ O [2 H ₂ O]	10.4 10.4	85.2 85.2	4.3 4.3	3278, 3178, 2924, 1639, 1617, 1534, 1405, 1118, 970, 736
(NH ₃ OH) ₂ AzT	54	3 H ₂ O	10.9 10.3	72.5 72.4	3.1 3.4	3252, 2976, 2838, 2715, 2097, 1623, 1560, 1405, 1242, 1203, 1000, 828, 738
Gu ₂ AzT	75	б/в [б/в]	16.8 16.9	78.9 78.9	4.1 4.2	3396, 3198, 3092, 1653, 1570, 1399, 1197, 1050, 737
(AG) ₂ AzT	70	H ₂ O [H ₂ O]	14.9 15.3	78.8 80.3	4.4 4.5	3418, 3334, 3273, 3051, 1672, 1646, 1398, 1203, 1118, 1014, 770, 740
(DAG) ₂ AzT	56	2 H ₂ O	13.8 13.9	80.9 81.4	4.7 4.7	3358, 3318, 3130, 1675, 1393, 1180, 997, 948, 772, 731
(TAG) ₂ AzT	82	б/в [б/в]	12.8 12.8	82.4 82.4	4.8 4.8	3335, 3214, 1679, 1387, 1336, 1187, 1140, 1000, 946, 732
EnAzT	85	2 H ₂ O	21.3 21.3	74.5 74.3	4.3 4.4	3346, 3265, 3163, 1510, 1394, 1355, 1122, 1065, 736
(PhNH ₃) ₂ AzT	78	б/в	46.5 47.7	47.0 47.7	4.7 4.6	3412, 2852, 2607, 2050, 1643, 1590, 1550, 1500, 1387, 1200, 730
(C ₃ N ₆ H ₇) ₂ AzT	90	б/в [б/в]	23.2 23.0	73.6 73.7	3.2 3.3	3389, 3287, 3148, 2851, 2665, 1645, 1512, 1407, 1179, 1022, 787

В работе был проведен синтез солей по обоим методикам, соли, для которых в литературе предлагалась методика получения из бариевой соли, были получены из натриевой соли. Было показано, что все полученные соли, кроме аммониевой, обладающей повышенной растворимостью в воде, могут быть синтезированы и по этой методике.

Нами предложена методика получения солей AzT с азотистыми основаниями через калиевую соль AzT. Она хорошо растворима в холодной воде, что, с одной стороны, снижает выход при ее получении, с другой стороны, может позволить получать соли AzT как с повышенной растворимостью, так и с пониженной термостойкостью.

В работе соли получали по всем трем методикам (рис. 1). Соли идентифицировали по данным ИК-спектроскопии по характеристическим пикам поглощения связей и групп C=NH 3400–3200 см⁻¹; –N=N– 1600–1400, 800–700 см⁻¹, тетразольный цикл 1150–950см⁻¹; C=N в цикле 1660–1480см⁻¹; C=N в открытой цепи 1690–1635 см⁻¹. Визуально все соли AzT имеют ярко-желтый цвет.

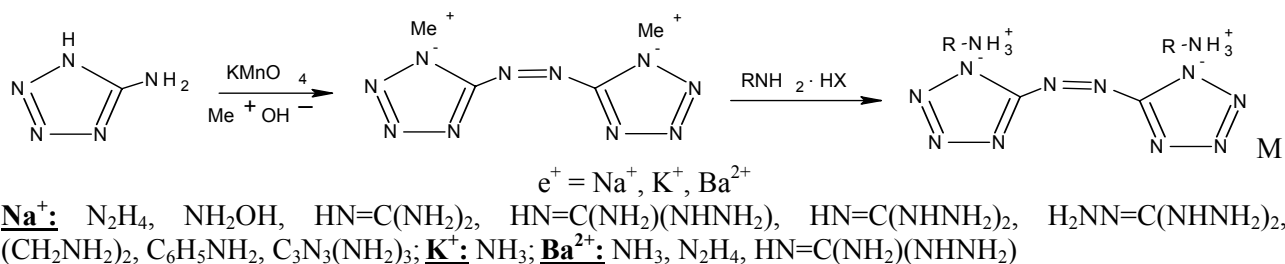


Рис. 1. Схема получения солей 5,5'-азотетразола

Таблица 2

Термодинамические характеристики, рKa сопряженных кислот
и температуры экзотермических пиков солей AzT с азотистыми основаниями

Вещество	ΔH_f° , кДж/моль (кДж/кг)	$T_{\text{АДИАБ.}}$ (10 МПа), К	рKa BH ⁺ [9]	ДСК $T_{\text{ЭКЗ}}$, °С
(NH ₄) ₂ AzT	444 (2220)	1600	9.24	224
(N ₂ H ₅) ₂ AzT	708 (3080)	1940	7.88	191
(NH ₃ OH) ₂ AzT	468 (2020)	2060	5.97	143
Gu ₂ AzT	452 (1590)	1340	13.3	261
(AG) ₂ AzT	670 (2135)	1530	10.8	224
(DAG) ₂ AzT	890 (2590)	1700	8.28	201
(TAG) ₂ AzT	1075 (2870)	1810	9.75	212
EnAzT	547 (2420)	1630	9.89	203
(PhNH ₃) ₂ AzT	804 (2280)	1520	4.63	128

Соли AzT с азотистыми основаниями малорастворимы в воде и органических растворителях, поэтому анализ и идентификация методами гравиметрии и титрования затруднены. Они разлагаются ниже температуры плавления. Поэтому кроме ИК-спектрофотометрии соли идентифицировались с помощью элементного анализа (CHN – анализатор PerkinElmer модель 2400) (табл. 1).

Однако описанные в литературе [4, 6] соли таких высокоэнергетических оснований, как 5-аминотетразол и 1,5-диаминотетразол, при получении ионным обменом из натриевой соли показывали явные признаки разложения AzT – выделение газа, выпадение светлого неокрашенного осадка и исчезновение характерной ярко-желтой окраски раствора, характерной для солей AzT.

AzT как кислота (двухосновная) является неустойчивым соединением, существует только в виде солей. В кислой среде AzT распадается с образованием 5-тетразолилгидразина и других продуктов [8]. Следовательно, можно предположить, что соли AzT со слабыми основаниями могут разлагаться уже в условиях их получения.

Нами были проведены исследования по синтезу солей AzT со слабыми основаниями. При этом были исследованы не только высокоэнергетические (4-амино-1,2,4-триазол), но и другие модельные основания с рKa сопряженной кислоты (BH⁺) от 2 до 5 – анилин, 3-нитроанилин, меламин.

Было показано, что в водной среде устойчиво образуются соли с основаниями с рKa более 4.6 (анилин), в случае оснований с меньшими рKa (5-аминотетразол с рKa=1.3 и 1,5-диаминотетразол с рKa=3.3, 3-нитроанилин с рKa=3.54, 4-амино-1,2,4-триазол с рKa=3.92) наблюдаются признаки разложения. Соли получить не удается даже при избытке основания. При использовании в качестве исходных соединений солей кислот средней силы (фосфорная, щавелевая) также наблюдаются признаки разложения, в присутствии слабых кислот (уксусная, 5-аминотетразол) реакция не идет, при охлаждении выпадают исходные соединения. При использовании калиевой соли температура синтеза снижается с 90 до 20 °С, однако и в этих условиях при синтезе солей слабых оснований наблюдаются признаки разложения AzT.

Следует отметить, что ИК-спектральные характеристики продуктов распада тетразольных солей AzT (тетразолилгидразин, исходные аминотетразолы) мало отличаются от таковых для предполагаемых солей AzT с тетразольными основаниями, поскольку имеют в основном одни и те же химические связи. По содержанию C/H/N они также близки. Таким образом можно предположить, что утверждение о синтезе тетразольных солей [4, 6] является ошибочным.

Полученные соли AzT с азотистыми основаниями сушили на воздухе, затем в вакууме при T=80 °С. По разнице масс определяли количество молекул воды в полученной соли (табл. 1). Для ИК-спектрофотометрии, элементного анализа и ДСК использовали безводные соли. В литературе [4–6] не всегда указывается наличие гидратной воды в молекуле соли, в некоторых случаях оно определено нами впервые, также литературные данные не всегда согласуются с экспериментальными. В табл. 2 приведены расчетные энтальпии образования солей AzT и температуры термодинамически устойчивых продуктов, рассчитанных с помощью программного комплекса REAL [10].

Термический анализ полученных солей проводился методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) на приборе ДСК-500 (изготовитель – СамГТУ) при скорости нагрева 8 °С/мин. Из полученных данных (табл. 2) видно, что соли с наиболее сильными основаниями являются наиболее термически устойчивыми. Более подробно термический распад солей AzT описан в [11–13].

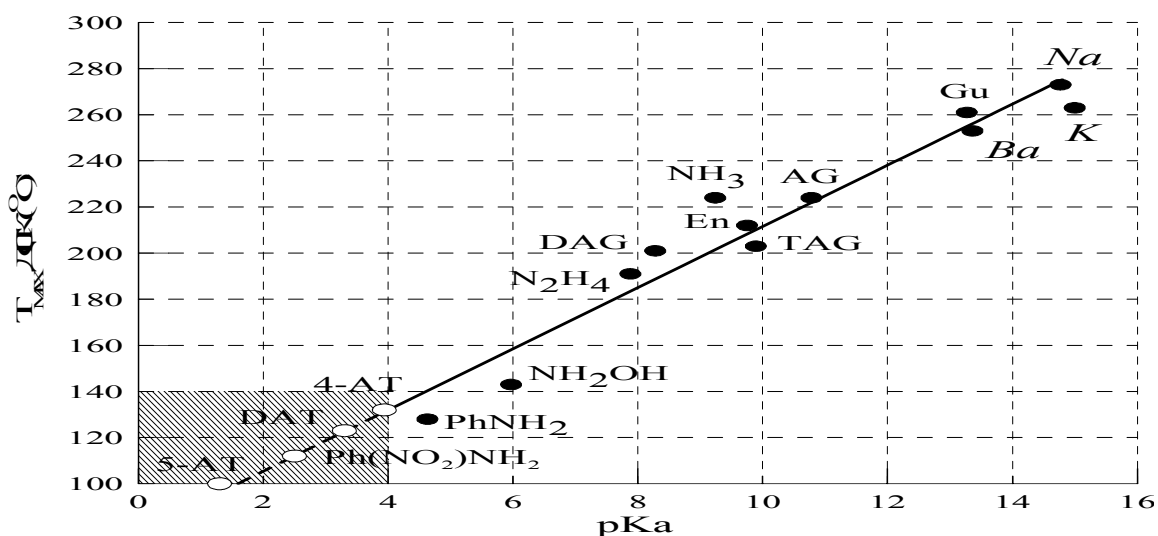


Рис. 2. График зависимости экзотермического максимума ДСК от рKa [BH⁺]

На графике зависимости экзотермического максимума ДСК от рKa [BH⁺] (рис. 2) экспериментальные точки хорошо ложатся на прямую, причем не только для органических, но и для ионных солей AzT с металлами. Следовательно, имеет место та же тенденция, что и в условиях синтеза. Таким образом, по силе основания можно прогнозировать как термическую стабильность, так и возможность существования солей AzT с различными основаниями. Установленная нами зависимость термической стабильности от силы основания еще раз позволяет предположить, что в [4, 6] были исследованы не соли AzT, а продукты их химического распада.

Литература

1. Thiele J. Ueber Azo- und Hydrazoverbindungen des Tetrazols // *Justus Liebs Annalen der Chemie*. – 1898. – Vol. 303. – P. 57–75.
2. Хмельницкий Л. И. Справочник по взрывчатым веществам. – М.: Изд-во Артиллерийской инженерной академии им. Ф. Э. Дзержинского, 1961. – С. 84–85.
3. Sivabalan R., Anniyapan M., Pawar S.J. and oth. Synthesis, characterization and thermolysis studies on triazole and tetrazole based high nitrogen content high energy materials // *J. of Hazardous Materials*. – 2006. – A137. – P. 672–680.
4. Singh R. P., Gao H., Meshri D. T., Shreeve J. M. Nitrogen-rich heterocycles // *Struct. Bond*. – 2007. – Vol. 125. – P. 35–83.
5. Steinhäuser G., Klapotke T. M. Pyrotechnik mit dem «Okosiegel»: eine chemische herausforderung // *Angew. Chem*. – 2008. – Vol. 120. – P. 3376–3394.
6. Tremblau M. Spektres infrarouges de composes riches en azote // *Canadian J. of Chemistry*. – 1965. – Vol. 43. – P. 5–17.
7. Abe M., Ogura T., Miyata Y. and oth. Evaluation of gas generating ability of some tetrazoles and copper (II) oxide mixtures through closed vessel test and theoretical calculation // *Sci. Tech. Energetic Materials*. – 2008. – Vol. 69, № 6. – P. 183–189.
8. Разложение солей азотетразола в кислых средах / А. Г. Маянц [и др.] // *Журн. органич. химии*. – 1991. – Т. 27, вып. 11. – С. 2450–2455.
9. *Химическая энциклопедия*. – М.: Большая Российская Энциклопедия, 1988–1999.
10. Belov G. B. Thermodynamic analysis of combustion products at high temperature and pressure // *Propellants, explosives, pyrotechnics*. – 1998. – Vol. 23. – P. 86–89
11. Левшенкова Л. Е., Левшенко А. И., Синдицкий В. П. Термический распад и горение гуанидиниевой соли 5,5'-азотетразола // *Энергетические конденсированные системы: материалы VI Всерос. конф.* – Черногловка, 2012. – С. 257–260.
12. Levshenkova L. E., Sinditskii V. P., Levshenkov A. I. Study of Thermal Decomposition of Onium 5,5'-Azotetrazole Salts // *Proc.17 Inter. Sem. «New trends in research of energetic materials»*. – Pardubice, Czech Republic. – 2014. – Part 2. – P. 973–978.
13. Левшенкова Л. Е., Синдицкий В. П., Левшенко А. И. Исследование термического распада гуанидиновой и аммониевой солей 5,5'-азотетразола // *Успехи в химии и химической технологи*. – 2013. – Т. XXVII, № 2. – С. 131–136.

References

1. Thiele J. Ueber Azo- und Hydrazoverbindungen des Tetrazols. *Justus Liebs Annalen der Chemie*. 1898. V. 303. Pp. 57–75. (Ger.)
2. Khmel'nitskii L. I. *Spravochnik po vzryvchatym veshchestvam* [Handbook of explosives]. Moscow: F.E. Dzerzhinsky Artillery Engineering Academy Publ., 1961. Pp. 84–85.
3. Sivabalan R., Anniyapan M., Pawar S. J. et al. Synthesis, characterization and thermolysis studies on triazole and tetrazole based high nitrogen content high energy materials. *J. of Hazardous Materials*. 2006. A137. Pp. 672-680.
4. Singh R. P., Gao H., Meshri D. T., Shreeve J. M. Nitrogen-rich heterocycles. *Struct. Bond*. 2007. V. 125. Pp. 35-83.
5. Steinhäuser G., Klapotke T.M. Pyrotechnik mit dem “Okosiegel”: eine chemische herausforderung. *Angew. Chem*. 2008. V. 120. P. 3376-3394. (Ger.)
6. Tremblau M. Spektres infrarouges de composes riches en azote. *Canadian J. of Chemistry*. 1965. V. 43. Pp. 5–17.
7. Abe M., Ogura T., Miyata Y. et al. Evaluation of gas generating ability of some tetrazoles and copper (II) oxide mixtures through closed vessel test and theoretical calculation. *Sci. Tech. Energetic Materials*. 2008. V. 69. No. 6. Pp. 183–189.
8. Mayants A. G., Vladimirov V. N., Razumov N. M., Shlyapochnikov V. A. Razlozhenie solei azotetrazola v kislykh sredakh [Decomposition of azotetrazole salts in acidic media]. *Zhurnal organicheskoi khimii – Russian Journal of Organic Chemistry*. 1991. Bk. 27. V. 11. Pp. 2450–2455.
9. *Khimicheskaya entsiklopediya* [Chemical Encyclopedia]. Moscow: Bol'shaya Rossiiskaya entsiklopediya, 1988–1999.
10. Belov G. B. Thermodynamic analysis of combustion products at high temperature and pressure. *Propellants, explosives, pyrotechnics*. 1998. V. 23. Pp. 86–89
11. Levshenkova L. E., Levshenkov A. I., Sinditskii V. P. Termicheskii raspad i gorenje guanidinievoi soli 5,5'-azotetrazola. [Thermal decomposition and burning of 5,5'-azotetrazole guanidinium salt]. *Energeticheskie kondensirovannye sistemy – Energy condensed systems*. Proc. 6th All-Russia. Conf. Chernogolovka. 2012. Pp. 257–260.
12. Levshenkova L. E., Sinditskii V. P., Levshenkov A. I. Study of Thermal Decomposition of Onium 5,5'-Azotetrazole Salts. Proc.17 Inter. Sem. ‘New trends in research of energetic materials’. Pardubice, Czech Republic. 2014. Part 2. Pp. 973–978.
13. Levshenkova L. E., Sinditskii V. P., Levshenkov A. I. Issledovanie termicheskogo raspada guanidinovoi i ammonievoi solei 5,5'-azotetrazola [Research of guanidine and ammonium salts of 5,5'-azotetrazole thermal decomposition]. *Uspekhi v khimii i khimicheskoi tekhnologii – Advances in chemistry and chemical engineering*. 2013. V. 27. No. 2. Pp. 131–136.

УДК 541.64, 544.233

КРИСТАЛЛИЧНОСТЬ АРОМАТИЧЕСКИХ ПОЛИАМИДИНОВ*

* Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ №14-29-10169_офи_м

© **Холхоев Бато Чингисович**, кандидат химических наук, научный сотрудник лаборатории химии полимеров Байкальского института природопользования СО РАН

Россия, 670047, г. Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6, e-mail: holh_bat@mail.ru

© **Бурдуковский Виталий Федорович**, кандидат химических наук, зав. лабораторией химии полимеров Байкальского института природопользования СО РАН

Россия, 670047, г. Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6, e-mail: burdvit@mail.ru

© **Субанакоев Алексей Карпович**, кандидат химических наук, младший научный сотрудник лаборатории оксидных систем Байкальского института природопользования СО РАН

Россия, 670047, г. Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6, e-mail: subanakov@mail.ru

Методом РФА исследована степень кристалличности ароматических полиамидинов, полученных в расплаве, растворе ионной жидкости и реагенте Итона. Было найдено, что степень кристалличности полиамидинов зависит от способа проведения реакции.

Ключевые слова: ароматические полиамидины, ионные жидкости, реагент Итона, кристалличность.

CRYSTALLINITY OF AROMATIC POLYAMIDINES

Kholkhoev Bato Ch., candidate of chemical sciences, researcher, Laboratory of Polymer Chemistry, Baikal Institute of Nature Management SB RAS

6, Sakhyanovoy, Ulan-Ude, 670047, Russia

Burdukovskii Vitaliy F., candidate of chemical sciences, Head of Laboratory of Polymer Chemistry, Baikal Institute of Nature Management SB RAS

6, Sakhyanovoy, Ulan-Ude, 670047, Russia

Subanakov Aleksey K., candidate of chemical sciences, junior researcher, Laboratory of Oxide Systems, Baikal Institute of Nature Management SB RAS

6, Sakhyanovoy, Ulan-Ude, 670047, Russia

Using XRD the crystallinity of aromatic polyamidines obtained in melt, ionic liquids and Eaton's reagent was investigated. It was found that degree of crystallinity of the polyamidines strongly depends on the way of the reaction.

Keywords: aromatic polyamidines, ionic liquids, Eaton's reagent, crystallinity.

Полиамидины (ПАД) в последнее десятилетие привлекают повышенное внимание вследствие возможности их использования в оптоэлектронике, металлорганическом катализе, медицине и др. [1]. Однако, несмотря на перспективность полимеров, они до сих пор остаются малоизученными соединениями. Так, в одной из крупнейших в мире единой реферативной базе данных Scopus® [2] имеется 77 работ, посвященных ПАД (тогда как, например, для полибензимидазолов – 1575, для полиамидов – 37756), хотя первая публикация, в которой упомянуты эти полимеры, вышла в 1947 г.

По расположению амидиновой группировки в полимерной цепи выделяют две группы ПАД:



При этом, судя по количеству работ, значительно более изученными являются ПАД-I, которые, как показано в работе [3], в зависимости от способа получения имеют различную степень кристалличности (СК), обусловленную образованием межмолекулярных водородных связей между амидиновыми группами. Пленкообразующие ПАД-II впервые были получены нами сравнительно недавно [4–7], поэтому представлялось целесообразным изучить кристалличность полимеров, поскольку СК, как известно, определяет значительную часть свойств полимеров, в т.ч. способность к переработке в изделии [8].

Экспериментальная часть

Все ПАД получены по методикам, приведенным в работах [4–7].

РФА проводили на дифрактометре D8 Advance Bruker AXS ($\text{CuK}\alpha$ -излучение). Образцы полимеров для РФА предварительно сушили в вакууме при 60–70 °С в течение 24 ч, затем тщательно перетирали в ступке. Степень кристалличности (СК) полимеров определяли из отношения площадей пиков кристаллических фаз к общей площади аморфных и кристаллических фаз.

ИК-спектры регистрировали на спектрофотометре «Excalibur FTS 3000NX» (Varian) в диапазоне волновых чисел 4000–400 см^{-1} . Образцы снимали в виде пленки или таблеток с KBr.

Молекулярные массы полимеров определяли с помощью гель-проникающей хроматографии, которую проводили на хроматографе фирмы "Waters", насадка колонок – U-Styragel Linear, рефрактометрический детектор, растворитель – тетрагидрофуран, T = 20 °С, скорость потока 0.5 мл/мин. Система обработки данных "Maxima", калибровка по полистирольным стандартам.

Результаты и их обсуждение

Изучение СК ПАД, полученных в расплаве, в растворе ионной жидкости (1-бутил-3-метилимидазолия гептахлордиалюминат) и в реагенте Итона, осуществляли с помощью метода РФА и пакета программ Diffract plus Bruker AXS.

Результаты, обобщенные в таблице, показывают, что СК ароматических ПАД значительно зависит от способа получения. Так, из всего ряда исследованных ПАД (рис. 1, 2), наибольшей СК обладает полимер, полученный полиприсоединением динитрилов и диаминов в расплаве (ПАД-1) – 76.15 %. Такая высокая СК, очевидно, достигается за счет жесткоцепной природы полимера, обусловленной наличием *para*-фениленовых фрагментов, низкой молекулярной массы и более эффективного образования водородных связей между макромолекулами. При синтезе такого ПАД в ионной жидкости, содержащей подвижные ионы в реакционной среде, происходит, очевидно, сольватация амидинового фрагмента, что делает невозможным образование водородных связей [9, 10] и полимер имеет аморфную структуру. Аналогичная зависимость наблюдалось в случае ПАД-3.

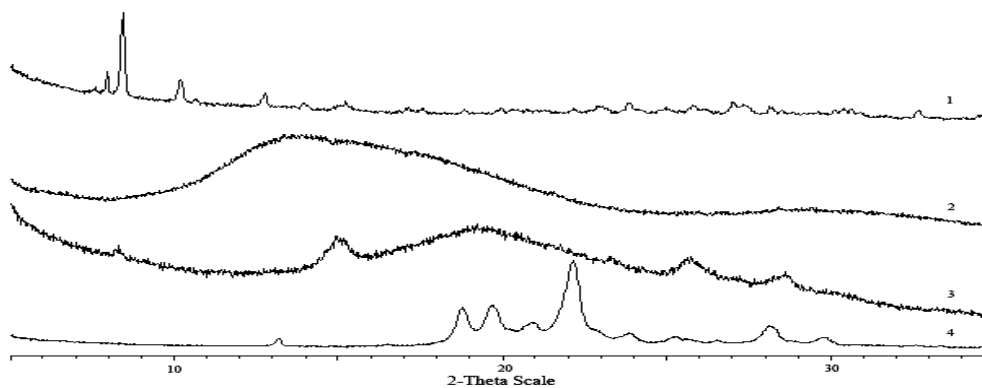


Рис. 1. Рентгенограммы ПАД-1 (1), ПАД-2 (2), ПАД-3 (3), ПАД-4 (4)

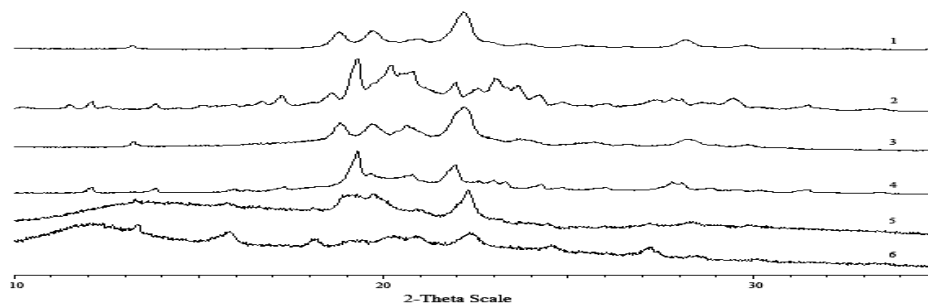


Рис. 2. Рентгенограммы ПАД-4 (1), ПАД-5 (2), ПАД-6 (3), ПАД-7 (4), ПАД-8 (5), ПАД-9 (6)

Интересные закономерности были обнаружены при исследовании СК ПАД, полученных в реагенте Итона. Несмотря на то, что реакция полимерообразования протекала в растворе, все синтезированные ПАД обладали кристалличностью. При этом СК, как видно из таблицы, зависит от жесткости полимерной цепи. Так, ПАД-4, содержащий одну мостиковую группу, обладает наибольшей СК.

Таблица

Свойства полиамидинов

№	ПАД	Способ получения ¹	$M_w \cdot 10^{-3}$ ²	СК, %	d^3 , Å
1		расплав	8	76.15	
2		ИЖ	19	–	5.67, 2.92
3		ИЖ	13	–	
4		РИ	17	36.49	4.22
5		РИ	8	35.66	4.28
6		РИ	15	28.52	4.29
7		РИ	20	20.04	4.32
8		РИ	25	14.07	6.39 4.25 3.01
9		РИ ⁴	25	52.69	6.90 4.18

¹ – ИЖ и РИ – полимер синтезирован в ионной жидкости и в реагенте Итона (соответственно); ² – по данным гель-проникающей хроматографии; ³ – среднее расстояние между полимерными цепями; ⁴ – пленка полимера, синтезированного в реагенте Итона

При введении мостиковой сульфоновой группы (ПАД-6) СК уменьшается и составляет 28.52 %. Далее было установлено, что введение в диаминный фрагмент вместо сульфоновой группы простых эфирных групп (ПАД-7,8) приводит к еще большему снижению СК, при этом введение одной мостиковой группы (ПАД-7) приводит к снижению СК до 20.04 %, двух (ПАД-8) – до 14.07 %. Средние расстояния (d) между макромолекулярными цепями, рассчитанные по величине максимума гало [3], имели близкие значения (4.22–4.32 Å), при этом более высокие СК соответствовали меньшим расстояниям между полимерными цепями.

Известно [11], что введение в полимерную цепь объемных кардовых группировок в некоторых случаях приводит к образованию аморфных полимеров. Однако ПАД, содержащий дифенилфталидную кардовую группировку, обладает достаточно высокой СК, сравнимой с ПАД-4. Причинами столь высокой СК кардового ПАД являются, вероятно, образование межмолекулярных водородных связей с участием более электроноакцепторного атома кислорода карбонильной группы и ориентация ПАД по типу изотактических полимеров.

Растворение ПАД-8 в ДМФА с выдерживанием при 20 °С в течение суток с последующим осаждением водой приводит к получению полностью аморфного полимера. Однако пленка этого полимера, полученная из 10 %-ного раствора в ДМФА, обладает кристалличностью, превосходящей СК исходного полимера более чем в 3.5 раза. На рентгенограмме исходного ПАД-8 наблюдается три области

гало, что соответствует значениям d 6.39, 4.25 и 3.01 Å. Тогда как на дифрактограмме пленки присутствует только две области гало, соответствующие величинам d 6.90 и 4.18 Å. Очевидно, при медленном испарении ДМФА происходит взаимная ориентация макромолекул дальнего порядка, при этом наблюдается изменение расстояния между полимерными цепями.

Образование межмолекулярных водородных связей в случаях кристаллических ПАД наглядно иллюстрируется значительным уширением полос колебания NH-групп ($3500\text{--}2500\text{ см}^{-1}$) в ИК-области в сравнении с аморфными полимерами.

Таким образом, в работе показано, что ароматические ПАД в зависимости от строения элементарного звена и способа получения обладают различной степенью кристалличности, которая связана с возникающим упорядочением системы за счет образования водородных связей между амидиновыми группами.

Литература

1. Wang Z. T., Zhang Y. S., Zhao Y. X., Zhu G. M. Recent progress of polyamidine // *Polym. Mater. Sci. Eng.* – 2007. – Vol. 23. – P. 6–9.
2. <http://www.scopus.com/home.url>
3. Böhme F., Klinger C., Komber H., Haussler L., Jehnichen D. Synthesis and properties of polyamidines // *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* – 1998. – Vol. 36. – P. 929–938.
4. Холхоев Б. Ч., Бурдуковский В. Ф., Могнонов Д. М. Синтез ароматических полиамидинов в реагенте Итона // *Высокомолек. соед. Б.* – 2013. – Т. 55, № 12. – С. 1506–1509.
5. Kholkhoev B. Ch., Burdukovskii V. F., Mogonov D. M. Preparation of aromatic polyamidines and their transformation in polybenzimidazoles // *EXPRESS Polymer Letters.* – 2014. – Vol. 8, № 9. – С. 635–646.
6. Холхоев Б. Ч., Бурдуковский В. Ф., Могнонов Д. М. Синтез полиамидинов на основе 1,4-дицианобензола и 4,4'-диаминодифенилоксида в ионных жидкостях // *Изв. РАН. Серия хим.* – 2010. – Т. 59, № 11. – С. 2104–2105.
7. Холхоев Б. Ч., Бурдуковский В. Ф., Могнонов Д. М. Полиамидины на основе динитрилов и диаминов // *Журн. приклад. химии.* – 2011. – Т. 84, № 3. – С. 519–520.
8. Аверко-Антонович И. Ю., Бикмуллин Р. Т. Методы исследования структуры и свойств полимеров. – Казань: Изд-во КГТУ, 2002. – С. 360–364.
9. Wang B., Tang Y., Wen Zh., Wang H. Dissolution and regeneration of polybenzimidazoles using ionic liquids // *Eur. Polym. J.* – 2009. – Vol. 45. – P. 2962–2965.
10. Ионные жидкости и их использование для растворения природных полимеров / Н. П. Новоселов [и др.] // *Журн. общей химии.* – 2007. – Т. 77, № 8. – С. 1317–1327.
11. Виноградова С. В., Васнев В. А., Выгодский Я. С. Кардовые полигетероарилены. Синтез, свойства и своеобразие // *Успехи химии.* – 1996. – Т. 65. – С. 266–295.

References

1. Wang Z. T., Zhang Y. S., Zhao Y. X., Zhu G. M. Recent progress of polyamidine. *Polym. Mater. Sci. Eng.* 2007. V. 23. Pp. 6–9.
2. <http://www.scopus.com/home.url>
3. Böhme F., Klinger C., Komber H., Haussler L., Jehnichen D. Synthesis and properties of polyamidines. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* 1998. V. 36. Pp. 929–938.
4. Kholkhoev B. Ch., Burdukovskii V. F., Mogonov D. M. Sintez aromaticheskikh poliamidinov v reagente Itona [Synthesis of aromatic polyamidines in Eaton's reagent]. *Vysokomolekulyarnye soedineniya. Seriya B – Polymer Science. Series B.* 2013. V. 55. No. 12. Pp. 1506–1509.
5. Kholkhoev B. Ch., Burdukovskii V. F., Mogonov D. M. Preparation of aromatic polyamidines and their transformation in polybenzimidazoles. *EXPRESS Polymer Letters.* 2014. V. 8. No. 9. Pp. 635–646.
6. Kholkhoev B. Ch., Burdukovskii V. F., Mogonov D. M. Sintez poliamidinov na osnove 1,4-ditsianobenzola i 4,4'-diaminodifeniloksida v ionnykh zhidkostyakh [Synthesis of polyamidines based on 1,4-dicyanobenzol and 4,4'-diaminobiphenyloxide in ionic liquids]. *Izvestiya RAN. Seriya khimiya – Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Chemistry.* 2010. V. 59. No. 11. Pp. 2104–2105.
7. Kholkhoev B. Ch., Burdukovskii V. F., Mogonov D. M. Poliamidiny na osnove dinitrilov i diaminov [Polyamidines based on dinitriles and diamines]. *Zhurnal prikladnoi khimii – Russian Journal of Applied Chemistry.* 2011. V. 84. No. 3. Pp. 519–520.
8. Averk-Antonovich I. Yu., Bikmullin R. T. *Metody issledovaniya struktury i svoistv polimerov* [Methods for studying the structure and properties of polymers]. Kazan: Kazan State Technical University Publ., 2002. Pp. 360–364.
9. Wang B., Tang Y., Wen Zh., Wang H. Dissolution and regeneration of polybenzimidazoles using ionic liquids. *Eur. Polym. J.* 2009. V. 45. Pp. 2962–2965.
10. Novoselov N. P., Sashina E. S., Kuz'mina O. G., Troshenkova S. V. Ionnye zhidkosti i ikh ispol'zovanie dlya rastvoreniya prirodnykh polimerov [Ionic liquids and their use for natural polymers dissolution]. *Zhurnal obshchei khimii – Russian Journal of General Chemistry.* 2007. V. 77. No. 8. Pp. 1317–1327.
11. Vinogradova S. V., Vasnev V. A., Vygodskii Ya. S. Kardovye poligeteroarileny. Sintez, svoistva i svoeobrazie [Carded polyheteroarylenes. Synthesis, properties and characteristics]. *Uspekhi khimii – Russian Chemical Reviews.* 1996. V. 65. Pp. 266–295.

УДК 544.4

USE OF NATURAL ZEOLITE FOR AMMONIUM ION REMOVAL FROM AQUEOUS SOLUTION

© **Munkhjargal Dashnyam**, Doctor of Biological Sciences, Lecturer, Defency University of Mongolia, Department of Chemistry and Disaster Prevention

University Street 1, Ulaanbaatar, 14201, Mongolia, e-mail: munkhjargal26@yahoo.com

© **Oyuntsetseg Janchiv**, Doctor of Chemical Sciences, senior researcher, Mongolia, Institute of Chemistry and Chemical Technology MAS

51, Peace Ave., Ulaanbaatar, Mongolia, e-mail: oyuntsetsegj@yahoo.com

© **Ulambayar Rinchinnorov**, researcher, Institute of Chemistry and Chemical Technology MAS

51, Peace Ave., Ulaanbaatar, Mongolia, e-mail: ulamaau@yahoo.com

© **Ganbaatar Jamsranjav**, Doctor of Biological Sciences, senior researcher, Institute of Chemistry and Chemical Technology MAS, Mongolia, Ulaanbaatar Peace Ave., 51, e-mail: ganbaatar_jamsranjav@yahoo.com

This study assesses the potential of natural Mongolian clinoptilolite for ammonium ion removal from aqueous solution. The effect of relevant parameters, such as pH, adsorbent dosage, contact time and initial ammonium concentration was examined, respectively. The results show that pH contributes to ammonium removal efficiency as it can influence both the character of the exchanging ions and clinoptilolite itself, ammonium removal by clinoptilolite occurs rapidly within the first 15 minutes of contact time, the ammonium removal capacity of clinoptilolite increases with the increase of the initial ammonium concentration. Langmuir and Freundlich models were applied to describe the equilibrium isotherms of ammonium uptake. Freundlich model correlates very well with the experimental data. Based on the results, it can be concluded that natural zeolite is suitable for the removal of NH_4^+ ions in sewage.

Keywords: clinoptilolite, natural zeolite, ammonium ion, aqueous solution, Langmuir and Freundlich models, adsorbent.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПРИРОДНОГО ЦЕОЛИТА ДЛЯ УДАЛЕНИЯ ИОНОВ АММОНИЯ ИЗ ВОДНОГО РАСТВОРА

Мунхжаргал Дашиням, доктор технических наук, преподаватель Университета Монголии, факультет химии и предотвращение стихийных бедствий

Монголия, 1420, Улан-Батор, ул. Университетская, 1, e-mail: munkhjargal26@yahoo.com

Оюунцэцэг Жанчив, доктор химических наук, Институт химии и химической технологии Монгольской академии наук

Монголия, Улан-Батор, просп. Мира, 51, e-mail: oyuntsetsegj@yahoo.com

Уламбаяр Ринчинноров, научный сотрудник, Институт химии и химической технологии Монгольской академии наук

Монголия, Улан-Батор, просп. Мира, 51, e-mail: ulamaau@yahoo.com

Ганбаттор Жамсанжив, доктор биологических наук, Институт химии и химической технологии Монгольской академии наук

Монголия, Улан-Батор, просп. Мира, 51, e-mail: ganbaatar_jamsranjav@yahoo.com

Проведено исследование, позволяющее оценить потенциал природных монгольских клиноптилолитов для удаления иона аммония из водного раствора. Изучены влияние pH, дозировка адсорбента, время контакта и начальная концентрация аммония. Из результатов видно, что pH оказывает влияние на эффективность удаления аммония и на характер обмена ионов в клиноптилолите. Удаление аммония из клиноптилолита происходит быстро, в течение первых 15 мин. Время контакта для удаления аммония из емкости клиноптилолита увеличивается с ростом начальной концентрации аммония. Для описания равновесной изотермы использованы модели Ленгмюра и Фрейндлиха. Модель Фрейндлиха очень хорошо согласуется с экспериментальными данными. Результаты показывают, что природный цеолит можно использовать для удаления NH_4^+ -ионов в сточных водах.

Ключевые слова: клиноптилолиты, природный цеолит, аммоний, модели Ленгмюра и Фрейндлиха, адсорбента.

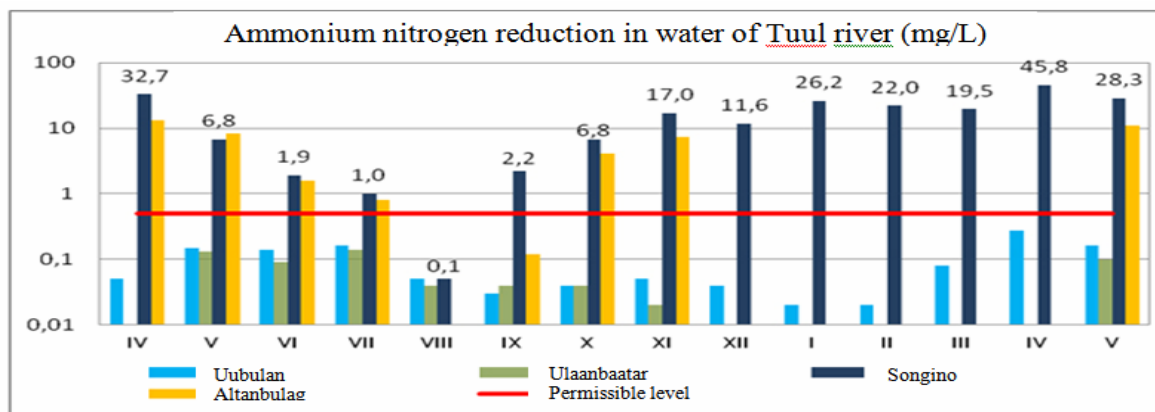
Ammonia nitrogen contributes to accelerated eutrophication of lakes and rivers, dissolved oxygen depletion and fish toxicity in receiving water. The most widely used traditional processes of ammonia removal are air stripping, ion exchange and biological nitrification-denitrification.

The efficiency of the process of air stripping, and biological nitrification-denitrification is significantly impaired by the low temperature in winter. Ion exchange, therefore, is more competitive because of little influence of the low winter temperature in Mongolia and particularly its relative simplicity of application and operation.

Clinoptilolite, one of natural zeolites, has been found very effective in removing ammonia from water by means of its excellent ion exchange capacity since the seventies of the last century. Natural zeolite is porous material with high cation exchange capacity (CEC), cation selectivity, higher void volume and great affinity for NH_4^+ [1].

General formula of zeolite is: $(\text{M}_x^+, \text{M}_y^{2+})(\text{Al}_{(x+2y)}\text{Si}_{n-(x+2y)}\text{O}_{2n})\cdot m\text{H}_2\text{O}$, where M^+ and M^{2+} are monovalent and divalent cations such as Na^+ , K^+ and Ca^{2+} , Mg^{2+} , Ba^{2+} respectively. They are called the exchangeable cations. Al^{3+} and Si^{4+} are known as the structural cations, and they make up the framework of the structure with O [1]. In several studies, the authors have also reported the use of natural zeolite as a sorbent for trace metals, N compounds and cations [2–6].

The main objectives of this study were to investigate the effect of pH, dosage of adsorbent and shaking time on ion exchange of NH_4^+ by the natural Mongolian (Urgun) zeolite from aqueous solution and to determine the equilibrium isotherms.



In our country, an excess of the permissible level of wastewater treatment plant effluent of ammonium is controlled during most of the year by the Environment and Metrology laboratory which data are presented in the article [10]. Therefore, it is necessary to reduce ammonium contents.

Materials and methods

Clinoptilolite used as ion exchanger in the experiments was obtained in the province of Dornogovi, Mongolia. The chemical composition of clinoptilolite used in the study is shown in Table 1.

Table 1

Chemical composition of clinoptilolite

Component	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	LOI
(%)	65.78	0.36	13.7	2.25	1.44	0.96	2.99	2.68	0.09	9.64

Natural zeolite samples were crushed in a mortar and sieved using 100 μm sieves. The crushed samples were dried in an oven at 105°C for 6 hours before being used in the experiments. Preliminary experiments were conducted to optimize general pattern of NH_4^+ ion removal from aqueous solution; pH of solution, dosage of adsorbent and shaking time. The ion exchange of NH_4^+ ion for zeolite was carried out by the batch method. The batch experiments were conducted with 0.5 g of adsorbent in 50 ml of solution in the range of

1-30 mg/l of initial NH₄⁺ concentrations. Analytical grades of ammonium chloride salt (NH₄Cl) and deionised water were used to prepare stock NH₄⁺ solutions. The stock solutions were diluted to prepare working solutions. The conical flasks containing sorbate and sorbent were placed in a shaker and shaken at room temperature. After equilibrium time, samples were filtered through whatman 42 filter paper. The equilibrium concentrations of ammonium were determined analyzing samples after filtration in the laboratory by the colorimetric method using Nessler solution. The removal efficiency (%) and the amounts of exchanged NH₄⁺ ion (Q_e) by zeolite were computed using eqs. (1) and (2), respectively:

$$R(\%) = \frac{(C_0 - C_e) \cdot 100}{C_0} \tag{1}$$

$$Q_e = \frac{(C_0 - C_e) \cdot V_l}{m} \tag{2}$$

where Q_e is the amount of exchanged ammonium ions (mg/g), C₀ and C_e are the initial and equilibrium concentrations of ammonium in solution (mg/L), respectively. V is the solution volume (L) and m is the adsorbent weight (g).

Results and discussion

Effect of exchangeable cations

For the purpose of increase in the cation – exchange capacity of natural zeolite was activated by solutions 0.1N HCl and 0.1N NaCl. Two replicates of 10 g of natural zeolites were shaken with 200 ml of 0.1N HCl and NaCl salt for 7 h. The exchanged forms were washed with distilled water and dried in an electric oven at 105°C for 2-3 h before being used for adsorption purpose.

The adsorbed amounts were determined using eqs. 1: 0.25 mg/g, 0.48 mg/g and 0.63 mg/g – natural zeolite, zeolite that formed its exchangeable cations to Na, and zeolite that formed its exchangeable cations to H, respectively (fig. 1).

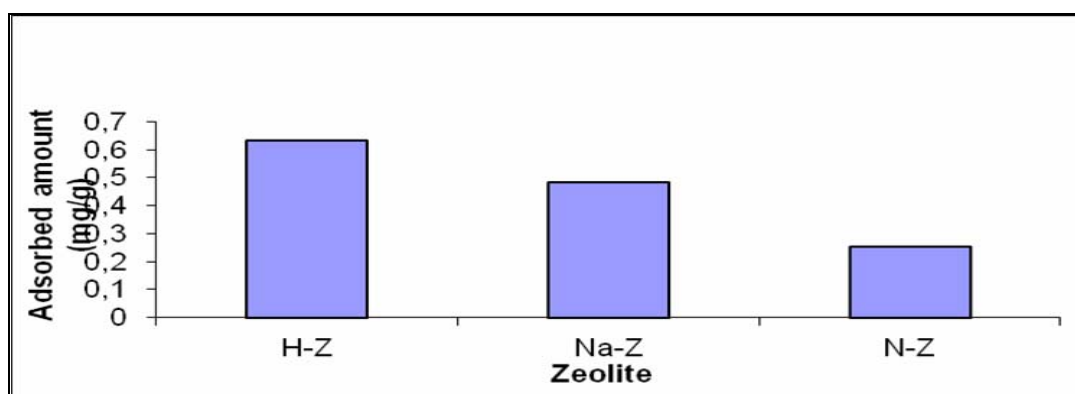


Fig. 1. The effect of exchangeable cation (N-Z – natural zeolite, Na-Z – Na form zeolite, H-Z – H form zeolite, NH₄⁺ ion concentration – 10 mg/L, adsorbent dosage – 0,5 g; shaking time – 180 min, temperature – 20 °C)

It can be seen that the adsorption capacity of zeolite increased when the exchangeable ions of zeolite were replaced with the same type of ions.

Effect of pH

The removal of NH₄⁺ ion from aqueous solution using natural zeolite was studied at pH values 2–10 and the data obtained were given in fig. 2.

The removal efficiency of NH₄⁺ ions by zeolite increased with the increase of zeolite amount, and plateau occurred at 1.0 g of adsorbent. Fig. 3 also indicated that NH₄⁺ ion removal was negligible at higher than 1.0 g amounts of adsorbent. This may be attributed to the formation of aggregates at higher solid/liquid ratio or precipitation of particles.

Equilibrium studies

Effect of initial ammonium

Ammonium exchange by natural clinoptilolite was studied at different initial NH₄⁺ concentrations in the range of 5-30 mg/L. As shown in fig. 3, ammonium exchange capacity increased with the increase of initial

NH_4^+ concentration that is the result of driving force increase. The rate of sorption to the surface should be proportional to the driving force, time and area. The driving force is the solution concentration and the area is the amount of bare surface [8]. For lower initial concentration of NH_4^+ , equilibrium time was lower than higher concentration because of the increased competition for the active sites with increasing in NH_4^+ concentration. This is consistent with the ion exchange surface becoming increasingly saturated with ammonium ion.

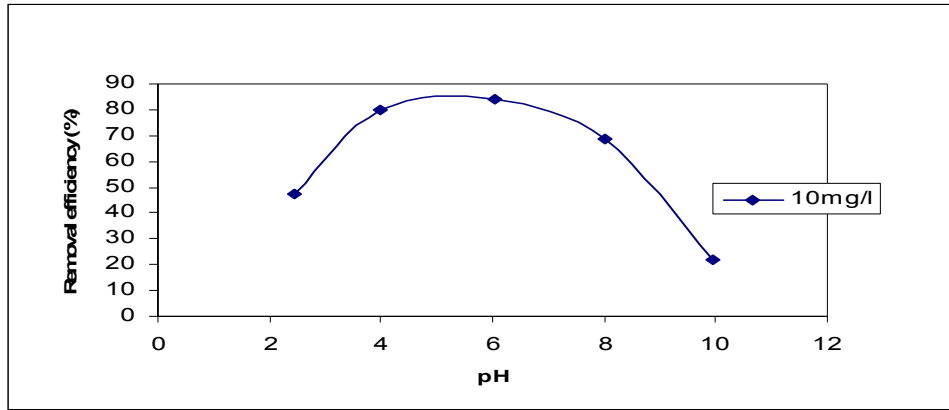


Fig. 2. The effect of pH on NH_4^+ ion removal using natural zeolite (NH_4^+ ion concentration – 10 mg/L, adsorbent dosage – 0.5 g, shaking time – 180 min, temperature – 20°C)

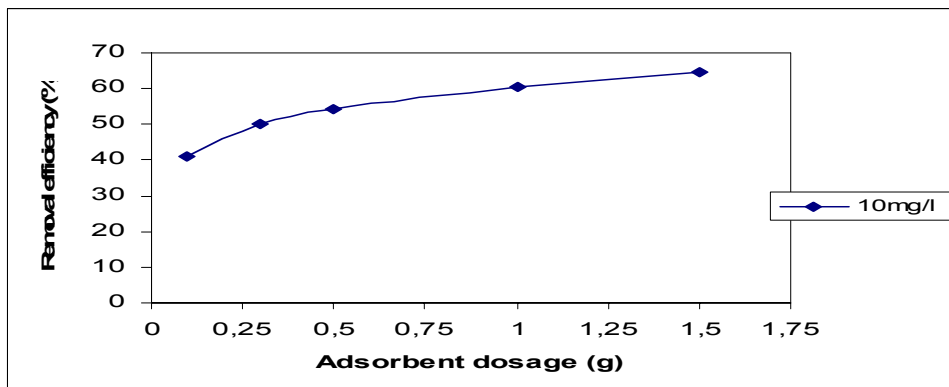


Fig. 3. The effect of adsorbent dosage on NH_4^+ ion removal using natural zeolite (NH_4^+ ion concentration – 10 mg/L, shaking time – 180 min, temperature – 20°C)

Effect of contact time

Fig. 4 shows that ammonium ion removal by clinoptilolite is high in the initial 15 min, but thereafter the rate significantly levels off and eventually approaches zero when equilibrium is attained. These changes in the rate of ammonium removal might occur due to the fact that initially all adsorbent sites were vacant and the solute concentration gradient was high. Afterwards ammonium uptake rate by clinoptilolite decreased significantly, due to the decrease in adsorption sites. A decreasing removal rate, particularly at the end of the experiment, indicates a possible monolayer of ammonium ions on the outer surface and pores of the clinoptilolite and pore diffusion onto the inner surface of clinoptilolite particles through the film due to continuous shaking maintained during the experiment.

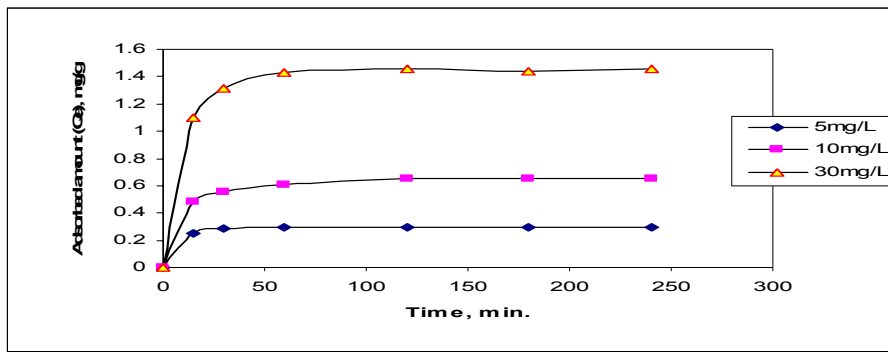


Fig. 4. The effect of contact time on NH_4^+ ion removal using natural zeolite (NH_4^+ ion concentrations – 5 mg/L, 10 mg/L and 30 mg/L, adsorbent dosage – 0.5 g, pH – 6; temperature – 20°C)

Adsorption isotherm

Two important physico-chemical aspects to evaluate adsorption process as a unit operation are the equilibria of the adsorption and the kinetics. Equilibrium studies give the capacity of the adsorbent [9]. The equilibrium relationships between adsorbent and adsorbate are described by adsorption isotherms, usually the ratio between the quantities of the adsorbed and the remained ones in the solution at a fixed temperature at equilibrium. There are two types of adsorption isotherms: Langmuir adsorption isotherms and Freundlich ones.

Langmuir isotherm

Irving Langmuir, an American chemist who was awarded the Nobel Prize for Chemistry in 1932 for “his discoveries and researches in the realm of surface chemistry”, developed a relationship between the amount of gas adsorbed on the surface and its pressure. Such equations are now referred to as Langmuir adsorption isotherms, a theoretical adsorption isotherm in the ideal case. The Langmuir adsorption isotherm is often used for the solute adsorption from liquid solution. The Langmuir adsorption isotherm is perhaps the best known one to describe adsorption and is often expressed as: [10]

$$Q = Q_{\max} \cdot \frac{K \cdot C}{1 + KC} = Q_{\max} \cdot \frac{C}{\frac{1}{K} + C} = Q_{\max} \cdot \frac{C}{a + C} \tag{3}$$

Q_{\max} – maximum adsorption capacity (mg/g); K – an adsorption constant (L/g) and $a=1/K$; C – metal initial concentration

Then, by raising both members of the previous equation at -1 it is possible to obtain the following expression:

$$\frac{1}{Q} = \frac{a + C}{Q_{\max} \cdot C} = \left(\frac{a}{Q_{\max}} \right) \cdot \frac{1}{C} + \frac{1}{Q_{\max}} \tag{4}$$

Considering the axes $y=1/Q$ and $x=1/C$, it is possible to have a linear function of the type $y=dx+b$, where $d=a/Q_{\max}$ and $b=1/Q_{\max}$. Then $1/Q_{\max}$ is equal to the intercept of this straight line on the vertical axis, while a/Q_{\max} is the slope of the straight-line equation. The correlation coefficient (R^2) and b and d values have been obtained from the linear equation. By this procedure Q_{\max} and a have been derived for each tracer in each soil.

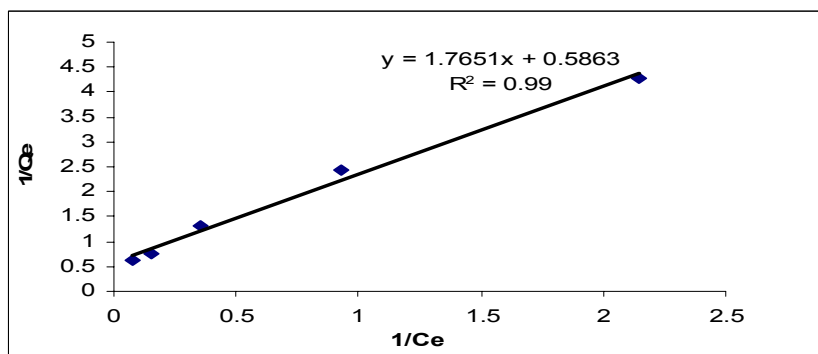


Fig. 5. Langmuir adsorption isotherms of ammonium ion on zeolite

Freundlich isotherm

Herbert Max Finley Freundlich, a German physical chemist, presented an empirical adsorption isotherm for non-ideal systems in 1906. The Freundlich isotherm is the earliest known relationship describing the adsorption equation and is often expressed as: [10]

A plot of $\ln C_e$ against $\ln Q_e$ yielding a straight line indicates the confirmation of the Freundlich isotherm for adsorption. The constants can be determined from the slope and the intercept.

$$Q_e = K_f \cdot C_e^{1/n} \quad (5),$$

where: Q_e – is the adsorption density (mg of adsorbate per g of adsorbent), C_e – is the concentration of adsorbate in solution (mg/l), K_f – and n are the empirical constants dependent on several environmental factors and n is greater than one. This equation is conveniently used in the linear form by taking the logarithmic of both sides as:

$$\log(Q_e) = \log(K_f) + 1/n \log(C_e) \quad (6)$$

The isotherms are compared based on the parameter values with experimental data 303 K as shown in fig. 7. Freundlich isotherm shows better fit than Langmuir isotherm.

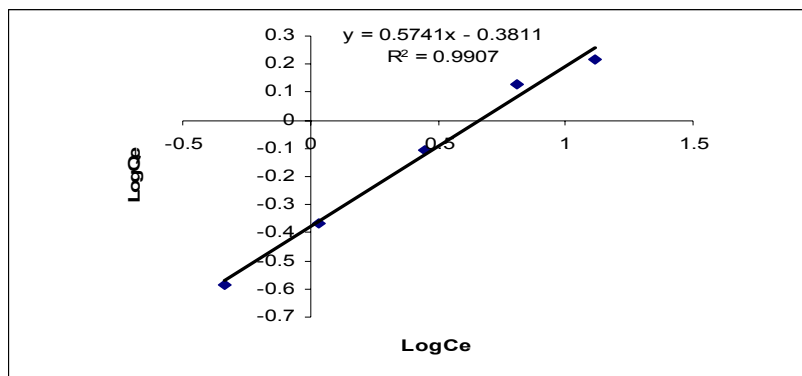


Fig. 6. Linear Freundlich isotherm of ammonium ion sorption on zeolite

Table

Adsorption isotherm of zeolite

T (K)	Langmuir constant			Freundlich constant		
	Q_{max} (mg/g)	K (l/mg)	R^2	K_f (mg/g)	n	R^2
303	1.64	0.345	0.99	0.4158	1.74	0.9907

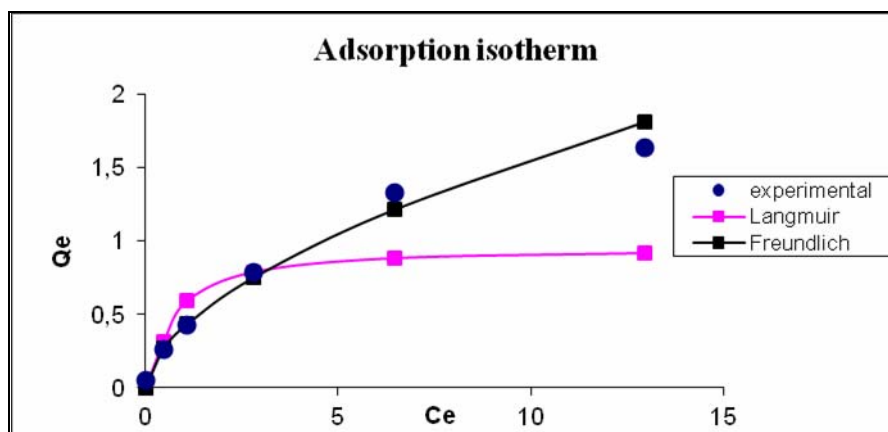


Fig. 7. Adsorption isotherms at pH 6.0 and T=303 K

Conclusion

The experimental parameters such as solution pH, contact time, and adsorbent dosage influence NH_4^+ ion removal from aqueous system by zeolite. Freundlich model yields a much better ($R^2=0.9907$) fit than that of the Langmuir model ($R^2=0.99$).

Based on the results, it can be concluded that the natural Mongolian (Urgun) zeolite is suitable for NH_4^+ ion removal from aqueous solution. Moreover, zeolite can be recommended for wastewater treatments and agricultural purposes in terms of sustainability of environmental quality.

References

1. Dixon J. B., Weed S. B. *Mineral soil Environment*. SSSSA Pub.Inc., Madison, WI. 1989. P. 585–610.
2. He Z. L., Calvert D. V., Alva A. K. Clinoptilolite zeolite and cellulose amendment to reduce ammonia volatilization in a calcareous sandy soil. *Plant Soil*. 2002. V. 247. Pp. 253–260.
3. Amon M., Dobeis M., Sneath R. W. et al. A farm-scale study on of the clinoptilolite zeolite and deodorants for reducing odor and ammonia emission from broiler houses. *Bioresour. Technol.* 1997. Vol. 61. P. 229–267.
4. Chlopecka A., Adriano D. C. Influence of zeolite, apatite and Fe-oxide on Cd and P, uptake by crops. *Sci. Total Environ.* 1997. Vol. 207. P. 195–206.
5. Perrin T. S., Boettinger J. L., Drost D. T., Noron J. M. Decreasing nitrogen leaching from study soil with ammonium loaded clinoptilolite. *J. Environ. Qual.* 1986. Vol. 27. Pp. 656–663.
6. *US-EPA, Optimisation of ammonia removal by ion exchange using clinoptilolite*. EPA report, Project-17080. 1971.
7. Maranon E., Ulmanu M., Fernander Y., Anger I. Removal of ammonium ion from aqueous solution with volcanic tuff. *J. Hazard. Mater.* 2006 (in press)
8. Ho Y. S., Chiang T. H., Hsueh Y. M. Removal of basic dye from aqueous solution using tree fern as a biosorbent. *Process Biochem.* 2005. V. 40. Pp. 119–124.
9. Haggerty G. M., Bowman R. S. Sorption of chromate and other inorganic anions by organo zeolites. *Environ. Sci. Technol.* 1994. Vol. 28. P. 452–458.
10. Casey T. J. *Unit Treatment Processes in Water and Wastewater Engineering*. England, John Wiley and Sons Ltd, 1997. Pp. 113–114.

УДК 549.022 (579.22)

ЭЛЕМЕНТНЫЙ СОСТАВ МИКРОБНЫХ МАТОВ ГИДРОТЕРМ БАЙКАЛЬСКОГО РЕГИОНА*

* Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ № 15-04-01275, № 15-04-04335, МОН РФ № 1990

© **Будагаева Валентина Григорьевна**, аспирант лаборатории микробиологии Института общей и экспериментальной биологии СО РАН

Россия, 670047, г. Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6, e-mail: valmpa@mail.ru

© **Устинова Олеся Валерьевна**, аспирант Бурятского государственного университета

Россия, 670000, г. Улан-Удэ, ул. Смолина, 24а, e-mail: sharga88@mail.ru

© **Бархутова Дарима Дондоковна**, кандидат биологических наук, старший научный сотрудник Института общей и экспериментальной биологии СО РАН

Россия, 670047, г. Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6

Изучено содержание элементов (С, Н, N) в микробных матах гидротерм Байкальского региона. Наибольшее содержание углерода ($C_{\text{общ}}$) выявлено в мате источников Гарга, Алла, Сеюя, Умхэй и Уро, наименьшее – в гидротермах Горячинск и Цэнхэр. В микробном мате источников Алла и Гарга происходило осаждение кальцита, тогда как в источниках Уро и Сеюя – формирование силикатных минералов.

Ключевые слова: элементный состав, карбонаты, микробные маты, кальцит, гидротермы, осаждение.

THE ELEMENTAL COMPOSITION OF THE MICROBIAL MATS OF THE BAIKAL REGION HOT SPRINGS

Budagaeva Valentina G., postgraduate, Microbiology Laboratory, Institute of General and Experimental Biology SB RAS

6, Sakhyanovoy, Ulan-Ude, 670047, Russia

Ustinova Olesya V., postgraduate, Buryat State University

6, Sakhyanovoy, Ulan-Ude, 670047, Russia

Barkhutova Darima D., candidate of biological sciences, senior research, Institute of General and Experimental Biology SB RAS

6, Sakhyanovoy, Ulan-Ude, 670047, Russia

The content of elements (C, H, N) in microbial mats of the Baikal region hydrotherms was studied. The highest content of carbon (C_{total}) was found in the mat of Garga, Alla, Seya, Umhey and Uro springs, the smallest one in Goryachinsk and Tsenkher hydrotherms. Calcite sediment was formed in the microbial mat of springs Alla and Garga, and silicate minerals were formed in Uro and Seya.

Keywords: elemental composition, carbonates, microbial mats, calcite, hydrotherms, sediment.

Байкальский регион отличается богатым разнообразием минеральных источников [1]. Высокая температура и поступление с термальными водами биогенных элементов благоприятствуют формированию микробных матов. Мат является высокоинтегрированной сбалансированной экосистемой со сложно организованной трофической структурой. Продуцентами и эдификаторами микробных матов являются цианобактерии, которые участвуют в процессах синтеза органических веществ и образовании биогенных минералов. Цианобактерии были одними из первых организмов, способных к биоминерализации – процессу, посредством которого живые организмы способствуют образованию минералов. Кроме собственно аккумуляции отдельных элементов и биогенного осаждения минералов микроорганизмы создают благоприятные условия для образования таких минералов, как карбонаты, сульфаты, фосфаты, силикаты. Микробное сообщество гидротерм играет важную роль в образовании карбонатных пород, в частности травертина. Наибольший вклад в осаждение карбоната кальция вносят цианобактерии, удаляющие неорганический углерод из раствора и нарушающие карбонатное равновесие [2].

Целью работы было определение и сравнение CHN-элементного состава микробных матов гидротерм Прибайкалья.

Объекты и методы исследования – термальные источники Алла, Гарга, Сеюя, Уро, Горячинск, Умхэй. Пробы микробных матов были отобраны в 2011–2013 гг., высушены в лабораторных условиях. Высушенный образец тщательно перетирали в агатовых ступках. Определение элементного состава проводили на CHNS/O-элементном анализаторе 2400 Perkin Elmer (США), изучение минералов в составе микробного мата проводили с помощью сканирующего электронного микроскопа Hitachi TM 1000 с детектором TM 1000 EDS (Япония).

Результаты и обсуждение

На территории Байкальской рифтовой зоны широко распространены термальные воды малой минерализации (< 0,5–1,0 г/дм³). Все источники относятся к щелочным, значения рН варьировали от 8,3 до 9,8, состав вод – гидрокарбонатно-натриевый, сульфатно-натриевый с довольно высоким содержанием кремния (до 100 мг/дм³).

С помощью термогравиметрического анализа впервые было определено содержание общего углерода, водорода и азота в микробном мате (табл.). Наибольшее содержание углерода (С_{общ}) выявлено в мате источников Гарга, Алла, Сеюя, Умхэй и Уро.

Большая часть углерода приходится на органическую часть, которая представлена углеводами, что связано с накоплением их в составе клеточных стенок, слизистых чехлов цианобактерий и экзополимеров, структуроформирующих компонентов матов [3]. Ранее было показано, что исследованные микробные маты характеризовались высоким содержанием золы, что, по-видимому, обусловлено двумя компонентами: силикатами, способными осаждаться на поверхности цианобактериальных матов, содержание золы в которых может достигать 50–70 %, а также карбонатами, которые могут осаждаться цианобактериями в виде солей кальция [4].

Показано, что содержание кальция в микробных сообществах Баргузинской долины напрямую зависит от образования кальцита, формирование которого в микробном мате происходит в том случае, когда в среде содержание кальция превышает 10 мг/дм³ [4]. Воды Горячинского, Умхейского, Уринского и Сеюйского источников содержат не более 8 мг/л кальция, а Гаргинского Аллинского – 23 и 31 мг/дм³ соответственно (табл. 1).

Таблица 1

Физико-химический состав микробных матов

Проба, станция	Т °С	рН	CO ₃ ^{2-*} , мг/дм ³	HCO ₃ ^{*-} , мг/дм ³	Ca ^{2+*} , мг/дм ³	Содержание элементов*, %		
						С	Н	N
Гарга 13–2	43	8,3	83,0	90	23	25,85	3,08	0,79
Уро 12–4	31,0	9,1	25,2	45,1	6,01	22,69	3,46	2,87
Цэнхэр 04–7	83	9,8	0	110,8	7,7	6,19	0,74	0,59
Алла 12–6	40,5	9,4	0	106	31	14,06	1,08	0,95
Умхэй 12–2	48	9,6	0	130,5	8,0	15,75	1,85	2,07
Сеюя 11–1	52	9,5	24,0	97,6	1,7	36,18	5,14	2,87
Горячинск–12–1	51	8,8	54	48,8	0,71	7,04	0,52	0,63

* – использование различных методов при определении химического состава может приводить к ошибке при суммировании, доходящей до 10 %. Тем не менее это позволяет сравнивать источники по каждому отдельному параметру между собой.

С помощью сканирующей электронной микроскопии с рентгеноспектральным детектором было показано, что в микробном мате источников Алла и Гарга происходило осаждение кальцита (рис. 1). Тогда как в источниках Уро и Сеюя формировались силикатные минералы (рис. 2), такие как кварц, анортит и альбит (по данным РФА) [5]. В гидротермах Умхэй и Горячинск из-за низкого содержания Ca²⁺ образование кальцита не происходило. Относительно высокое содержание С_{общ} (36 %) источника Сеюя, по-видимому, обусловлено в большей степени углеродом органического происхождения, так как содержание азота в нем составляет почти 3 %, что в 3,5 раза выше, чем в остальных источниках. Напротив, содержание азота было наименьшим в тех источниках, где С_{общ} было высоким, за счет, вероятно, образующихся карбонатных и силикатных минералов.

Полученные результаты показывают, что относительно высокое содержание $C_{\text{общ}}$ и малые количества N (0,6–1 %) выявлены в источниках Гарга и Алла, где происходило отложение карбоната кальция. В гидротермах Сеюя, Уро и Умхэй содержание азота составляло почти 3 %. Значительные количества $C_{\text{общ}}$ (15–36 %), по-видимому, обусловлены в большей степени углеродом органического происхождения.

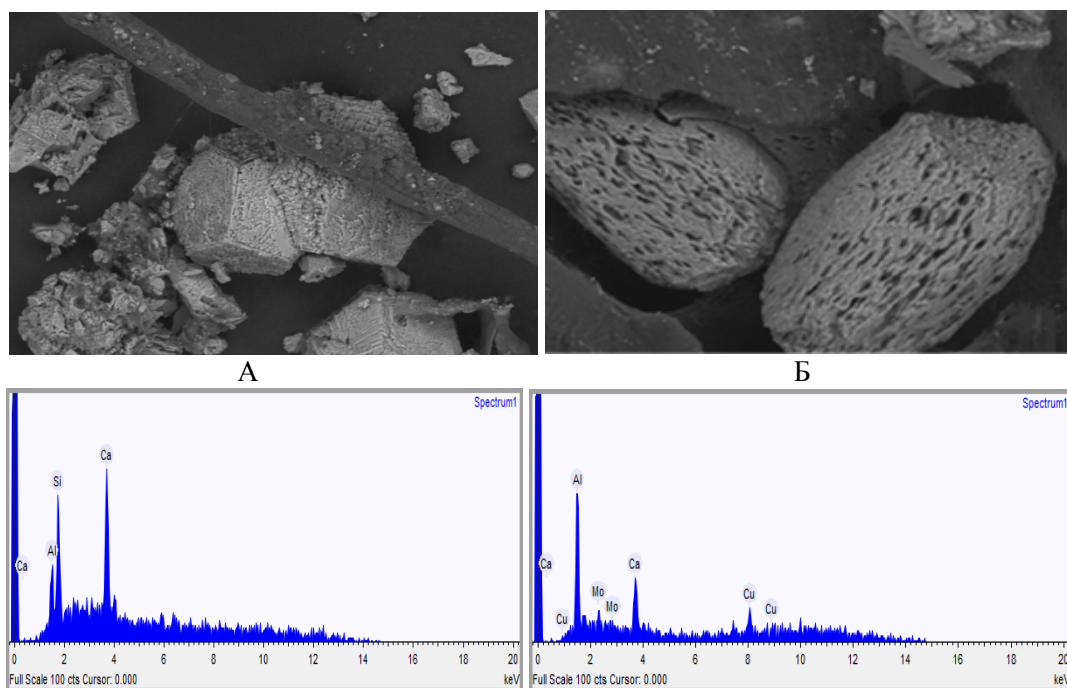


Рис. 1. Кристаллы кальцита, формирующиеся в цианобактериальном мате и их химический состав: А – Аллинского источника; Б – Гаргинского источника

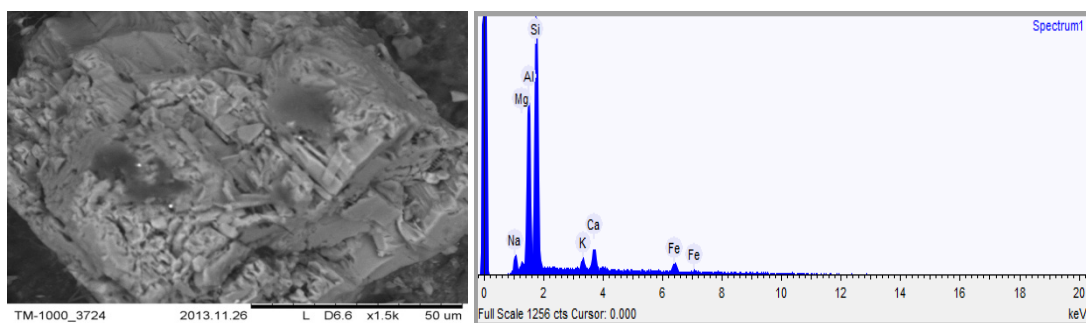


Рис. 2. Минералы, формирующиеся в цианобактериальном мате источника Сеюя и их химический состав

Литература

1. Водные системы Баргузинской котловины / В. В. Хахинов [и др.]. – Улан-Удэ: Изд-во Бурят. гос. ун-та, 2007. – 154 с.
2. Морис П. Поверхность и межфазные границы в окружающей среде. От наноуровня к глобальному масштабу. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2013. – 540 с.
3. Дмитриева О. М., Бархутова Д. Д., Калашников А. М. Углеводный состав цианобактериальных матов содовых озер и термальных источников Байкальского региона // Вестник Бурятского государственного университета. – 2011. – Вып. 3. – С. 80–84.
4. Минералообразование в цианобактериальных матах щелочных гидротерм Баргузинской впадины Байкальской рифтовой зоны / Е. В. Лазарева [и др.] // Докл. РАН. – 2010. – Т. 430, № 5. – С. 675–680.
5. Будагаева В. Г., Бархутова Д. Д., Доржиева С. Г. Минералообразование в микробных матах термальных источников Байкальской рифтовой зоны // Вестник Бурятского государственного университета. – 2014. – Вып. 3. – С. 65–68.

References

1. Namsaraev B. B., Khakhinov V. V., Garmaev E. Zh. et al. *Vodnye sistemy Barguzinskoj kotloviny* [Water systems of Barguzin basin]. Ulan-Ude: Buryat State University Publ., 2007. 154 p.
2. Maurice P. *Environmental Surfaces and Interfaces from the Nanoscale to the Global Scale*. New York: John Wiley & Sons, 2009.
3. Dmitrieva O. M., Barkhutova D. D., Kalashnikov A. M. Uglevodnyi sostav tsianobakterial'nykh matov sodovykh ozer i termal'nykh istochnikov Baikalskogo regiona [Carbohydrate composition of cyanobacterial mats of Baikalsk region soda lakes and hot springs]. *Vestnik Buryatskogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya «Khimiya, fizika» – Bulletin of Buryat State University. Series "Chemistry, Physics"*. 2011. Pp. 80–84.
4. Lazareva E. V., Bryanskaya A. V., Zhmodik S. M et al. Mineraloobrazovanie v tsianobakterial'nykh matakh shchelochnykh gidroterm Barguzinskoj vpadiny Baikalskoj riftovoi zony [Mineralization in cyanobacterial mats of alkaline hydrotherms in Barguzin basin of Baikalsk Rift Zone]. *Doklady RAN – RAS Reports*. 2010. V. 430. No. 5. Pp. 675–680.
5. Budagaeva V. G., Barkhutova D. D., Dorzhieva S. G. Mineraloobrazovanie v mikrobnnykh matakh termal'nykh istochnikov Baikalskoj riftovoi zony [Mineralization in microbial mats of Baikalsk Rift Zone thermal springs]. *Vestnik Buryatskogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya «Khimiya, fizika» – Bulletin of Buryat State University. «Series Chemistry, Physics»*. 2014. Pp. 65–68.

УДК 551.481.1

ХИМИЯ ДОННЫХ ОСАДКОВ И РАЗНООБРАЗИЕ МИКРОБНОГО СООБЩЕСТВА СОЛЕНОГО ОЗЕРА БОРЗИНСКОЕ (ЗАБАЙКАЛЬЕ)*

* Работа выполнена при финансовой поддержке гранта МОН РФ №1990, РФФИ №14-34-50176

© **Абидуева Елена Юрьевна**, доктор биологических наук, лаборатория микробиологии Института общей и экспериментальной биологии СО РАН

Россия, 670047, Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6, e-mail: abidueva_l@mail.ru

© **Базаров Сокто Мункуевич**, аспирант Института общей и экспериментальной биологии СО РАН

Россия, 670047, г. Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6, e-mail: mr.sokto@mail.ru

© **Батоболотова Бадарма Баировна**, аспирант Бурятского государственного университета

Россия, 670000, г. Улан-Удэ, ул. Смолина, 24а

© **Бурюхаев Савелий Петрович**, кандидат биологических наук, старший научный сотрудник Института общей и экспериментальной биологии СО РАН

Россия, 670047, г. Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6, e-mail: bursav@mail.ru

Установлено, что для озера Борзинское характерны высокая минерализация от 204 до 382 г/дм³ и щелочные значения pH (9,4). Преобладающими ионами воды озера являются натрий, хлор. Несмотря на экстремальность условий, выявлено широкое распространение алкалифильных бактерий-деструкторов.

Ключевые слова: озеро Борзинское, ионный состав, бактерии-деструкторы, скорости микробных процессов, минерализация, алкалифильные бактерии.

CHEMISTRY OF SEDIMENTS AND DIVERSITY OF MICROBIAL COMMUNITIES IN THE SALT LAKE BORZINSKOE (TRANSBAIKALIE)

Abidueva Elena Yu., Doctor of Biological Sciences, Microbiology Laboratory, Institute of General and Experimental Biology SB RAS

6, Sakhyanovoy, Ulan-Ude, 670047, Russia

Bazarov Sokto M., postgraduate, Institute of General and Experimental Biology SB RAS

6, Sakhyanovoy, Ulan-Ude, 670047, Russia

Batobolotova Badarma B., postgraduate, Buryat State University

24a, Smolina, Ulan-Ude, 670000, Russia

Buryukhaev Savely P., candidate of biological sciences, senior researcher, Institute of General and Experimental Biology SB RAS

6, Sakhyanovoy, Ulan-Ude, 670047, Russia

It was found that Lake Borzinskoe is characterized by high mineralization from 204 to 382 g/dm³ and alkaline pH (9.4). Sodium, chlorine are the predominant ions of the lake water. Widespread alkaliphilic bacteria-destructors were revealed despite the extreme conditions.

Keywords: lake Borzinskoe, ionic composition, bacteria-destructors, rates of microbial processes, mineralization, alkaliphilic bacteria.

Озеро Борзинское находится в 24 км к юго-западу от г. Борзя, ограничено с запада плоскими сопками Хара Ундур и Убур-Толгой, с востока – холмистыми увалами Давасу-Толгой. Озеро лежит в пониженной части замкнутой котловины, имеет эллипсообразную форму, вытянутую с юго-запада на северо-восток, общая площадь непостоянна и меняется в зависимости от метеоусловий. Озеро является мелководным и характеризуется небольшой площадью водного зеркала (около 2,2 км²), щелочной водой со значениями pH 9,29–9,4, по содержанию растворенных солей относится к соленым с минерализацией от 204 до 382 г/дм³ (табл. 1). По ионному составу воды озеро относится к хлоридно-карбонатно натриевому типу.

Изучение ионно-солевого состава воды исследуемого озера показало, что преобладающим катионом является ион натрия, концентрация которого составляла 94,4 г/дм³ (табл. 2).

Таблица 1

Морфометрические и физико-химические показатели оз. Борзинское

Дата отбора	S, км ²	h, м	T, °C	pH	M, г/дм ³	Eh, мВ
июль, 2002	2,2	0,3	н. д.	9,4	382,8	н. д.
август, 2014	н. д.	н. д.	23,1	9,29	204	-291

S – площадь, h – глубина, н. д. – нет данных

Таблица 2

Ионно-солевой состав воды озера Борзинское, г/дм³

CO ₃ ²⁻	HCO ₃	K ⁺	Na ⁺	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	Ca ²⁺	Mg ²⁺
55,8	5,51	0,77	94,4	31,9	69,1	0,02	3,93

По анионному составу установлено доминирование хлорид-ионов. Содержание хлорид-ионов в воде озера Борзинское составляло 69,1 г/дм³. Высокие концентрации данного иона в воде озера объясняются его высокой миграционной способностью, которая определяется отсутствием биохимического барьера (микроорганизмы и растения их не потребляют, а животные хотя и используют, но не связывают) и барьера растворимости (с главными катионами образует хорошо растворимые соединения). Вследствие указанных причин ионы хлора беспрепятственно мигрируют с водами. Основными источниками поступления хлорид-иона являются минералы горных пород, почв и скоплений солей. Высокая подвижность иона натрия обусловлена теми же факторами, что и у хлорид-иона. Однако в этом отношении он уступает Cl⁻-иону, поскольку Na⁺ может вступать в обменные реакции с поглощенным комплексом и, следовательно, выводиться из раствора, что объясняет отставание концентрации Na⁺ от Cl⁻ в процессе роста минерализации воды. Источником иона Na⁺ в воде являются продукты выветривания изверженных пород, залежи солей, почвы и породы. Другим источником данного иона может быть вытеснение Na⁺ как одновалентного иона из поглощенного комплекса пород и почв 2-валентными ионами Ca²⁺ и Mg²⁺, что способствует накоплению его в природных водах.

В процессах продукции озера участвуют цианобактерии, представленные почти исключительно нитчатými формами родов *Oscillatoria* и *Phormidium*. Выявлены виды *Oscillatoria* sp., *O. brevis* (Kutz.) Gom., *Phormidium retzii* (Ag.) Gom. и *Ph. frigidum* Fritsch. Скорость общего фотосинтеза в поверхностных слоях осадков достигает 201,7–336,0 мг С/м² сут. Деструкцию органического вещества осуществляют органотрофные бактерии. Численность бактерий-деструкторов в аэробных условиях варьирует в широких пределах от 10²–10³ кл в 1 см³ (целлюлозолитики) и до 10⁵–10⁹ (протеолитики). Скорость процесса сульфатредукции в донных осадках достигает 241–886 мг S/дм³ сут. Скорость метаногенеза составляет 139,68–182,64 мкл СН₄/дм³ сут. На конечных этапах анаэробной деструкции большая часть органического вещества используется для восстановления сульфатов. Расход С_{орг} сульфатредукторами равен 180,9–664,7 мг С/дм³ сут., метаногенами – 300,38–392,76 мкг С/дм³ сут.

Одними из основных терминальных процессов деструкции органического вещества являются бактериальное восстановление сульфатов и образование метана. Скорость сульфатредукции в донных осадках достигает 241–886 мг S/кг сут. Скорость метаногенеза составляет 139,68–182,64 мкл СН₄/кг сут. Балансовые уравнения и значения скоростей сульфатредукции и метаногенеза позволяют рассчитать потребление органического углерода на восстановление сульфатов и образование метана соответственно [1]. На конечных этапах анаэробной деструкции большая часть органического вещества используется для восстановления сульфатов. Расход С_{орг} сульфатредукторами был равен 180,9–664,7 мг С/дм³ сут., метаногенами – 300,38–392,76 мкг С/дм³ сут.

Полученные результаты показывают, что микроорганизмы различных физиологических групп принимают активное участие в процессах круговорота углерода в донных осадках соленого озера Борзинское.

Литература

1. Беляев С. С., Леин А. Ю., Иванов М. В. Роль метанобразующих и сульфатредуцирующих бактерий в процессах деструкции органического вещества // Геохимия. – 1981. – № 3. – С. 437–445.

References

1. Belyaev S. S., Lein A. Yu., Ivanov M. V. Rol' metanobrazuyushchikh i sul'fatredutsiruyushchikh bakterii v protsessakh destruktсии organicheskogo veshchestva [The role of methanogenic and sulfate-reducing bacteria in process of organic matter destruction]. *Geokhimiya – Geochemistry International*. 1981. No. 3. Pp. 437–445.

УДК 574.3

ВЛИЯНИЕ СЕЗОННОСТИ НА РАЗНООБРАЗИЕ МИКРОБНОГО СООБЩЕСТВА В ПРИБРЕЖНОЙ ВОДЕ ОЗЕРА БАЙКАЛ*

* Работа выполнена при поддержке программы президиума РАН, проект 23.8

© **Дагурова Ольга Павловна**, кандидат биологических наук, старший научный сотрудник Института общей и экспериментальной биологии СО РАН

Россия, 670047, г. Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6, e-mail: dagur-ol@mail.ru

© **Зайцева Светлана Викторовна**, кандидат биологических наук, научный сотрудник Института общей и экспериментальной биологии СО РАН

Россия, 670047, г. Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6, e-mail: svet_zait@mail.ru

© **Гаранкина Валентина Петровна**, кандидат биологических наук, младший научный сотрудник Института общей и экспериментальной биологии СО РАН

Россия, 670047, г. Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6, e-mail: g_val_82@mail.ru

Изучены микробные сообщества прибрежных вод в трех рекреационных участках восточного побережья озера Байкал в различные сезоны. Определено «глубокое» разнообразие микробного сообщества методом параллельного секвенирования, охарактеризованы основные группы бактерий, обитающие в прибрежных водах озера Байкал. Выявлена схожесть микробного разнообразия прибрежных вод во всех трех участках и кластеризация разнообразия бактерий по сезонам.

Ключевые слова: озеро Байкал, прибрежная зона, сезонность, микроорганизмы, параллельное секвенирование, микробное разнообразие.

SEASONALITY IMPACT ON THE DIVERSITY OF THE MICROBIAL COMMUNITY IN THE COASTAL WATERS OF LAKE BAIKAL

Dagurova Olga P., candidate of biological sciences, research scientist, Laboratory of Microbiology, Institute of General and Experimental Biology SB RAS

6, Sakhyanovoy, Ulan-Ude, 670047, Russia

Zaitseva Svetlana V., candidate of biological sciences, research scientist, Laboratory of Microbiology, Institute of General and Experimental Biology SB RAS

6, Sakhyanovoy, Ulan-Ude, 670047, Russia

Garankina Valentina P., candidate of biological sciences, senior research scientist, Laboratory of Microbiology, Institute of General and Experimental Biology SB RAS

6, Sakhyanovoy, Ulan-Ude, 670047, Russia

The microbial communities of coastal waters in three recreational areas of the eastern coast of Lake Baikal in different seasons were studied. The "deep" diversity of the microbial community was determined by parallel sequencing. The major bacteria groups of Baikal coastal waters were characterized. The similarity of microbial diversity of coastal waters in three areas was found. Diversity of bacteria has seasonal clustering.

Keywords: Lake Baikal, coastal zone, seasonality, microorganisms, parallel sequencing, microbial diversity.

Озеро Байкал – ультраолиготрофное озеро, место формирования и развития биологического разнообразия микробного, растительного и животного миров. Необходимость знаний о разнообразии микробного сообщества озера Байкал связана с тем, что постоянно нарастающая техногенная нагрузка может приводить к катастрофическим изменениям водных систем. Новые знания о микробных сообществах Байкала, учитывающие экологические и географические аспекты, имеют как фундаментальное, так и практическое значение. Экосистема прибрежной зоны Байкала до настоящего времени изучена недостаточно, несмотря на ее значение в туристско-рекреационной эксплуатации.

Целью работы являлось продолжение исследований микробиологических и гидрохимических показателей воды прибрежной зоны оз. Байкал, определение закономерности сезонного распределения разнообразия микробного сообщества и выявление влияния температурного фактора.

Объекты и методы исследования

Были изучены микробные сообщества в трех участках восточного побережья озера Байкал с различной степенью туристско-рекреационного пользования – пос. Горячинск (пляж, курорт), пос. Турка (пляж, участок строительства зоны Байкальская Гавань), бухта Безымянная (контрольный участок) в различные сезоны. Температура воды при отборе варьировала от 0 до 22 °С. Пробы отбирались у уреза воды, концентрировались фильтрованием через мембранные фильтры с диаметром пор 0,22 мкм до забития пор бактериальной взвесью. Температуру воды измеряли портативным термометром (HM Digital, Корея). Выделение ДНК с фильтров производили с помощью коммерческого набора AxyPrep Bacterial Genomic DNA Miniprep Kit (Axygen, США). Параллельное секвенирование ампликонов проведено в Центре коллективного пользования СО РАН «Геномика» (Новосибирск, Россия) на секвенаторе MiSeq, Illumina. Таксономическое разнообразие микробного сообщества оценивали с помощью пакета программ RDP. Полученные данные анализировали статистическим методом градиентного анализа (CCA) [1].

Результаты и обсуждение

Структура бактериального сообщества прибрежных вод трех рекреационных участков восточного побережья озера Байкал была схожа (рис. 1). В сообществе доминировали два филума – *Bacteroidetes* (в среднем 39 %) и *Proteobacteria* (43 %). Также постоянным значительным компонентом в сообществе прибрежных вод являлись филумы *Actinobacteria* и *Cyanobacteria*, составляя около 11 и 5 % соответственно. Также были обнаружены в небольшом количестве *Verrucomicrobia* (0,3 %), *Gemmatimonadetes* (0,2 %) *Firmicutes* (0,06 %) и *Acidobacteria* (0,05 %). Филумы *Fusobacteria*, *Deinococcus-Thermus*, *Chlamydia*, *Nitrospirae*, *Candidatus Saccharibacteria*, *Armatimonadetes*, *Spirochaetes* были представлены единичными последовательностями.

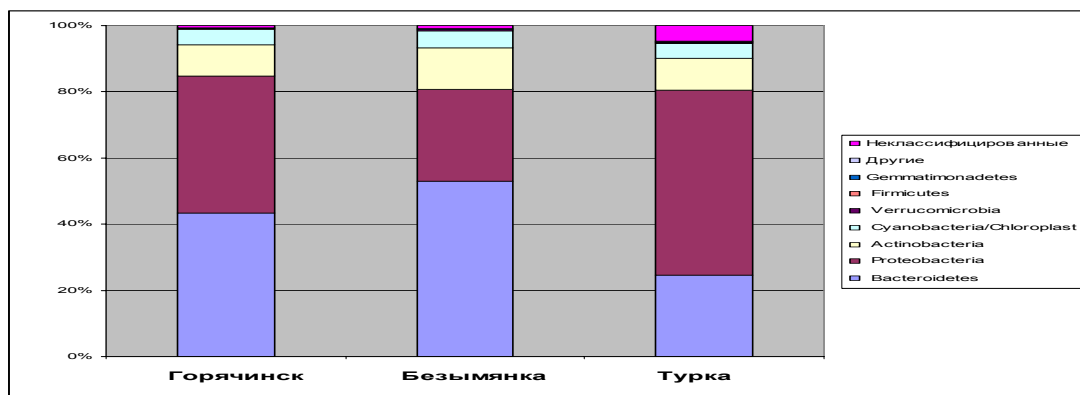


Рис. 1. Структура бактериального сообщества прибрежной воды трех участков оз. Байкал

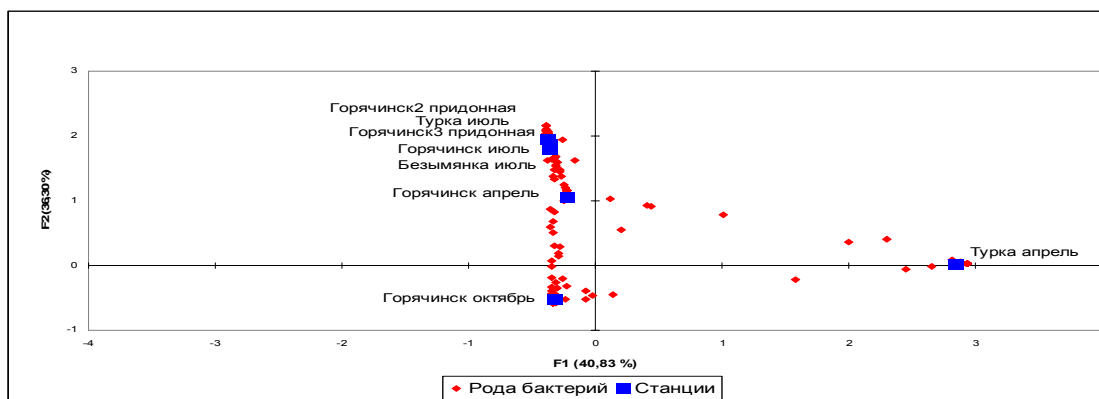


Рис. 2. Распределение состава бактериального сообщества прибрежных вод оз. Байкал в различные сезоны

Полученные результаты по микробному разнообразию мелководных участков сопоставимы со структурой микробных сообществ воды литорали озера Байкал [2]. Схожесть микробного разнообразия июльских проб во всех трех участках продемонстрирована на диаграмме, отражающей распределение данных с помощью статистического метода градиентного анализа (ССА) (рис. 2).

Также можно проследить явную кластеризацию разнообразия (пос. Горячинск) по сезонам. Наиболее разнообразное сообщество наблюдалось в Горячинске в октябре. Микробное сообщество воды, развивающееся в воде около пос. Турка в апреле, резко отличалось от других проб (рис. 2, 3).

Здесь практически все сообщество состояло из бактерий, принадлежащих филумам *Bacteroidetes* (43 %) и *Firmicutes* (50 %). Филум *Bacteroidetes* был представлен бактериями рода *Prevotella*, представителями микрофлоры человека и животных, имеющими санитарно-эпидемиологическое значение. Скорее всего, на данном участке имело место локальное антропогенное загрязнение, связанное со строительством рекреационных объектов, что повлекло за собой изменение в составе микробного сообщества.

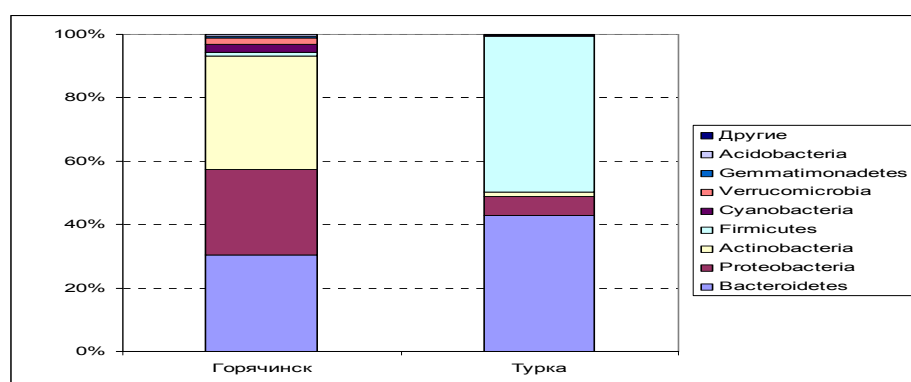


Рис 3. Состав бактериального сообщества прибрежной воды оз. Байкал у пос. Горячинск и Турка в апреле

Таким образом, настоящим исследованием выявлена схожесть микробного разнообразия прибрежных вод во всех трех участках и кластеризация разнообразия бактерий по сезонам, что подтверждает ранее установленную значимость сезонных изменений температуры, влияющих на состояние экосистемы [3]. Состав микробного сообщества прибрежных вод Байкала был относительно постоянным, и резкое изменение его структуры можно использовать как индикацию антропогенного загрязнения в туристско-рекреационных местах.

Литература

1. ter Braak C., Verdonschot P. Canonical correspondence analysis and related multivariate methods in aquatic ecology // *Aquatic Sciences*. – 1995. – Vol. 57, № 3. – P. 255–289.
2. Парфенова В. В., Гладких А. С., Бельх О. И. Сравнительный анализ биоразнообразия бактериальных сообществ планктона и биопленки в озере Байкал // *Микробиология*. – 2013. – Т. 82, № 1. – С. 94–105.
3. Оценка гидрохимических и микробиологических показателей воды прибрежной зоны озера Байкал / О. П. Дагурова [и др.] // *Вестник Бурятского государственного университета*. – 2014. – Вып. 3. – С. 83–86.

References

1. ter Braak C., Verdonschot P. Canonical correspondence analysis and related multivariate methods in aquatic ecology. *Aquatic Sciences*. 1995. V. 57. No. 3. Pp. 255–289.
2. Parfenova V. V., Gladkikh A. S., Belykh O. I. Sravnitel'nyi analiz bioraznobraziya bakterial'nykh soobshchestv planktona i bioplenki v ozere Baikal [Biodiversity comparative analysis of bacterial communities of plankton and biofilm in Lake Baikal]. *Mikrobiologiya – Microbiology*. 2013. V. 82. No. 1. Pp. 94–105.
3. Dagurova O. P., Garankina V. P., Zaitseva S. V. et al. Otsenka gidrokhimicheskikh i mikrobiologicheskikh pokazatelei vody pribrezhnoi zony ozera Baikal [Evaluation of hydro-chemical and microbiological parameters of Lake Baikal coastal zone water]. *Vestnik Buryatskogo gosudarstvennogo universiteta. Khimiya, fizika – Bulletin of the Buryat State University. Chemistry, physics*. 2014. No. 3. Pp. 83–86.

УДК 579.26

**СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ
ХОЛОДНЫХ ИСТОЧНИКОВ СЕВЕРНОГО ПРИБАЙКАЛЯ***

* Работа выполнена при финансовой поддержке гранта МОН РФ № 1990, РФФИ № 15-04-01275

© **Дамбинова Екатерина Цыдыпжаповна**, аспирант лаборатории микробиологии Института общей и экспериментальной биологии СО РАН

Россия, 670047, г. Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6

© **Банзаракцаева Туяна Геннадьевна**, кандидат биологических наук, научный сотрудник лаборатории микробиологии Института общей и экспериментальной биологии СО РАН

Россия, 670047, г. Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6

© **Хахинов Вячеслав Викторович**, доктор химических наук, профессор Байкальского института природопользования СО РАН

Россия, 670047, г. Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6, e-mail: khakhinov@mail.ru

Проведен анализ гидрохимических показателей 8 холодных источников Северного Прибайкалья. Выявлены различия химического состава воды, связанные с характером местности разгрузки.

Ключевые слова: холодные источники, физико-химические параметры, анионы, химический состав воды, Северное Прибайкалье, гидрохимия.

**COMPARATIVE ANALYSIS OF THE PHYSICAL-CHEMICAL PARAMETERS
IN COLD SPRINGS OF NORTH PRIBAIKALYE**

Dambinova Ekaterina Ts., postgraduate, Laboratory of Microbiology, Institute of General and Experimental Biology SB RAS

6, Sakhyanovoy, Ulan-Ude, 670047, Russia

Banzaraktsaeva Tuyana G., candidate of biological sciences, senior researcher, Laboratory of Microbiology, Institute of General and Experimental Biology SB RAS

6, Sakhyanovoy, Ulan-Ude, 670047, Russia

Khakhinov Vyacheslav V., doctor of chemical sciences, Professor, Baikal Institute of Nature Management SB RAS

6, Sakhyanovoy, Ulan-Ude, 670047, Russia

The analyses of hydrochemical parameters of 8 cold springs of North Pribaikalye were investigated. The differences in water chemistry related to the nature of the terrain output were revealed.

Keywords: cold springs, physical-chemical parameters, anions, chemical composition of water related, North Pribaikalye, hydrochemistry.

На территории Бурятии распространены холодные минеральные источники [1]. Закономерности в распространении той или иной разновидности минеральных вод обусловлены главным образом геологией и геоструктурными особенностями территории, вещественным составом водовмещающих горных пород, гидрогеохимическими процессами, происходящими в земной коре, геотермическим, климатическими и другими условиями [2].

Цель исследования: сравнительный анализ гидрохимических показателей холодных источников Северного Прибайкалья.

Объекты и методы исследования

Объектами исследований были холодные минеральные источники Северного Прибайкалья: Кучигер (Ку-14 – гл), два выхода источника Иликчин (Ил-14 – глазной; Ил-14 – желудочный) и комплекс из пяти выходов источника Буксыхен (Бу-14 – глазной; Бу-14 – щитовидный; Бу-14 – сердечный; Бу-14 – желудочный; Бу-14 – печеночный). Места разгрузки исследуемых источников различаются по характеру местности. Так, источники Буксыхен берут начало из-под скального выступа. Воды источников Иликчин и Кучигер выходят из почвенных грунтов.

Пробы воды для гидрохимического анализа были отобраны в июле 2014 г. Физико-химические параметры воды измеряли *in situ* с помощью портативных приборов: температуру – сенсорным электротермометром Prima (Португалия), кислотность среды (рН) – потенциометрическим рН-метром рНер2 (Португалия), общее количество растворенных в воде соединений (TDS) – тестер-кондуктометром Dist 1 (Hanna Instruments, Румыния), окислительно-восстановительный потенциал – ОВП-метром (Hanna Instruments, Румыния).

Содержание карбонатов и гидрокарбонатов определяли титриметрическим методом [3], концентрацию S^{2-} , SO_4^{2-} , кремния (SiO_2), NO_3^- , NO_2^- , NH_4^+ – с помощью портативного колориметра НАСН DR-890 (Hanna Instruments, Германия).

Результаты и обсуждение

Все исследуемые источники характеризовались низкой температурой (табл. 1). Максимальные значения температуры воды на выходе наблюдали в источнике Буксыхен «Печеночный» +9,7 °С. Минимальная температура была зафиксирована в источнике Кучигер «Глазной» +3,5 °С. Все источники имели щелочную реакцию воды, значения рН были в пределах 8,01–8,72. Практически во всех источниках окислительно-восстановительный потенциал (ОВП) был положительный и достигал +410 мВ, исключение – Кучигерский источник, отличающийся восстановленными условиями, значение Eh не превышало 25 мВ. Полученные данные по ОВП подтвердились и при определении содержания сульфида именно в источнике Кучигер было обнаружено наличие анионов S^{2-} в воде (рис. 1). Измерение общего количества растворенных в воде соединений показало, что воды пяти Буксыхенских источников наименее концентрированные, TDS составляло 53–59 ppm, то есть в этих водах содержится наименьшее количество всех химических соединений, растворенных в воде.

Определение карбонатов и гидрокарбонатов в пробах воды источников показало полное отсутствие CO_3^{2-} и преобладание среди исследуемых анионов HCO_3^- -ионов. Содержание гидрокарбонатов было в пределах 36–183 мг/дм³.

Таблица 1

Физико-химическая характеристика холодных источников Северного Прибайкалья

Источник	T, °C	pH	E _h , мВ	TDS, мг/дм ³	CO ₃ ²⁻ , мг/дм ³	HCO ₃ ⁻ , мг/дм ³
Бу-14 – гл	7,5	8,09	410	59	-	61
Бу-14 – щ	7,8	8,01	361	55	-	61
Бу-14 – сер	6,6	8,16	351	53	-	36
Бу-14 – жел	6,9	8,34	335	53	-	61
Бу-14 – печ	9,7	8,29	334	53	-	61
Ил-14 – жел	6,9	8,8	407	119	-	183
Ил-14 – гл	8,2	8,62	327	195	-	183
Ку-14 – гл	3,5	8,72	25	98	-	61

Известно, что ионная форма SO_4^{2-} характерна только для маломинерализованных вод. Изучение анионного состава показало наличие сульфатов в большинстве исследуемых источников, их количество варьировало от 1 до 22 мг/дм³ (рис. 1). В источнике Ку-14 – 1 сульфаты не обнаружены, поскольку при отсутствии кислорода под действием сульфатредуцирующих бактерий они восстанавливаются до сероводорода и сульфидов.

Кремний является постоянным компонентом состава природных вод и существует в форме диссоциированной и молекулярной ортокремниевой кислоты и молекул SiO_2 , что определяется величиной рН, концентрацией кремнезема, отношением содержания щелочного металла и кремния. Кремнекислота поступает за счет силикатов, в первую очередь полевых шпатов, растворение и гидролиз которых возрастает с повышением температуры вод. Поскольку температура во всех исследуемых источниках низкая, соответственно явного накопления кремния мы не наблюдаем, его содержание не превышало 36 мг/дм³.

Азотсодержащие вещества (ионы NH_4^+ , NO_2^- и NO_3^-) образуются в воде преимущественно в результате разложения органических веществ – белков. Первым продуктом распада является аммиак

(аммонийный азот). По результатам анализа воды на содержание NH_4 было установлено, что во всех буксыенских источниках он отсутствует, вероятно, это связано с прохождением воды через твердые породы. В источниках Иликчин и Кучигер, разгрузка которых происходит из толщи почвенных грунтов, аммонийный азот присутствовал в количестве $0,04\text{--}0,15 \text{ мг/дм}^3$ (рис. 2). Поскольку образование нитрита результат окисления аммиачных соединений, то соответственно соли азотистой кислоты были обнаружены в незначительном количестве опять же только в источниках Иликчин и Кучигер. Во всех исследуемых пробах был обнаружен нитрат, его содержание было в пределах $0,4\text{--}2,2 \text{ мг/дм}^3$.

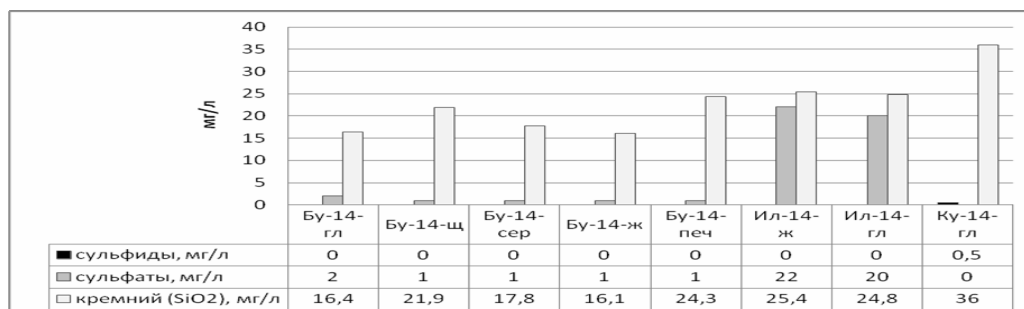


Рис. 1. Содержание S^{2-} , SO_4^{2-} , кремния (SiO_2) в воде холодных источников Северного Прибайкалья

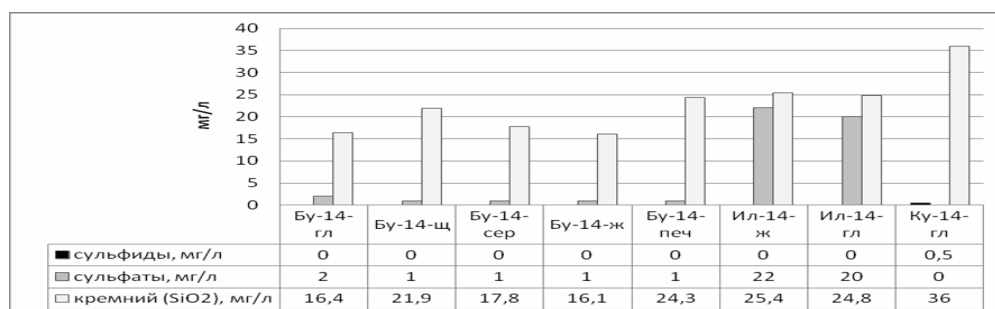


Рис. 2. Содержание NO_3^- , NO_2^- , NH_4^+ в воде холодных источников Северного Прибайкалья

Таким образом, сравнительный анализ ряда холодных источников Северного Прибайкалья выявил, что исследуемые источники являются холодными, слабощелочными, с преобладанием гидрокарбонатов в анионном составе и присутствием кремния. Большинство представленных источников имеет высокий окислительно-восстановительный потенциал, исключение составил источник Кучигер. В результате здесь мы наблюдаем, наличие восстановленной серы в виде сульфидов, в других источниках присутствие кислорода способствует окислению соединений серы до сульфатов. Отличительной чертой комплекса источников Буксыен было отсутствие аммония и нитритов в воде, что очевидно связано с выходом источников из скальных пород, обедненных органическим веществом.

Литература

1. Атлас Забайкалья (Бурятская АССР и Читинская область). – М.; Иркутск: Управление геодезии и картографии, 1967. – С. 25–75.
2. Алекин О. А., Семенов А. Д., Скопинцев Б. А. Руководство по химическому анализу вод суши. – Л.: Гидрометеиздат, 1973. – 269 с.
3. Геохимическая деятельность микроорганизмов гидротерм Байкальской рифтовой зоны / В. В. Хахинов [и др.]. – Новосибирск: Гео, 2011. – С. 70–88.

Referenes

1. *Atlas Zabaikal'ya (Buryatskaya ASSR i Chitinskaya oblast')* [Transbaikal Atlas (Buryat ASSR and the Chita region)]. Moscow-Irkutsk: Department of Geodesy and Cartography, 1967. P. 25–75.
2. Alekin O. A., Semenov A. D., Skopintsev B. A. *Rukovodstvo po khimicheskomu analizu vod sushi* [Guidance on chemical analysis of surface water]. Leningrad: Gidrometeoizdat, 1973. 269 p.
3. Namsaraev B. B., Barkhutova D. D., Khakhinov V. V. et al. *Geokhimicheskaya deyatel'nost' mikroorganizmov gidroterm Baikalskoi riftovoi zony* [Geochemical activity of microorganisms of Baikal Rift Zone hydroterms]. Novosibirsk: Geo, 2011. Pp. 70–88.

УДК 579.26

ГИДРОХИМИЧЕСКАЯ И МИКРОБИОЛОГИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ГИДРОТЕРМЫ КУЧИГЕР*

* Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ 15-04-01275, МОН РФ № 1990

© **Будагаева Валентина Григорьевна**, аспирант лаборатории микробиологии Института общей и экспериментальной биологии СО РАН

Россия, 670047, г. Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6, e-mail: valmpa@mail.ru

© **Устинова Олеся Валерьевна**, аспирант Бурятского государственного университета

Россия, 670000, г. Улан-Удэ, ул. Смолина, 24а, e-mail: sharga88@mail.ru

© **Бархутова Дарима Дондоковна**, кандидат биологических наук, старший научный сотрудник Института общей и экспериментальной биологии СО РАН

Россия, 670047, г. Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6

© **Намсараев Баир Бадмабазарович**, доктор биологических наук, профессор, заведующий лабораторией микробиологии Института общей и экспериментальной биологии СО РАН

Россия, 670047, г. Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6, e-mail: bair_n@mail.ru

Изучены физико-химические условия и активность микробного сообщества гидротермы Кучигер. Фототрофные и хемотрофные микроорганизмы активно участвуют в процессах продукции и деструкции органического вещества, формировании химического состава вод и лечебных илов источника.

Ключевые слова: физико-химические показатели, активность микробного сообщества, термальный источник Кучигер, Байкальская рифтовая зона, продукции и деструкции органического вещества.

HYDROCHEMICAL AND MICROBIOLOGICAL CHARACTERISTICS OF KUCHIGER HYDROTHERM

Budagaeva Valentina G., postgraduate, laboratory of Microbiology, Institute of General and Experimental Biology SB RAS

6, Sakhyanovoy, Ulan-Ude, 670047, Russia

Ustinova Olesya V., postgraduate, Buryat State University, laboratory of Microbiology

24a, Smolina, Ulan-Ude, 670000, Russia

Barkhutova Darima D., candidate of biological sciences, senior research, Institute of General and Experimental Biology SB RAS

6, Sakhyanovoy, Ulan-Ude, 670047, Russia

Namsaraev Bair B., Doctor of Biological Sciences, Professor, Head of laboratory of Microbiology, Institute of General and Experimental Biology SB RAS

6, Sakhyanovoy, Ulan-Ude, 670047, Russia

The physical-chemical conditions and activity of the microbial community of Kuchiger hydrotherm were studied. Phototrophic and chemotrophic microorganisms are actively involved in the processes of production and destruction of organic matter, in the formation of water chemical composition and therapeutic muds of spring.

Keywords: physical-chemical characteristics, activity of microbial community, thermal spring Kuchiger, Baikal rift zone, production and destruction of organic matter.

В Байкальской рифтовой зоне широко распространены азотные гидротермы [1]. Такие термальные воды формируются в зонах тектонических разломов, где химический состав и газовый состав определяются температурой вмещающих пород и интенсивностью водообмена атмосферных осадков, поверхностных и подземных вод. Формирование источников неоднородного химического состава определяется процессами поступления метеорных вод, смешиванием их с поступающими снизу водными флюидами и взаимодействием вод с породами. Физико-химические условия в источниках определяют развитие микробных сообществ. Температура изливающихся вод равна 20–81 °С, минерализация – 1.0 г/дм³, значения pH 7,5–10,3. В газовом составе термальных вод преобладает азот (обычно занимает более 98 % объема), содержание углекислого газа иногда достигает 3–4, водорода 0,3–0,6 об. %.

В некоторых источниках, имеющих сульфатно-гидрокарбонатный или гидрокарбонатно-сульфатный состав вод, установлен сероводород до 31 мг/дм³.

Высокая температура, поступление макро- и микроэлементов с подземными водами благоприятствуют активной деятельности микроорганизмов, которые участвуют в круговороте биогенных элементов в лито- и биосфере [2, 3]. Разнообразие экологических условий в местах выхода подземных вод определяет особенности функционирования микробных сообществ гидротерм.

В статье представлены результаты исследования физико-химических условий и активности микробного сообщества гидротермы Кучигер.

Объект и методы исследования

Группа термальных источников Кучигер расположена на территории 200 x 250 м², находится в северной части Баргузинской котловины на высоте 570 м над уровнем моря [3].

На месте отбора проб измеряли температуру, pH (Eh) и минерализацию воды. Концентрацию карбонатов, сульфатов, сульфидов определяли титрованием [4]. Активность фотосинтеза и темновой фиксации углекислоты определяли в изолированных пробах с радиоактивным ¹⁴C бикарбонатом, сульфатредукцию – с меченым ³⁵S-сульфатом, метаногенез – с меченым по ¹⁴C бикарбонатом [5]. Пробы воды, микробных матов и осадков помещали в стеклянные флаконы объемом 20 мл и экспонировали в течение 4–10 ч *in situ*.

Результаты и обсуждение

За период проведения исследований с 1994 г. по настоящее время температура не изменилась и равна 40–52 °С, pH 9,2–10,2. Содержание гидрокарбонатов варьировало в пределах 27,4–109,8 мг/дм³, хлоридов 14,2–17,7 мг/дм³, сульфатов 67,8–136,9 мг/дм³, сероводорода до 31,96 мг/дм³. В зависимости от времени года вода видоизменяет свой химический состав [2]. В летние месяцы преобладают гидрокарбонаты, в зимний период значительно увеличивается удельный вес сульфатов. Отмечено повышенное содержание редкоземельных элементов. По химическому составу вода относится к фтористому сероводородному гидрокарбонатно-сульфатному натриевому типу и по лечебным свойствам аналогична воде Кульдур (Еврейская автономная область).

Таблица 1

Химический состав воды источника Кучигер, 2005 г. (мг/дм³)

Станция	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺ и K ⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	CO ₃ ²⁻	S ²⁻
Колодец	8,02	2,43	117,07	14,2	126,25	52,46	54,00	31,96
Грифон	8,02	3,65	95,45	10,65	97,45	31,72	60,00	20,52
Баня	6,01	3,65	84,64	7,10	106,30	24,40	44,40	4,27
Дальний	8,02	19,46	46,46	10,30	75,31	53,68	38,40	2,07

Термальные воды, проходя через рыхлые отложения и обогащая их сероводородом, создают значительные запасы лечебных сульфидных иловых грязей. Содержание C_{орг} в илах и матах составляет 1,1–19,2 %. Запасы лечебной грязи обладают хорошими вязко-пластичными свойствами, ориентировочно оцениваются в 30–40 тыс. м³. Это иловые отложения источника, в которые поступает большое количество растворенных минеральных веществ, особенно сульфатных ионов, и твердых, как правило, глинистых частиц с содержанием железа [6]. Илы обладают большой поглотительной способностью задерживать в себе газы и соли из воды источников.

Физико-химические условия благоприятствуют деятельности микроорганизмов. На выходах горячих ручьев развиваются микробные маты, эдификаторами в которых являются цианобактерии, фотобактерии и хемолитотрофы (табл. 2). В источнике «Дальний» слоистый цианобактериальный мат содержал пурпурные бактерии морфотипа *Chromatium* sp. В источнике «Старый колодец» цианобактериальный мат имел толщину 1,5 см и состоял из 5 слоев. Формообразующими организмами цианобактериальных матов были нитевидные цианобактерии *Oscillatoria* sp. и *Phormidium* sp. Содержание хлорофилла *a* в слоях микробного мата варьировало от 0,38 до 3,2 мг/см². При более низких температурах и снижении концентрации сероводорода в ручье обнаружены скопления белых нитей, прикреп-

ленных ко дну ручья. Они определены как бактерии морфотипа *Beggiatoa* sp. и *Thiothrix* sp.

На начальных стадиях деструкции органического вещества участвуют гидролитические микроорганизмы, разлагающие высокополимерные соединения. В разложении белка и пептидов участвуют протеолитические микроорганизмы. Аэробные и анаэробные протеолитики, целлюлолитики и сапрофиты обнаружены во всех исследуемых пробах. Их количество варьировало в зависимости от места отбора пробы. Максимальная численность аэробных протеолитиков составляла 100 000 кл/мл, а анаэробных – 1000 кл/мл. Численность анаэробных целлюлолитиков достигала 100–1000 кл/мл, аэробных – 10–100. Численность сапрофитов в источниках варьировала в широких пределах в зависимости от физико-химических условий среды обитания. Максимальная численность аэробных сапрофитов была равна 2 500 000 кл/мл. Количество анаэробов-сапрофитов в микробных матах достигало 100 000 кл/мл.

Морфологическое изучение видового состава накопительных культур и изолированных колоний бактерий-деструкторов выявило их большое разнообразие. Культуры сапрофитных и протеолитических бактерий были представлены палочковидными и округлыми формами. Палочковидные бактерии (*Bacillus* sp., *Pseudomonas* sp.) обладали разной подвижностью. Среди них встречались Грам– и Грам+ бактерии. Сапрофиты и протеолитики образовывали бесцветные, белые и пигментированные колонии. Целлюлолитики были представлены подвижными споровыми и неспоровыми палочковидными бактериями морфотипов *Clostridium* sp. и *Cellvibrio* sp. Среди сульфатредуцирующих микроорганизмов преобладали Грам–бактерии в форме вибриона (*Desulfovibrio* sp.) и споровые палочковидные Грам+ бактерии (возможно, *Desulfotomaculum* sp.).

Таблица 2

Микробные сообщества источников Кучигер

Место отбора	T, °C	Описание пробы
Грифон	42,0	Серый ил
Ручей	30,0	Скопления белых нитей, прикрепленных ко дну
Колодец	32,0	Цианобактериальный мат толщиной 1,5 см, состоящий из 5 слоев: 1) бурая поверхность с бугристыми отростками, 2) студенистый, зеленого цвета (3 см), 3) белесые лохмотья (0,1–0,2 см), 4) розовый с белыми прожилками (0,5 см), 5) разлагающаяся масса черного цвета
Дальний	34,0	Тонкий цианобактериальный мат зеленого цвета с белыми и пурпурными пятнами

Была изучена интенсивность микробного разложения белка и целлюлозы *in situ* при помощи аппликационного метода (табл. 3). Исследования показали, что среднесуточная скорость разложения белка в термальных источниках варьировала от 1,7 до 2,8 %. Максимальные значения этого процесса выявлены в роднике «Грифон» источника Кучигер. Скорость разложения целлюлозы в исследуемых сероводородных источниках была ниже скорости разложения белка и составляла 1,1–1,7 % в сутки. Целлюлолитическая активность микробного сообщества была примерно одинакова в диапазоне температур 30–42 °C.

Таблица 3

Разложение белка и целлюлозы в источник Кучигер

Станция	Температура, °C	Разложение, % в сутки	
		белка	целлюлозы
Грифон	42,0	2,80	1,70
Дальний	34,0	2,20	1,50
Ручей	30,0	1,70	1,10

Микробные сообщества гидротермы Кучигер являются высокопродуктивными системами. Скорость продукции органического вещества достигала 17,921 г C/m² в сут. в цианобактериальном мате и 5,189 и 6,070 г C/m² в сут. в матах «Грифон» и «Старый колодец» соответственно.

Из терминальных процессов деструкции органического вещества в сероводородных источниках нами были изучены бактериальное образование метана и сульфатредукция.

Поступление значительных количеств сульфатов и легкоразлагаемых органических веществ способствует деятельности сульфатредуцирующих бактерий. В гидротерме Кучигер скорость сульфатредукции достигала 0,12–0,5 мг S/кг сут. Максимальная скорость выявлена в источнике «Колодец». Скорость образования метана в гидротерме составляла 2,6–24,5 мкл CH₄/кг сут. Наибольшая скорость была выявлена в микробных матах со станции «Колодец». Расход органического углерода бактериями в процессах сульфатредукции и метаногенеза приведен в таблице 4. В иловых отложениях и микробных матах изученных источников основной поток органического вещества используется для восстановления сульфатов. В большинстве проб сульфатредукторы используют на порядок больше органического вещества, чем метаногены. За сутки в 1 кг ила сульфатредукторами расходуется 0,09–0,4 мг С, тогда как метаногенами – 0,008–0,033 мг С. Активная деятельность сульфатредукторов объясняется относительно высокой концентрацией сульфатов, достигающей 106,3 мг/дм³. Сульфат-ионы поступают с подземными водами и образуются в ручьях по изливу в результате химического и микробиологического окисления сероводорода. Субстраты сульфатредуцирующих бактерий (низкомолекулярные органические вещества) образуются первичными анаэробами при деструкции автохтонного и аллохтонного органического вещества источников.

Таблица 4

Скорость микробиологических процессов сульфатредукции и метаногенеза

Место отбора	Тип пробы	Т, °С	Сульфатредукция		Метаногенез	
			мгS/кг сут.	мгC/кг сут.	мклCH ₄ /кг сут.	мгC/кг сут.
Грифон	Темно-серый ил	41	0,4	0,3	10,9	0,033
Ручей	Белый мат	33,7	0,12	0,09	2,6	0,008
Колодец	Цианобактериальный мат	36,7	0,50	0,4	24,5	0,07

Таким образом, проведенные исследования показали, что в местах выхода источника Кучигер и теплом ручье формируются микробные сообщества. Специфичность этих сообществ и функциональная активность микроорганизмов определяются физико-химическими условиями среды обитания: температурой, освещением и химическим составом воды. Количественная оценка активности микроорганизмов показывает, что фототрофные и хемотрофные микроорганизмы активно участвуют в процессах продукции и деструкции органического вещества, формировании химического состава вод и лечебных илов источника Кучигер.

Литература

1. Борисенко И. М., Замана Л. В. Минеральные воды Бурятской АССР. – Улан-Удэ: Бурят. кн. изд-во, 1978. – 162 с.
2. Микробные сообщества щелочных гидротерм / З. Б. Намсараев, В. М. Горленко, Б. Б. Намсараев., Д. Д. Бархутова. – Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2006. – 111 с.
3. Геохимическая деятельность микроорганизмов гидротерм Байкальской рифтовой зоны / Б. Б. Намсараев [и др.]. – Новосибирск: Гео, 2011. – 302 с.
4. Алекин О. А., Семенов А. Д., Скопинцев Б. А. Руководство по химическому анализу вод суши. – Л.: Гидрометеиздат, 1973. – 280 с.
5. Кузнецов С. И., Дубинина Г. А. Методы изучения водных микроорганизмов. – М.: Наука, 1989. – 288 с.
6. Водные системы Баргузинской котловины / В. В. Хахинов [и др.]. – Улан-Удэ: Изд-во Бурят. гос. ун-та, 2007. – 152 с.

References

1. Borisenko I. M., Zamana L. V. *Mineral'nye vody Buryatskoi ASSR* [Mineral water of Buryat ASSR]. Ulan-Ude: Buryat book publ. 1978. 162 p.
2. Namsaraev Z. B., Gorlenko V. M., Namsaraev B. B., Barkhutova D. D. *Mikrobynye soobshchestva shchelochnykh gidroterm* [Microbial communities of alkaline hydrotherms]. Novosibirsk: SB RAS Publ., 2006. 111 p.
3. Namsaraev B. B., Barkhutova D. D., Khakhinov V. V. et al. *Geokhimicheskaya deyatel'nost' mikroorganizmov gidroterm Baikalskoi riftovoi zony* [Geochemical activity of microorganisms in Baikal Rift Zone hydrotherms]. Novosibirsk: Geo, 2011. 302 p.
4. Alekin O. A., Semenov A. D., Skopintsev B. A. *Rukovodstvo po khimicheskomu analizu vod sushi* [Guidance on chemical analysis of surface water]. Leningrad: Gidrometeizdat, 1973. 280 p.
5. Kuznetsov S. I., Dubinina G. A. *Metody izucheniya vodnykh mikroorganizmov* [Methods of aquatic organisms studying]. Moscow: Nauka, 1989. 288 p.
6. Namsaraev B. B., Khakhinov V. V., Plyusnin A. M. et al. *Vodnye sistemy Barguzinskoi kotloviny* [Water systems of Barguzin basin]. Ulan-Ude: Buryat State University Publ., 2007. 152 p.

УДК 574.52

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА АКТИВНОСТЬ МИКРОБНОГО СООБЩЕСТВА ОЗЕРА БАЙКАЛ*

* Работа поддержана программой президиума РАН 23.8, РФФИ 15–44–04353 p_сибирь_a, Фондом содействия сохранению озера Байкал

© **Намсараев Баир Бадмабазарович**, доктор биологических наук, профессор, заведующий лабораторией микробиологии Института общей и экспериментальной биологии СО РАН
Россия, 670047, г. Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6, e-mail: bair_n@mail.ru

© **Дагурова Ольга Павловна**, кандидат биологических наук, старший научный сотрудник Института общей и экспериментальной биологии СО РАН
Россия, 670047, г. Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6, e-mail: dagur-ol@mail.ru

© **Гаранкина Валентина Петровна**, кандидат биологических наук, младший научный сотрудник Института общей и экспериментальной биологии СО РАН
Россия, 670047, г. Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6, e-mail: g_val_82@mail.ru

В воде и осадках озера Байкал определена интенсивность микробных процессов продукции и деструкции органического вещества. Установлено, что температура является важным фактором регуляции микробной деятельности в различных участках озера Байкал. Проведенные исследования показывают, что психрофильное микробное сообщество играет важную роль в круговороте веществ и энергии при низких температурах, характерных для озера Байкал.

Ключевые слова: скорость микробных процессов, температурный режим, заливы, озеро Байкал, продукция и деструкция органического вещества, психрофильное микробное сообщество.

INFLUENCE OF TEMPERATURE ON THE MICROBIAL COMMUNITIES ACTIVITY OF LAKE BAIKAL

Namsaraev Bair B., Doctor of Biological Sciences, Professor, Head laboratory of Microbiology, Institute of General and Experimental Biology SB RAS
6, Sakhyanovoy, Ulan-Ude, 670047, Russia

Dagurova Olga P., candidate of biological sciences, research scientist, Laboratory of Microbiology, Institute of General and Experimental Biology SB RAS
6, Sakhyanovoy, Ulan-Ude, 670047, Russia

Garankina Valentina P., candidate of biological sciences, senior research, Laboratory of Microbiology, Institute of General and Experimental Biology SB RAS
6, Sakhyanovoy, Ulan-Ude, 670047, Russia

The intensity of microbial processes of production and destruction of organic matter was determined in the water and sediments of Lake Baikal. It was revealed that temperature is an important factor in the regulation of microbial activity in various parts of Lake Baikal. Studies showed that the psychrophilic microbial community plays an important role in the cycle of matter and energy at low temperatures in Baikal.

Keywords: intensity of microbial processes, temperature, bays, Lake Baikal, production and destruction of organic matter, psychrophilic microbial community.

Экологические факторы среды обитания влияют на распространение и активность микроорганизмов [1, 2]. Температура, минерализация, pH, содержание кислорода, органического и неорганического веществ в основном определяют функциональное разнообразие микроорганизмов, их численность и скорость, проводимых ими процессов.

Стабильно низкие температуры (от +3 до +6,2 °C) в придонных слоях воды верхних слоев осадков глубоководных районов озера Байкал определяют развитие и функционирование психрофильного микробного сообщества, которое участвует в круговороте веществ и энергии [3, 4].

Объекты и методы исследования

Пробы осадков отбирали на мелководье в стерильную посуду, пелиагали – при помощи грейфера, прямоточных геологических трубок и подводного обитаемого аппарата «Мир».

Температуру воды и донных осадков измеряли с помощью сенсорного электротермометра Prima (Португалия). Скорость процессов продукции и деструкции в воде и осадках определяли по методу Винберга. Скорость образования метана и сульфатредукции определена радиоизотопным методом [5]. Пробы воды отбирали в 25 мл пенициллиновые флаконы с резиновыми пробками, которые закрывали алюминиевыми крышками, осадков – в пластиковые шприцы с резиновыми пробками. В пробы вводили 0,1–0,2 мл раствора $\text{NaH}^{14}\text{CO}_3$ и $\text{Na}^{35}\text{SO}_4$, инкубировали в течение 1–2 суток и фиксировали формалином. Обработку фиксированных проб производили по известным методикам.

Результаты и обсуждение

Пробы донных отложений были отобраны в различных районах оз. Байкал с глубин от 2 до 1571 м. В мелководных станциях осадки были представлены илистым или мелкозернистым песком, в глубоководных станциях – различными типами илов. Температура воды и поверхностных слоев осадков мелководья исследованных районов варьировала от 0,2 (зима) до 24,1 °С (лето). В весенне-летне-осенний период температура изменялась в зависимости от погодных условий. Температура придонной воды и осадков глубоководных районов была более стабильной и составляла 3,1–6,4 °С. Значения pH были нейтральными или слабощелочными (6,7–8,2).

Определение скорости микробных процессов продукции и деструкции органического вещества в водной толще и донных осадках залива Провал было проведено в весенне-летне-осенний период (табл. 1). Полученные результаты показывает прямую зависимость микробной активности от температуры. Наибольшие скорости выявлены при летнем прогреве воды до 14–22 °С. В июле 2008 г. при температуре воды от 17 до 22 °С скорость продукции и деструкции достигает 168 и 152 мкг С/л сут. Высокие скорости фотосинтеза и темновой фиксации (86,65 и 4,25 мкг С/л сут. соответственно) измерены в августе 2009 г. при температуре 18,8 °С.

Таблица 1

Продукция и деструкция органического вещества в воде залива Провал (мкг С/л сут.)

Год	Дата	T, °C	Горизонт, м	Фотосинтез	Темновая фиксация CO ₂	Продукция	Деструкция
2008	08.04	1,7	0,1	0,44–0,81	0,41–1,19	16,0	57,6
	10.07	21–22	0,1–0,5			64–168	48–152
		17	1	0,59–1,64	1,27	96,0	152,0
	11.11	14,7	0,1			48–120	32–120
2009	30.04	2,1	0,1–0,5			15,2–28,0	12,8–42,4
		1,5	1–1,5			19,2–40,8	40,8–51,2
	25.06	14–17	0,1–0,5		0,87	15,2–23,2	32–48,8
	13.08	18,8	0,1	15,85–86,65	2,96–4,25	16,7–16,8	30,4–37,6
	12.11	1,3	0,1			0	96,8
2010	14.04	1,8	0,1			12,8	90,4
	12.05	0,5	0–0,5	2,15–5,52	1,95–2,44		
	05.07	16,5	0,1	167,13	5,29	96,0	80,0

Повышение температуры в верхних слоях осадков в весенне-летне-осенний период влияет на активность микробного сообщества. Высокие скорости фотосинтеза и темновой фиксации CO₂ в поверхностных слоях осадков мелководных заливов наблюдаются в летних пробах, когда температура осадков поднимается до 13–15 °С. Максимальная скорость фотосинтеза (0,55 мкг С/дм³ сут.) и темновой фиксации CO₂ измерена в пробах, отобранных при температурах 12,6 и 13,8 °С соответственно. Высокая скорость аэробной деструкции (110,6 мкг С/дм³ сут.) зафиксирована в пробах, отобранных в сентябре при температуре 12,9 °С. В анаэробных условиях при температуре 13,8 °С скорость деструкции достигает 64,74 мкг С/дм³ сут. (табл. 2).

Таблица 2

Фотосинтез и темновая фиксация CO₂ в осадках залива Провал (мкг С/дм³ сут.)

Дата	t, °C	Тип пробы	Фото синтез	Темновая фиксация CO ₂	Аэробная деструкция	Анаэробная деструкция
07. 2008	12,6	песок	0,09	0,01	3,45	3,88
		илистый песок	0,48–0,55	0,62–0,95	2,18–3,27	2,59–3,09
09. 2008	12,9	ил			110,59	41,47
07. 2009	15,8	песок	–	0,20–0,38		
		илистый песок	–	0,12–0,91		
	11,4	ил	–	0,25–0,44		
08. 2009	13,8	песок	–	6,98	54,82	64,74
		илистый песок	–	22,30		
05 2010	0	лед	0,10	0,07		
07. 2010	14,7	илистый песок	–	41,78		

Количественная оценка активности микроорганизмов показывает, что температура является важным фактором регуляции микробной деятельности в мелководных участках озера. Весенний прогрев воды и относительно высокие температуры в течение лета и ранней осени в прибрежных водах и осадках, особенно в заливах, благоприятствуют активной деятельности микробного сообщества. Высокие скорости продукции и деструкции органического вещества измерены в водах залива Провал в июле – сентябре. В донных осадках этого залива высокие скорости процессов продукции и деструкции зафиксированы при относительно высоких температурах в августе и сентябре.

В глубоководных осадках, где измерены низкие температуры в пределах 3,1–5,7 °C, развиваются психрофильные прокариоты. Это сообщество, адаптированное к низким температурам, активно участвует в процессах круговорота биогенных элементов. В этих осадках зафиксированы максимальные значения скорости аэробной и анаэробной деструкции, равные 24,3 и 59,7 мг С/см³ сут. соответственно (табл. 3).

Таблица 3

Расход C_{орг} в микробных процессах в осадках озера Байкал (мг С/см³ сут.)

Район	Глубина, м	T, °C	Аэробная деструкция	Анаэробная деструкция	Сульфат-редукция	Метаногенез
Глубоководные осадки	120–1571	3,1–5,7	1,2–24,3	6,2–59,7	0,00001–0,0068	0,0001–6,24
Район разгрузки углеводородов	96–260	3,2–6,1			0,0001–0,099	0,0001–0,08
Мелководные осадки	0,1–12	2–13	4,2–18,5	4,4–8,6	0,0001–0,0004	0,0004–0,05
бухта Фролиха	15–460	3,7–6,5			0,0001–0,0178	0,0192–15,63
Заливы	0,1–5	0,5–22	2,1–15,7	2,5–13,5	0,00001–0,01003	0,0006–0,0426

Определение скорости микробных процессов показывает, что бактериальное образование метана является основным терминальным процессом разложения органического вещества в глубоководных и мелководных осадках Байкала. В 1 кг ила за сутки на образование биогенного метана расходуется до 15,63 мг С, тогда как на восстановление сульфатов – только до 0,099 мг С. Активная деятельность метаногенных архей оказывает ключевое влияние на потоки вещества и энергии в биоценозе донных отложений озера Байкал, особенно в районах термальных проявлений в бухте Фролиха.

Таким образом, экологические условия в донных осадках озера Байкал благоприятствуют деятельности анаэробного психрофильного сообщества. Хемолитотрофы и фототрофы участвуют в продукции органического вещества. Процесс деструкции осуществляется органо- и хемолитотрофными анаэробами. Низкая концентрация сульфатов в воде и осадках озера ограничивает активность сульфатредукторов – конкурентов метаногенов на терминальных этапах анаэробной деструкции органического вещества. Поэтому большая часть органического вещества на конечных этапах анаэробной

деструкции используется для синтеза метана. Проведенные исследования показывают, что психрофильное микробное сообщество играет важную роль в круговороте веществ и энергии при низких температурах, характерных для озера Байкал.

Литература

1. Кузнецов С. И. Микрофлора озер и ее геохимическая деятельность. – Л.: Наука, 1970. – 440 с.
2. Громов Б. В., Павленко Г. В. Экология бактерий. – Л.: Изд-во ЛГУ, 1987. – 248 с.
3. Максимова Э. А., Сергеева И. А., Максимов В. Н. Микробиология донных отложений Байкала. – Иркутск: Изд-во Иркут. гос. ун-та, 1991. – 160 с.
4. Намсараев Б. Б., Земская Т. И. Микробиологические процессы круговорота углерода в донных осадках озера Байкал. – Новосибирск: Наука, 2000. – 115 с.
5. Кузнецов С. И., Дубинина Г. А. Методы изучения водных микроорганизмов. – М.: Наука, 1989. – 288 с.

References

1. Kuznetsov S. I. *Mikroflora ozer i ee geokhimicheskaya deyatel'nost'* [Microflora of lakes and geochemical activity]. Leningrad: Nauka, 1970. 440 p.
2. Gromov B. V., Pavlenko G. V. *Ekologiya bakterii* [Ecology of bacteria]. Leningrad: Leningrad State University Publ., 1987. 248 p.
3. Maksimova E. A., Sergeeva I. A., Maksimov V. N. *Mikrobiologiya donnykh otlozhenii Baikala* [Microbiology of Lake Baikal bed silt]. Irkutsk: Irkutsk State University Publ., 1991. 160 p.
4. Namsaraev B. B., Zemskaya T. I. *Mikrobiologicheskie protsessy krugovorota ugleroda v donnykh osadkakh ozera Baikal* [Microbiological processes of carbon cycle in Lake Baikal bed silt]. Novosibirsk: Nauka, 2000. 115 p.
5. Kuznetsov S. I., Dubinina G. A. *Metody izucheniya vodnykh mikroorganizmov* [Methods of aquatic organisms studying]. Moscow: Nauka, 1989. 288 p.

УДК 579+54

ВЛИЯНИЕ СОДЕРЖАНИЯ КАРБОНАТОВ И ХЛОРИДА НА РОСТ И РАЗВИТИЕ КУЛЬТУР ЦИАНОБАКТЕРИЙ ИЗ ЭКСТРЕМАЛЬНЫХ МЕСТООБИТАНИЙ*

* Работа выполнена при финансовой поддержке грантов РФФИ №№ 15-04-01275, 15-44-04302 и МОН РФ № 1990

© **Цыренова Дулма Доржиевна**, кандидат биологических наук, лаборатория микробиологии Института общей и экспериментальной биологии СО РАН

Россия, 670047, г. Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6, e-mail: baldanovad@rambler.ru

© **Басагаев Соил Баирович**, аспирант Бурятского государственного университета

Россия, 670000, г. Улан-Удэ, ул. Смолина, 24а, e-mail: basagaev_soil@mail.ru

© **Намсараев Зоригто Баирович**, кандидат биологических наук, научный сотрудник лаборатории экологии и геохимической деятельности микроорганизмов Института микробиологии им. С. Н. Виноградского РАН, начальник лаборатории электробиосинтеза НИЦ «Курчатовский институт»
Россия, 117312, г. Москва, пр. 60-летия Октября, 7/2, e-mail: zorigto.one@gmail.com

Изучено влияние содержания карбонатов и хлорида на рост и развитие культур цианобактерий из экстремальных местообитаний. Показано, что культуры развивались при концентрации NaCl до 300 г/дм³ и карбонатов до 175 г/дм³.

Ключевые слова: экстремальные местообитания, галофилы, натронофилы, цианобактерии, карбонаты, хлориды.

INFLUENCE OF CARBONATES AND CHLORIDE CONTENT ON THE GROWTH AND DEVELOPMENT OF CYANOBACTERIA CULTURES OF EXTREME HABITAT

Tsyrenova Dulma D., candidate of biological sciences, Laboratory of Microbiology, Institute of general and experimental biology SB RAS

6, Sakhyanovoy, Ulan-Ude, 670047, Russia, e-mail: baldanovad@rambler.ru

Basagaev Soil B., postgraduate, Laboratory of Microbiology, Buryat State University

24a, Smolina, Ulan-Ude, 670000, Russia, e-mail: basagaev_soil@mail.ru

Namsaraev Zorigto B., candidate of biological sciences, Laboratory of Ecology and Geochemical Activity of Microorganisms RAS, Winogradsky Institute of Microbiology, National Research Centre «Kurchatov Institute»

7/2, October 60 years, Moscow, 117312, Russia, e-mail: zorigto@gmail.com

The influence of the content of carbonate and chloride on the growth and development of the cultures of cyanobacteria from extreme habitats was studied. Cultures were developed at the concentration of NaCl up to 300 g/dm³ and carbonates up to 175 g/dm³.

Keywords: extreme habitats, halophiles, natronophiles, cyanobacteria, carbonates, chlorides.

Цианобактерии экстремальных местообитаний (высокоминерализованные содовые озера и щелочные гидротермы) привлекают интерес ученых тем, что изучены намного слабее цианобактерий, развивающихся в околонеutralных условиях (галофильные сообщества соленых озер и лагун, а также гидротерм с умеренными значениями pH).

Целью работы является исследование функциональной активности культур цианобактерий, выделенных из экстремальных местообитаний, при различных концентрациях хлорид- и карбонат-ионов.

Объект и методы исследования

Объектами исследования являлись термальный источник Гарга (Забайкалье) и содово-соленые озера Забайкалья (Хилганта, Борзинское, Доронинское) и Кулундинской степи (Алтайский край) [1, 2].

Выделение монокультур цианобактерий проводили на агаризованных средах с помощью стереоскопического микроскопа МС-2 (Россия) с увеличением 7х-90х. Азотфиксирующие цианобактерии выделяли на безазотистой среде Заррука. Культивирование проводили в условиях лабораторного лю-

миностата в непрерывном режиме при температуре 20–25 °С и освещенности 2 000 лк. Чистоту культур контролировали микроскопически.

Исследование функциональной активности культур цианобактерий при различных концентрациях хлорид- и карбонат-ионов проводили в на выделенных монокультурах цианобактерий. Концентрации NaCl и карбонатов варьировали от 0 до 300 г/л: 0, 1, 5, 10, 20, 50, 100, 150, 200, 250, 300. Раствор карбонатов состоял из смеси Na₂CO₃ и NaHCO₃ в соотношении 8:2. Выращивание цианобактерий проводили в условиях лабораторного люминистата с освещением на поверхности среды 2000 лк. Накопление биомассы культурами определяли по оптической плотности этанольных экстрактов на спектрофотометре СЕСИL 1021 (США). Продолжительность эксперимента составила от 4 до 8 недель.

Результаты и обсуждение

Выделение культур цианобактерий. Из микробных матов было выделено 14 культур цианобактерий, из них 8 культур из озера Хилганта, 5 культур из остальных озер и одна культура из источника Гарга (табл. 1).

Таблица 1

Культуры цианобактерий, выделенные из экстремальных местообитаний

Обозначение	Место выделения	Таксон
Kh-11.8.1	оз. Хилганта	<i>Leptolyngbya foveolarum</i>
Kh-11.5	-//-	<i>Leptolyngbya</i> sp.
S 142	-//-	<i>Leptolyngbya</i> sp.
Kh-11.3	-//-	<i>Oscillatoria brevis</i>
Kh-11	-//-	<i>Oscillatoria brevis</i>
Kh-11.5.1	-//-	<i>Oscillatoria</i> sp.
S 134	-//-	<i>Nodularia</i> sp.
Kh-11-10 № 2	-//-	<i>Microcoleus chthonoplastes</i>
Dor-08	оз. Доронинское	<i>Gloeocapsa minuta</i>
9 Kl	оз. Кулунда	<i>Gloeocapsa minuta</i>
10 Kl T1	-//-	<i>Anabaena variabilis</i>
10 Kl T2	-//-	<i>Nodularia horveyana</i>
Bor	оз. Борзинское	<i>Halotheca</i> sp.
Scyt	ист. Гарга	<i>Mastigocladus laminosus</i>

Культуры, выделенные из озера Хилганта, относились к нитчатым цианобактериям. По морфологическим характеристикам три культуры являлись представителями рода *Oscillatoria*, три – *Leptolyngbya* и две – *Nodularia* и *Microcoleus*. Из остальных водоемов были выделены 2 культуры, относящиеся к роду *Gloeocapsa*, по одной культуре – к *Halotheca*, *Scytonema*, *Nodularia* и *Anabaena*.

Рост культур цианобактерий при различных концентрациях NaCl и карбонатов. Результаты лабораторного эксперимента по определению влияния содержания карбонатов и хлорида на рост и развитие культур представлены на рис. 1 и 2.

Азотфиксирующие культуры 10 KL T.1 и 10 KL T.2 имели одинаковый диапазон роста при концентрации карбонатов от 0–50 г/л (оптимум при 0–2, 10–20 г/л) и широкий диапазон роста при NaCl от 0–300 г/л (оптимум 2 и 200, 100–200 г/л). Это одно из самых высоких значений концентрации NaCl, при котором показано развитие в культуре гетероцистных цианобактерий. Известные культуры *Nodularia* и *Anabaena* способны развиваться при солености не выше морской [3], хотя и отмечалось их присутствие в природных образцах при более высокой солености [4]. Морфологически идентичные культуры Kh-11.8.1, Kh-11.5 и S 142 имели различный диапазон (0–100, 0–5 и 0–50 г/л) и оптимум (10, 0 и 5 г/л) роста карбонатов. Диапазон роста при NaCl был широким (0–150, 0–300 и 0–300 г/л) с оптимумом при 10, 5 и 0–2 г/л.

Культуры Kh-11 и Kh-11.3, отнесенные к роду *Oscillatoria*, проявили себя сходным образом как натронофильные (диапазон роста у обеих культур от 0 до 50 г/л, оптимум при 2 и 20 г/л) и галофильные (диапазон роста 0–300, 0–100 г/л, оптимум при 5 и 50 г/л).

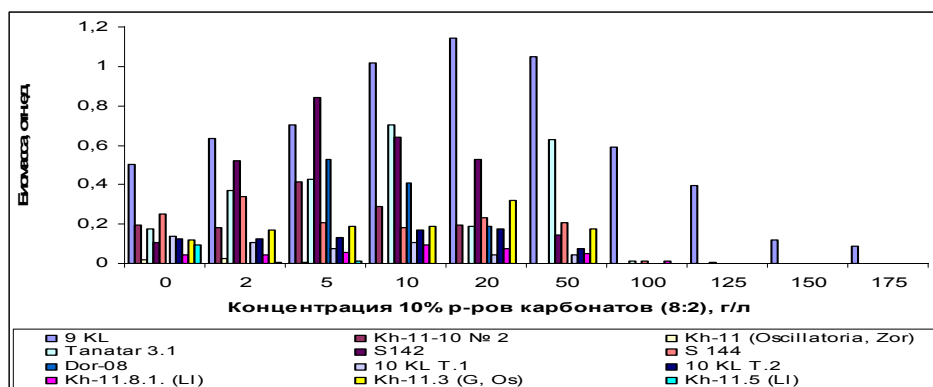


Рис. 1. Выход культур цианобактерий при различных концентрациях карбонатов

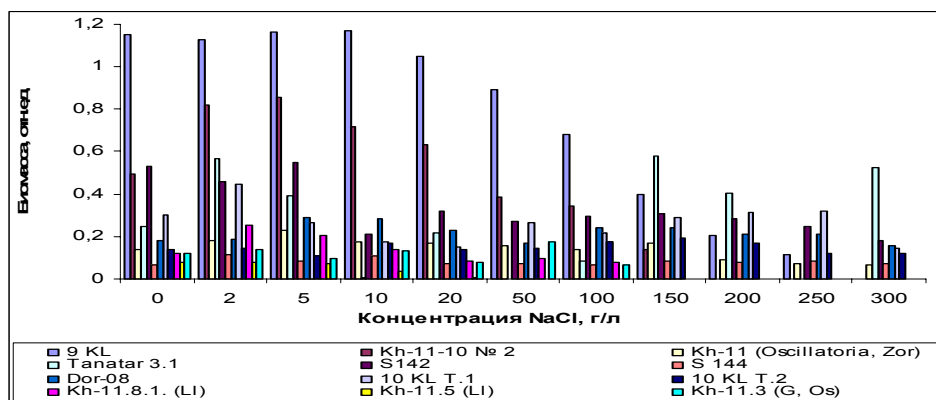


Рис. 2. Выход культур цианобактерий при различных концентрациях NaCl

Одноклеточные культуры 9 KL и Dor-08 также являлись натронофилами с диапазоном роста от 0–175 г/л (оптимум при 5 и 20 г/л) и галофилами с диапазоном роста от 0–300 г/л (оптимум при 0–10 г/л и 5–20 г/л). Культура Kh-11.10 № 2 имела небольшой диапазон роста карбонатов (0–20 г/л) с оптимумом при 5 г/л, и напротив характеризовалась широким диапазоном роста при NaCl (1–150 г/л) с оптимумом от 2 до 2 г/л.

Таким образом, выделенные культуры цианобактерий по отношению к соли проявили себя как галофилы, способные развиваться при содержании NaCl до 300 г/л. По отношению к карбонатам – натронофилы, имеющие оптимум развития при 5–50 г/л карбонатов.

Литература

1. Солончатые и соленые озера Забайкалья: гидрохимия, биология / В. В. Хахинов [и др.]. – Улан-Удэ: Изд-во Бурят. гос. ун-та. – 2009. – 340 с.
2. Геохимическая деятельность микроорганизмов гидротерм Байкальской рифтовой зоны / Б. Б. Намсараев [и др.]. – Новосибирск: Гео, 2011. – 302 с.
3. Lehtimäki J., Lyra C., Suomalainen S. and oth. Characterization of Nodulariastrains, cyanobacteria from brackish waters, by genotypic and phenotypic methods // *Int. J. Syst. Evol. Microbiol.* – 2000. – Vol. 50. – P. 1043–1053.
4. Веснина Л. В., Митрофанова Е. Ю., Лисицина Т. О. Планктон соленых озер территории замкнутого стока (юг Западной Сибири, Россия) // *Сибирский экологический журнал.* – 2005. – Т. 2. – С. 221–233.

References

1. Namsaraev B. B., Khakhinov V. V., Barkhutova D. D. et al. *Solonovatyie i solenye ozera Zabaikal'ya: gidrokhimiya, biologiya* [Bracken and saline lakes of Transbaikal: hydrochemistry and biology]. Ulan-Ude: Buryat State University Publ. 2009. 340 p.
2. Namsaraev B. B., Barkhutova D. D., Khakhinov V. V. et al. *Geokhimicheskaya deyatel'nost' mikroorganizmov gidroterm Baikalskoi riftovoi zony* [Geochemical activity of microorganisms of Baikal Rift Zone hydrotherms]. Novosibirsk: Geo, 2011. 302 p.
3. Lehtimäki J., Lyra C., Suomalainen S. et al. Characterization of Nodulariastrains, cyanobacteria from brackish waters, by genotypic and phenotypic methods. *Int. J. Syst. Evol. Microbiol.* 2000. V. 50. P. 1043-1053.
4. Vesnina L. V., Mitrofanova E. Yu., Lisitsina T. O. Plankton solenykh ozer territorii zamknutogo stoka (yug Zapadnoi Sibiri, Rossiya) [Plankton of saline lakes of the closed runoff territory (south of Western Siberia, Russia)]. *Sibirskii ekologicheskii zhurnal – Siberian Journal of Ecology.* 2005. V. 2. Pp. 221–233.

УДК 553.791

**ИССЛЕДОВАНИЕ МИНЕРАЛЬНЫХ ИСТОЧНИКОВ КРЕМНИСТОГО СОСТАВА
БАРГУЗИНСКОЙ ДОЛИНЫ***

* Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ №12-05-00871-а, интеграционного гранта СО РАН №5 и МОН № 1990

© **Ульзетуева Ирина Дабаявна**, кандидат географических наук Байкальского института природопользования СО РАН

Россия, 670047, Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6, e-mail: idulz@mail.ru

© **Хахинов Вячеслав Викторович**, доктор химических наук, профессор Байкальского института природопользования СО РАН

Россия, 670047, Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6, e-mail: khakhinov@mail.ru

© **Будаева Виктория Сергеевна**, студент Бурятского государственного университета

Россия, 670000, г. Улан-Удэ, ул. Смолина, 24а, e-mail: viktoriya.budaeva.94@mail.ru

© **Ванжилов Александр Юрьевич**, студент Бурятского государственного университета

Россия, 670000, г. Улан-Удэ, ул. Смолина, 24а

Исследованы термальные источники Баргузинской долины (Республика Бурятия). Определено, что характерной особенностью минеральных вод является наличие в их составе высоких концентраций кремниевой кислоты и фторид-иона. Представлены результаты гидрохимического изучения термальных вод с наиболее высоким дебитом. Результаты гидрохимического анализа соотнесены в соответствии с государственными стандартами минеральных вод к определенным группам бальнеологических вод. Даны рекомендации по использованию вод в лечебных целях.

Ключевые слова: минеральные источники, гидрохимия, кремний, фторид, сероводород, бальнеология, термальные воды.

**STUDIES OF THE MINERAL SPRINGS OF SILICEOUS COMPOSITION
IN THE BARGUZIN VALLEY**

Ulzetueva Irina D., candidate of geography sciences, Baikal Institute of Nature Management SB RAS
6, Sakhyanovoy, Ulan-Ude, 670047, Russia, e-mail: idulz@mail.ru

Khakhinov Vyacheslav V., doctor of chemical sciences, Professor, Baikal Institute of Nature Management SB RAS

6, Sakhyanovoy, Ulan-Ude, 670047, Russia, 6, e-mail: khakhinov@mail.ru

Budaeva Viktoriya S., student, Buryat State University

24a, Smolina, Ulan-Ude, 670000, Russia, e-mail: viktoriya.budaeva.94@mail.ru

Vanzhilov Alexander Yu., student, Buryat State University

24a, Smolina, Ulan-Ude, 670000, Russia

The thermal springs of the Barguzin Valley (Republic of Buryatia) were studied. It was determined that the specific feature of the mineral springs was high concentrations of silicon acid and fluoride-ion. The results of hydrochemical studies of the thermal waters were presented with the highest debit. The results of hydrochemical analysis correlate with the State Standards of mineral waters for particular groups of balneological waters. Recommendations to use mineral waters for therapeutic purposes were suggested.

Keywords: mineral springs, hydrochemistry, silicon, fluoride, hydrogen sulfide, balneology, thermal waters.

Минеральные источники Баргузинской долины (Республика Бурятия РФ) относятся к азотным термальным кремнистым водам Байкальской гидроминеральной области. Формирование химического состава вод связано с геоструктурными, гидрохимическими и геотермальными условиями. Высокая сейсмичность района обусловлена разломами, активизированными на современном этапе геологического развития. Об активности зон глубинных рельефообразующих бортовых разломов свидетельствует обилие термальных и минеральных источников, расположенных на пересечениях этих зон горными речными долинами [1, 2].

Кремнистые воды источников имеют разнообразный химический состав, но объединяет их наличие в составе условно эссенциального микроэлемента – кремния. Формы соединений кремния весьма разнообразны. В минеральных водах содержание растворенного кремнезема в виде метакремниевой (редко ортокремниевой) кислоты может достигать половины общей минерализации, что не может не сказаться на их физико-химических свойствах. Поступление кремния в раствор происходит за счет процессов растворения кремнийсодержащих пород и минералов, которые имеют различную растворимость. При обычных температурах растворимость кварца (6–14 мг/дм³) меньше растворимости аморфного кремнезема (100–120 мг/дм³). В подавляющем большинстве природные воды являются ненасыщенными по отношению к кремнезему. Кремний может образовывать коллоидные растворы, возникающие при высоких содержаниях в воде за счет процессов полимеризации. Нижняя граница концентрации растворенного кремнезема, при которой в воде начинают появляться полимерные формы, разными авторами приводится по-разному. Примером природных растворов, в которых кремнезем может находиться в полимерных формах, являются воды термальных источников, имеющих глубинное происхождение в условиях повышенного давления. Щелочная среда, повышенная температура и давление способствуют накоплению этого компонента в термальных водах. Процессы накопления могут усиливаться в присутствии в воде насыщенных растворов фтористого натрия.

Несмотря на широкое распространение кремния в природных водах и существенную роль его в протекании многих физико-химических процессов, количественному определению этого компонента уделяется мало внимания. Количество кремниевой кислоты по требованиям Государственного стандарта на питьевые минеральные воды должно быть не менее 50 мг/дм³, верхняя граница лечебной концентрации для внутреннего потребления составляет 120–130 мг/дм³, для наружного использования может достигать до 300 мг/дм³ [3, 4]. Подробные сведения о содержании кремнезема в природных водах необходимы не только для оценки масштабов миграции этого компонента, но и для решения вопроса, касающегося интенсивности выветривания пород, проблемы их происхождения.

В работе рассмотрен ряд кремнистых термальных вод минеральных источников Баргузинской долины. Характерной особенностью вод минеральных источников Баргузинской долины является наличие в их составе высоких концентраций кремниевой кислоты и фторид-иона.

Термальные источники Алла расположены у подножья Баргузинского хребта при выходе из горного массива. Высота над уровнем моря 706 м. Максимальная температура составляет 57–72 °С, дебит до 80 м³/сут. Вода поднимается по тектоническим трещинам на поверхность, охлаждается, смешиваясь в песчано-галечных отложениях с грунтовыми водами. По органолептическим показателям вода с пресным вкусом, прозрачная, без цвета, с сероводородным запахом, без осадка. Преобладающими анионами, определяющими состав воды, являются гидрокарбонат-ионы в концентрации 122,5 мг/дм³ и сульфат-ионы в концентрации 39,6 мг/дм³. Из катионов преобладают ионы натрия (суммарно с калием) в количестве 108,6 мг/дм³. Минерализация составляет 430 мг/дм³, рН 9,3. В воде источника выявлена метакремниевая кислота в количестве 115,1 мг/дм³. Содержание сероводорода составляет 8,2 мг/дм³. В соответствии с критериями оценки минеральных вод вода источника является природной минеральной термальной кремнистой лечебной водой для наружного применения и может быть отнесена к 4-й группе бальнеологических вод (подгруппа 4.2, Уш-Бельдирский тип).

Умхейские термальные источники находятся на севере Баргузинской впадины. Очаг разгрузки минеральных вод приурочен к пересечению разнонаправленных разломов, перекрытых четвертичными отложениями. Высота над уровнем моря 603 м. Максимальная температура достигает 50 °С. По органолептическим показателям вода с пресным вкусом, прозрачная, без цвета, с сероводородным запахом, без осадка. Преобладающими анионами являются гидрокарбонат-ионы в концентрации до 120,5 мг/дм³ и сульфат-ионы до 76,5 мг/дм³, хлорид-ионы до 12,8 мг/дм³. Из катионов преобладают ионы натрия (суммарно с калием) в количестве до 102,9 мг/дм³. Минерализация составляет 400–420 мг/дм³, рН 9,4–9,6. В воде источника выявлена метакремниевая кислота в количестве 90–103,4 мг/дм³, сероводород в количестве 9,1–12,8 мг/дм³. В соответствии с критериями оценки минеральных вод вода источника является природной минеральной термальной кремнистой слабосероводородной лечебной водой для наружного применения и может быть отнесена к 4 группе бальнеологических вод.

Кучигерские термальные источники выходят на поверхность у северо-западного борта Баргузинской впадины. Очаг разгрузки минеральных вод приурочен к пересечению разнонаправленных разломов, перекрытых четвертичными отложениями. Геологическое строение месторождения термальных вод представлено глинистыми отложениями, которые характеризуются повышенной минерализацией, наличием свободного сероводорода и температурой 37–40 °С. Общий дебит источников со-

ставляет 10–11 л/с. По органолептическим показателям вода с пресным вкусом, прозрачная, без цвета, с сероводородным запахом, без осадка. Преобладающими анионами являются гидрокарбонат-ионы в концентрации 94,5–105,0 мг/дм³ и сульфат-ионы 77,0–97,5 мг/дм³, хлорид-ионы 9,8–16,1 мг/дм³. Из катионов преобладают ионы натрия (суммарно с калием) в количестве 101,7–111,7 мг/дм³. Минерализация составляет 420–470 мг/дм³, рН 9,05–9,55. Из биологически активных компонентов, достигающих бальнеологически значимой нормы, в воде источника выявлена метакремниевая кислота в количестве 99–117,1 мг/дм³ и сероводород в количестве 21,2–29,0 мг/дм³. В соответствии с критериями оценки минеральных вод вода источника является природной минеральной термальной кремнистой слабосероводородной лечебной водой для наружного применения и может быть отнесена к 4-й группе бальнеологических вод.

Источник Гарга вытекает из гор Икатского хребта. Дебит источника около 5 л/с, температура на изливе составляет 64–65 °С. По органолептическим показателям вода с пресным вкусом, прозрачная, без цвета, без запаха, без осадка. Преобладающими анионами являются гидрокарбонат-ионы в концентрации 189,5–210,5 мг/дм³ и сульфат-ионы в концентрации 218,4–260,5 мг/дм³, хлорид-ионы 47,0–49,5 мг/дм³. Из катионов преобладают ионы натрия (суммарно с калием) в количестве 264,6–277,5 мг/дм³. Минерализация воды на уровне 860–930 мг/дм³, рН 7,30–7,55. Из биологически активных компонентов, достигающих бальнеологически значимой нормы, в воде источника выявлена метакремниевая кислота в количестве 88,7–107,4 мг/дм³. В соответствии с критериями оценки минеральных вод вода источника является природной минеральной термальной кремнистой лечебной водой для наружного применения и может быть условно отнесена к 4-й группе бальнеологических вод (подгруппа 4.1, Кульдурский тип).

Воды Уш-Бельдирского типа в виде ванн используются при болезнях системы кровообращения (ревматические пороки сердца, гипертония и т. д.), костно-мышечной системы (артропатия, остепатия и др.), нервной системы (воспалительные болезни нервной системы, функциональные болезни нервной системы и т. д.), эндокринной системы, мочеполовой системы и кожных болезнях (дерматит, экзема и др.).

Воды Кульдурского типа в виде ванн используются при болезнях системы кровообращения (ревматические пороки сердца, гипертония и т. д.), костно-мышечной системы (артропатия, остепатия и др.), нервной системы (функциональные болезни нервной системы и т. д.), эндокринной системы (ожирение), мочеполовой системы и кожных болезнях (дерматит, экзема, рубцы и др.).

Таким образом, минеральные воды кремнистого состава источников Баргузинской долины содержат в своем составе биологически активные компоненты (кремниевая кислота, сероводород, фтор), достигающие бальнеологически значимой нормы, обладают выраженным лечебным действием.

Литература

1. Геохимическая деятельность микроорганизмов гидротерм Байкальской рифтовой зоны / В. В. Хахинов [и др.]. – Новосибирск: Гео, 2011. – 302 с.
2. Борисенко И. М., Замана Л. В. Минеральные воды Бурятской АССР. – Улан-Удэ: Бурят. кн. изд-во, 1978. – 162 с.
3. ГОСТ 23268.0–91, ГОСТ 23268.18–91. Воды минеральные питьевые лечебные, лечебно-столовые и природные столовые. Правила приемки и методы анализа. – М.: Изд-во стандартов, 1991. – 68 с.
4. Давыдова О. Б., Касьянова И. М., Кригорова С. А. Бальнеотерапевтическое значение кремнистых соединений в кремнесодержащих водах при их наружном применении // Вопросы курортологии, физиотерапии и ЛФК. – 1992. – № 2. – С. 30–34.

References

1. Namsaraev B. B., Barkhutova D. D., Khakhinov V. V. et al. *Geokhimicheskaya deyatel'nost' mikroorganizmov gidroterm Baikalskoi riftovoi zony* [Geochemical activity of microorganisms of Baikal Rift Zone hydrotherms]. Novosibirsk: Geo, 2011. 302 p.
2. Borisenko I. M., Zamana L. V. *Mineral'nye vody Buryatskoi ASSR* [Mineral water of Buryat ASSR]. Ulan-Ude: Buryat book publ. 1978. 162 p.
3. *GOST 23268.0-91, GOST 23268.18-91. Vody mineral'nye pit'evye lechebnye, lechebno-stolovye i prirodnye stolovye. Pravila priemki i metody analiza* [State Standart 23268.0-91, State Standart 23268.18-91. Mineral Water: drinking medicinal, medicinal-table and natural table. Inspection rules and methods of analysis]. Moscow: Standart publ., 1991. 68 p.
4. Davydova O. B., Kas'yanova I. M., Krikorova S. A. *Bal'neoterapevticheskoe znachenie kremnistykh soedinenii v kremnesoderzhashchikh vodakh pri ikh naruzhnom primenenii* [Balneotherapeutic value of silicon compounds for externally use of siliceous water]. *Voprosy kurortologii, fizioterapii i LFK Issues of balneology, physiotherapy and exercise therapy*. Moscow: Meditsina, 1992. No. 2. Pp. 30–34.

УДК 631.417.2

ЭЛЕМЕНТНЫЙ СОСТАВ ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ ПОЧВ СЕЛЕНГИНСКОГО ДЕЛЬТОВОГО РАЙОНА

© Мильхеев Евгений Юрьевич, кандидат биологических наук, научный сотрудник лаборатории биохимии почв Института общей и экспериментальной биологии СО РАН
Россия, 670047, г. Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6, e-mail: evg-milh@rambler.ru

Гуминовые кислоты дерновых лесных и луговых почв Селенгинского дельтового района характеризуются пониженным содержанием углерода, азота и имеют невысокую степень ароматизации и развитую алифатическую часть. Анализ элементного состава гуминовых кислот каштановых и луговых почв свидетельствует о том, что в условиях присутствия мерзлоты в почвогрунтах из обогащенных целлюлозо-лигнинным комплексом растительных остатков формируются почвы с пониженным содержанием углерода и азота в молекулах.

Ключевые слова: гуминовые кислоты, почва, элементный состав, степень бензоидности, химический состав почв, формирование почв.

THE ELEMENTAL COMPOSITION OF HUMIC ACIDS FROM SOILS OF THE SELENGA DELTA AREAS

Milkheev Evgeny Yu., candidate of biological sciences, Laboratory of Biochemistry Soil, Institute of General and Experimental Biology SB RAS
6, Sakhyanovoy, Ulan-Ude, 670047, Russia

Humic acid of sod forest and meadow soils of the Selenga delta areas were characterized by lowered concentration of carbon, nitrogen, low degree of aromatization and developed aliphatic part. Analysis of the elemental composition of humic acids and meadow chestnut soil indicate that in the presence of permafrost in the soil enriched from pulp signinum complex plant residues soils with the lowered content of carbon and nitrogen in the molecule are formed.

Keywords: humic acid, soil, elemental composition, degree of benzoindole, chemical composition of soils, soils formation.

Элементный состав гуминовых кислот (ГК) является одним из главных диагностических признаков гумусовых кислот и представляет значительный интерес для оценки их природы и свойств. Несмотря на относительную изученность основных типов почв дельты реки Селенги, исследование состава и свойств ГК, от «природы которых зависит устойчивое функционирование почвы в целом» [2], не проводилось. Устойчивость этих специфических соединений определяется строением и химическим составом, а также динамическим равновесием между разрушением и синтезом их структурных единиц [3].

Целью работы является изучение элементного состава ГК двух типов почв, сформированных в различных биоклиматических условиях.

В качестве объектов исследования было выбрано два типа почв дельты р. Селенги – дерновые лесные и луговые, а также выделенные из 0–20 см слоя этих почв малозольные сухие препараты ГК. В полученных препаратах на автоматическом элементном анализаторе «СНН-1106» определяли содержание углерода, водорода и азота. Дерновые лесные почвы среднесуглинистые, слабокислой реакции среды, с суммой поглощенных оснований – 25,5 мг-экв/100 г, с содержанием гумуса – 4,3 %. Луговые почвы суглинистого гранулометрического состава, щелочной реакции среды, с высоким содержанием гумуса – 7,2 %, сумма кальция и магния – 30,6 мг-экв/100 г почвы.

Полученные данные по элементному составу ГК (табл.) почв позволили отметить меньшее содержание углерода, водорода, азота и большее – кислорода, чем в ГК аналогичных почв других регионов. По данным [1, 2], содержание углерода в аналогичных почвах европейской части России, Западной Сибири составляет 54,5–55,5 %, то есть количество углерода в ГК исследуемых почв существенно ниже, поскольку почвы Забайкалья формируются в экстремально холодных климатических условиях.

Отношение С:Н, указывающее на конденсированность, а также зрелость молекулы ГК, представляет существенный интерес. Расширение отношения С:Н в ГК дерновых лесных почв до 13,9 по

сравнению с луговыми (12,5) указывало на несколько более высокую степень конденсированности первых, что позволило отметить, что ГК дерновых лесных почв химически сравнительно более зрелые и карбонизированные, чем ГК луговых почв.

Таблица

Элементный состав гуминовых кислот

Почва	C	H	N	O	Отношение				Степень бензоидности
					процентное		атомное		
					%				
Дерновая лесная	50,0	3,6	2,7	43,7	13,9	18,5	0,88	0,66	14
	38,7	34,1	1,6	25,6					
Луговая	48,8	3,9	4,0	43,3	12,5	12,2	0,94	0,67	10
	37,4	35,0	2,6	25,0					

над чертой – содержание элементов в массовых долях, под чертой – в атомных процентах

Закономерное возрастание содержания углерода и снижение количества водорода в препаратах ГК при переходе от луговых к дерновым лесным почвам объясняются нарастанием степени конденсированности молекулы. Величина отношения C:N обусловлена различным количеством гидролизуемых азотсодержащих соединений в ГК.

Известно, что более показателен вклад отдельных элементов в построение молекулы ГК, выраженный в атомных процентах. При этом отчетливо выявляется особый вклад водорода в построение молекул ГК, что указывает на относительную развитость углерода боковых алифатических цепей. Более высокое значение H:C в ГК луговых почв по сравнению с дерновыми лесными указывало на то, что ГК луговых почв имели меньшую степень ароматичности, чем дерновые лесные. По обогащенности азотом ГК дерновых лесных уступали луговым почвам, что объясняется химическим составом первоисточников гумуса, низкой биологической активностью почв. Показатель степени бензоидности (СБ), рассчитанный по модифицированной формуле Кревелена [2], препаратов дерновых лесных и луговых почв соответствовал низкому уровню, что согласуется с показателями отношения C:N. Эти величины при сравнении с аналогичными почвами Западной Сибири [1] значительно ниже, но близки к показателям дерново-подзолистых почв, вероятно, их сближают более жесткие условия формирования. Показатель СБ гуминовых кислот дерновых лесных почв также указывал на возрастание роли углерода ароматических структур в составе молекулы ГК.

Под влиянием криоаридных условий, низкой продолжительности периода биологической активности процессы окисления и дегидратации имеют низкую интенсивность, что приводит к накоплению неспецифических органических компонентов в периферической части молекулы ГК, поэтому и СБ их невысока.

Данные элементного состава ГК каштановых и луговых почв свидетельствуют о том, что в условиях присутствия мерзлоты в почвогрунтах из обогащенных целлюлозо-лигнинным комплексом растительных остатков формируются ГК с пониженным содержанием углерода и азота в молекулах.

Литература

1. Кленов Б. М. Устойчивость гумуса автоморфных почв Западной Сибири. – Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2000. – 173 с.
2. Орлов Д. С. Гумусовые кислоты почв и общая теория гумификации. – М.: Изд-во МГУ, 1990. – 325 с.
3. Попов А. И. Гуминовые вещества: свойства, строение, образование. – СПб.: Изд-во С.-Петерб. ун-та, 2004. – 248 с.

References

1. Klenov B. M. *Ustoichivost' gumusa avtomorfnykh pochv Zapadnoi Sibiri* [Stability of humus in Western Siberia automorphic soils]. Novosibirsk: SB RAS publ., 2000. 173 p.
2. Orlov D. S. *Gumusovye kisloty pochv i obshchaya teoriya gumifikatsii* [Humic acids of soils and general theory of humification]. Moscow: Moscow State University publ., 1990. 325 p.
3. Popov A. I. *Guminovye veshchestva: svoistva, stroenie, obrazovanie* [Humic substances: properties, structure, and formation]. St Petersburg: St Petersburg State University publ., 2004. 248 p.

Ф И З И К А

УДК 537.9, 536.425

ПЕРЕНОС ЭЛЕКТРЕТНЫХ ЗАРЯДОВ В НЕРАВНОВЕСНЫХ МЕЛКОДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМАХ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ВНУТРЕННЕГО ПОЛЯ

© **Бузунова Марина Юрьевна**, кандидат физико-математических наук, доцент кафедры общей физики Иркутского государственного университета

Россия, 664003, г. Иркутск, бул. Гагарина, 20, e-mail: buzunova@mail.ru

© **Цыдыпов Шулун Балдоржиевич**, доктор технических наук, заведующий кафедрой общей физики Бурятского государственного университета

Россия, 670000, г. Улан-Удэ, ул. Смолина, 24а, e-mail: shulun@bsu.ru

© **Щербаченко Лия Авенировна**, доктор технических наук, профессор, заведующая кафедрой общей физики Иркутского государственного университета

Россия, 664003, г. Иркутск, бул. Гагарина, 20, e-mail: irk.sherbachenko@mail.ru

© **Безрукова Яна Владимировна**, кандидат физико-математических наук, доцент кафедры общей физики Иркутского государственного университета

Россия, 664003, г. Иркутск, бул. Гагарина, 20, e-mail: yana.bezrukova@mail.ru

© **Карнаков Владимир Агафангелович**, доцент Иркутского государственного университета

Россия, 664003, г. Иркутск, бул. Гагарина, 20

© **Арская Лилия Игоревна**, аспирант кафедры общей физики Иркутского государственного университета

Россия, 664003, г. Иркутск, бул. Гагарина, 20

© **Барышников Дмитрий Сергеевич**, студент Иркутского госуниверситета

Россия, 664003, г. Иркутск, бул. Гагарина, 20, e-mail: barishnikov.d@mail.ru

Проведено исследование электретных свойств и процессов электропереноса в мелкодисперсной неравновесной системе природных углей. Выявлены закономерности спектров термостимулированных токов в гетерогенной системе неорганического происхождения. Обсуждается природа пиков и их взаимосвязь с электрофизическими превращениями и процессами взаимодействия фаз в данных системах.

Ключевые слова: диэлектрическая проницаемость, адсорбция, диэлькометрия, дисперсия, уголь, процессы электропереноса, электретные свойства.

TRANSFER OF ELECTRET CHARGES IN NON-EQUILIBRIUM FINE SYSTEMS UNDER THE INFLUENCE OF INTERNAL FIELD

Buzunova Marina Yu., candidate of physical-mathematical sciences, associate Professor, Department of General Physics, Irkutsk State University

20, Gagarina Blvd, Irkutsk, 664033, Russia

Tsydyпов Shulun B., Doctor of Technical Sciences, Head of Department of General Physics, Buryat State University

24a, Smolina, Ulan-Ude, 670000, Russia

Shcherbachenko Leya A., Doctor of Technical Sciences, Professor, Head of Department of General Physics, Irkutsk State University

20, Gagarina Blvd, Irkutsk, 664033, Russia

Bezrukova Yana V., candidate of physical-mathematical science, associate professor, Department of General Physics, Irkutsk State University

20, Gagarina Blvd, Irkutsk, 664033, Russia

Karnakov Vladimir A., associate Professor, Department of General Physics, Irkutsk State University

20, Gagarina Blvd, Irkutsk, 664033, Russia

Arskay Lily I., graduate, Department of General Physics, Irkutsk State University

20, Gagarina Blvd, Irkutsk, 664033, Russia

Barishnikov Dmitry S., student, physics faculty, Irkutsk State University

20, Gagarina Blvd, Irkutsk, 664033, Russia

The research of electret properties and processes of electrotransfer in non-equilibrium fine system of natural coals was conducted. The ranges patterns of thermostimulated currents in the heterogeneous system of inorganic origin were revealed. The nature of peaks and their interrelation with electrophysical transformations and processes of phase interaction in these systems was discussed.

Keywords: dielectric permeability, adsorption, dielectric spectroscopy, dispersion, coal, processes of electrotransfer, electret properties.

В настоящее время проводятся интенсивные исследования электрофизических свойств и структуры гетерогенных систем матричного типа, которые могут быть получены легированием сплошных сред частицами с развитой поверхностью. Известно, что свойства таких систем в основном определяются физико-химическим состоянием поверхности внедренных в матрицу частиц. Установление зависимости свойств рассматриваемой системы от ее термодинамического состояния, а также от электрической активности и удельной поверхности частиц является актуальной задачей в связи с возможностью создания композитов на их основе. В работе исследуется гетерогенная система на примере мелкодисперсных природных углей, обладающая уникальным сочетанием электрических, механических и термических свойств [1–3], погруженных в полярную водную матрицу.

Наличие мелкоразмерных частиц и связанной воды в образцах, получаемых диспергированием природных углей, обуславливает накопление значительного количества заряда на границах раздела фаз, свидетельствующее о проявлении электретных свойств в таких системах. Исследование параметров электретного состояния диспергированных природных углей позволит выявить особенности их структуры. Наиболее точным и информативным методом такого исследования является метод термостимулированной спектроскопии, позволяющий определить структуру и энергетическое состояние гетерогенной системы.

Проведено экспериментальное и теоретическое исследование закономерностей термостимулированной релаксации в образцах мелкоразмерных углей с целью изучения электретного эффекта в гетерогенной системе и оценки его параметров. Экспериментально установлено, что в естественных температурно-влажностных условиях образцы мелкоразмерных природных углей характеризуются одинаковой адсорбционной способностью, что обусловлено идентичностью их гранулометрического состава, который достигается путем их измельчения в установке «Pulverisette 5». Образцы представляют собой двухкомпонентные гетерогенные системы, в которых водная полярная компонента контактирует с электрически активной поверхностью раздела твердой среды.

Механоактивированные ультратонкие частицы природных углей характеризуются высокой поверхностной концентрацией электрически активных дефектов, создающих локальное электрическое поле. Происходит интенсивная адсорбция молекул воды на частицах углей, поле поверхности которых способно изменять свойства и структуру контактирующей с ними жидкости. Процесс адсорбции в мелкоразмерных углях под действием поля активных поверхностей его частиц можно рассматривать как последовательное наложение молекул воды, что приводит к образованию протяженных водных пленок из нескольких молекулярных слоев, которые по мере удаления от активных центров поверхности твердой фазы изменяют свою структуру и электрофизические свойства. Следует ожидать, что достаточно высокое содержание частиц с большой удельной поверхностью оказывает существенное влияние на процессы накопления и переноса заряда.

Образцы помещались в измерительную ячейку и нагревались от 20 до 620 °С. Напряжение на электроды ячейки не подавалось. Регистрация термостимулированных токов (ТСТ) в образцах осуществлялась с использованием разработанной авторами экспериментальной установки, в состав которой входит высокоточный цифровой вольтметр-электрометр В7–49 с погрешностью измерения тока $\Delta I = 10^{-12}$ А. ТСТ регистрировались при линейном нагреве образца со скоростью, не превышающей 1 °С/мин в отсутствие внешнего напряжения на электродах измерительной ячейки. Полученные данные представлялись в виде временных диаграмм ТСТ и температуры образца. На рис. 1 представлены термостимулированные спектры образцов мелкоразмерного природного угля при величине адсорбции $\varphi = 16,5$ % в исследуемом диапазоне температур. Полученные зависимости ТСТ от температуры характеризуются наличием в температурном интервале двух доминирующих максимумов различной интенсивности и ширины, что свидетельствует о существовании в системе нескольких различных механизмов процесса электропереноса и релаксации зарядов вблизи поверхностей раздела фаз. При этом каждый максимум тока на спектре ТСТ соответствует электретному заряду Ω_n определенного типа.

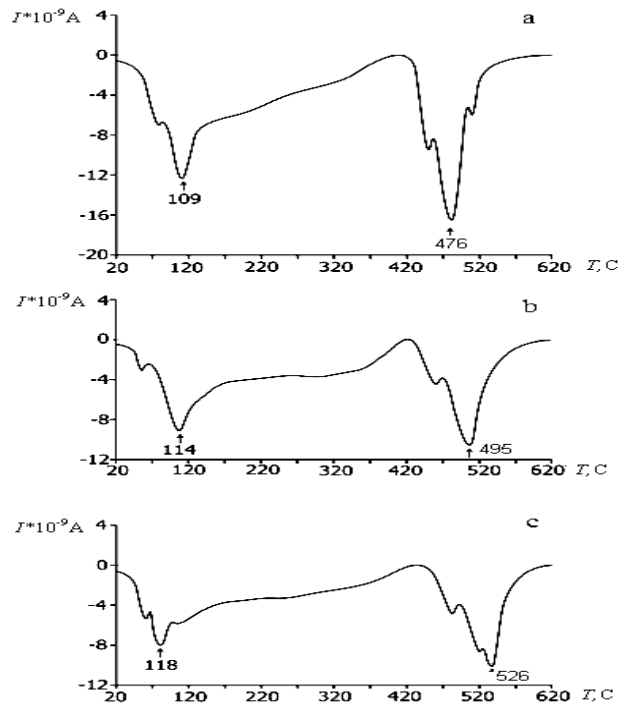


Рис. 1. Спектры ТСТ механоактивированных мелкодисперсных образцов природных углей различной дисперсности и одинаковой величины адсорбции водной компоненты $\varphi = 16,5\%$: *a* – спектры образца 1 (дисперсность 31–42 μm); *b* – спектры образца 2 (дисперсность 54–69 μm); *c* – спектры образца 3 (дисперсность 82–105 μm)

При заданной температуре рассматриваемый заряд Ω_n релаксирует со средней скоростью, обратно пропорциональной времени релаксации. Температурная зависимость времени релаксации описывается в данном случае законом Арениуса [4, 5]:

$$\tau_n = \tau_{0,n} \exp(U_n/kT), \quad (1)$$

где τ_n – время релаксации электретного заряда n -го типа, U_n – его энергия активации, T – температура системы и $\tau_{0,n}$ – предельное значение времени релаксации при бесконечно большой температуре. Из выражения (1) следует, что при низких температурах скорость релаксации заряда и, следовательно, ТСТ, сопровождающие процесс, имеют малую величину. При повышении температуры время релаксации уменьшается до постоянной величины $\tau_{0,n}$, характеризующейся только размером релаксирующего заряженного комплекса и частотой колебаний в удерживающей его потенциальной яме. Это приводит к наблюдаемой высокой интенсивности ТСТ в некотором температурном интервале. Как известно [6, 7], профиль ТСТ, обусловленного движением носителей заряда n -го типа, описывается выражением:

$$j(T, U_{0,n}, \tau_{0,n}, \beta) = -\frac{P_{0,n}}{\tau_{0,n}} \exp\left(-\frac{U_n}{kT} - \frac{1}{\beta\tau_{0,n}} \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{U_n}{kT'}\right) dT'\right), \quad (2)$$

где $P_{0(n)}$ – вектор поляризации исследуемой системы в начале ее линейного нагрева со скоростью β , T – температура системы, $\tau_{0(n)}$ – фактор релаксации, равный предельному значению времени релаксации τ_n при достаточно высоких температурах и U_n – энергия активации.

Анализ выражения (2) показывает, что при некоторой температуре T_n ТСТ достигает максимума, что позволяет определить энергию активации U_n носителей заряда, которая в данном случае является решением следующего трансцендентного уравнения:

$$\frac{d}{dT} \left[j\left(T, U_n, \frac{\beta U_n}{kT_n^2} \exp\left(\frac{U_n}{kT_n}\right), \beta\right) \right] \Bigg|_{T=T_n} = 0. \quad (3)$$

Время релаксации τ_n при температуре максимума T_n составляет:

$$\tau_n(T_n) = \frac{kT_n^2}{\beta U_n} \quad (4)$$

Полная величина электретного заряда Q_n носителей n -го типа определяется как площадь под кривой зависимости ТСТ от времени:

$$Q_n = \int_{t_1}^{t_2} I(t) dt = \frac{1}{\beta} \int_{T_n^{(l)}}^{T_n^{(r)}} I(T) dT, \quad (5)$$

где $T_n^{(l)}$ и $T_n^{(r)}$ – нижняя и верхняя температурные границы существования этого заряда.

Рассмотрим особенности термостимулированных спектров образцов диспергированного флогопита с величиной адсорбции $\varphi = 16,5\%$. На рис. 1 представлены термограммы образцов мелкодисперсных частиц углей с одинаковой величиной адсорбции водной компоненты $\varphi = 16,5\%$ и различной дисперсностью: $d_1 = 31\text{--}42 \mu\text{m}$ (график *a*), $d_2 = 54\text{--}69 \mu\text{m}$ (график *b*) и $d_3 = 82\text{--}105 \mu\text{m}$ (график *c*). При увлажнении поверхность кристаллических частиц минеральных углей частично нарушается. В этих условиях возрастает число слабосвязанных заряженных дефектов, покидающих частицы твердой фазы и внедряющихся в водную компоненту, а также обеспечивается транспорт значительно большей части термически освобожденных зарядов, что и приводит к росту ТСТ.

В температурном интервале от 20 до 620 °С при нагревании увлажненных объектов в спектрах ТСТ обнаружено два доминирующих термомаксимума, расположенных в отрицательной области. Большая амплитуда термотока связана с увеличением концентрации водной фазы и свободных электретных зарядов при термическом разрушении твердой компоненты структур. Проявление максимумов тока связано с термическим высвобождением электретных зарядов из дефектных областей, расположенных на поверхности и в объеме частиц минеральных углей. Анализ экспериментальных исследований показал, что амплитуда термотоков всех исследуемых увлажненных образцов характеризуется значительно возросшей концентрацией свободных зарядов на межфазных границах исследуемых структур [7, 8].

Электрически более активный образец 1 характеризуется двумя наиболее интенсивными термомаксимумами тока. При температуре $T_{max1} = 109 \text{ }^\circ\text{C}$ первый максимум тока увлажненного образца 1 соответствует максимуму термотока $I_{max1} = 12,4 \cdot 10^{-9} \text{ A}$, а при более высокой температуре $T_{max2} = 476 \text{ }^\circ\text{C}$ проявляется второй максимум тока этого образца с большей амплитудой тока $I_{max2} = 16,2 \cdot 10^{-9} \text{ A}$ (рис. 1). С ростом температуры отмечается увеличение энергии активации этого образца от $U_{max1} = 0,89 \text{ eV}$ до $U_{max2} = 1,74 \text{ eV}$ (табл. 1). Амплитуда тока двух других менее активных образцов 2 и 3 в этом температурном интервале уступает амплитуде образца 1, что связано с уменьшением концентрации свободных зарядов на межфазных границах исследуемых структур.

Обнаружено смещение температурного положения максимумов ТСТ в область более высоких температур для менее активных образцов 2 и 3, что вероятнее всего связано с тем, что при величине адсорбции $\varphi_3 = 16,5\%$ происходит экранирование зарядов, расположенных на активной поверхности частиц твердой фазы, способствующее уменьшению напряженности внутреннего собственного поля структур. В связи с этим превалирующий вклад в энергию активации заряженных дефектов вносит тепловое поле, и в таких условиях температура формирования термомаксимумов повышается (рис. 1, *b* и *c*). В высокотемпературной области происходит интенсивное ослабление связей твердой компоненты. Экспериментально установлено, что в релаксацию свободных электретных зарядов исследуемых структур вносят значительный вклад адсорбционные процессы, способные изменять спектр поверхностного состояния образцов и их диэлектрические свойства [9].

Результаты электретно-термического анализа свидетельствуют о том, что в высокотемпературной области интенсивность межфазного взаимодействия, температурное положение максимумов термотока и напряженность собственного внутреннего электрического поля изучаемой гетерогенной системы зависят от величины удельной поверхности электрически активных частиц твердой фазы и концентрации водных пленок.

Анализ графиков (рис. 1) показывает, что первый максимум термостимулированного тока для исследуемых образцов 1, 2 и 3 наблюдается при температурах $T_1 = 109 \text{ }^\circ\text{C}$, $T_2 = 114 \text{ }^\circ\text{C}$ и $T_3 = 118 \text{ }^\circ\text{C}$ и обусловлен, по-видимому, релаксацией зарядов, расположенных на границе раздела фаз в системе.

Таблица 1

Физические параметры электретенного состояния образцов мелкодисперсных частиц природного угля разной дисперсности d и фиксированной величины адсорбции водной компоненты $\varphi = 16,5\%$ в температурном интервале от 100 до 620 °С

Дисперсность $d, \mu\text{m}$	Максимум термотока	$T, ^\circ\text{C}$	$I \cdot 10^{-9} \text{ A}$	$U_n, \text{ eV}$	$\tau, \text{ sec}$
31–42	1	109	12.4	0.89	212
	2	476	16.2	1.74	417
54–69	1	114	8.9	0.90	215
	2	495	10.3	1.78	426
82–105	1	118	8.1	0.91	217
	2	526	10.1	1.86	444

На границе контакта адсорбированной воды с поверхностью частиц углей происходит накопление значительного количества свободных зарядов, вызванное наличием множественных структурных дефектов, а также водная пленка, содержащая некоторое количество примесей в виде ионов и полярных комплексов. Накопление значительного межфазного заряда Q_i обусловлено Максвелл-Вагнеровским механизмом поляризации диспергированных слюд, а также большой величиной удельной поверхности входящих в ее состав мелкоразмерных частиц. При увеличении температуры движущиеся в водной пленке термически освобожденные свободные заряды удерживаются преимущественно вблизи поверхности указанных частиц электрическим полем активных центров. Межфазный заряд рассматриваемого типа может возникать в системе не только вследствие ее поляризации внешним электрическим полем, но и за счет наличия в ней значительных внутренних полей, а также большого числа движущихся в водной пленке ионов, характеризующихся высокой подвижностью и способных находиться в устойчивом равновесии в поле активных центров поверхности частиц.

Заключение

Полученные результаты позволили построить модель процессов, происходящих в разупорядоченных мелкодисперсных системах. основополагающим фактором протекающих процессов на межфазных границах являются интенсивные электрические контакты поверхностей разнородных компонентов, осуществляющиеся за счет активных межсоединений, способствующих формированию градиентов потенциала собственного электрического поля и обеспечивающего генерацию внутренней электрической энергии в отсутствие внешнего источника тока [10]. Экспериментально зарегистрированная аккумуляция электрических токов в такой двухфазной неравновесной системе при отсутствии внешнего напряжения является подтверждением формирования градиентов потенциала внутреннего электрического поля в изучаемых структурах.

Вблизи твердой электрически активной поверхности напряженность внутреннего поля максимальна и молекулы полярной жидкости жестко ориентируются под действием поля, образуя наиболее упорядоченный слой молекул. Слой представляет собой матрицу для последующих молекулярных слоев и в связи с этим инициирует образование кластеризованных структур в жидкой фазе. Упорядочение молекул жидкой матрицы в объеме этого слоя приводит к уменьшению числа степеней свободы их движения и обуславливает вырождение дипольно-ориентационной поляризации жидкой фазы. С увеличением расстояния от активной поверхности мелкоразмерных частиц природных углей потенциал и напряженность внутреннего поля уменьшаются и на некотором расстоянии от поверхности твердой компоненты становятся равными нулю. В этих условиях молекулы жидкой полярной воды становятся свободными от действия внутреннего электрического поля и находятся только под действием теплового движения.

Анализ результатов позволил выяснить, что межфазный слой структурированной связанной воды приобретает функции потенциального барьера как для свободных молекул, так и для молекул, ориентированных электрическим полем активной поверхности мелкодисперсных частиц природных углей. Поскольку молекулы структурированного слоя полярной воды ориентированы собственным внутренним полем и жестко им удерживаются, то их переход в область, где находятся свободные молеку-

лы воды, практически невозможен и является запрещенным переходом. Для свободных молекул в процессе теплового движения возможен случайный переход в область структурированного слоя полярной воды. Однако в этом случае они будут ориентированы внутренним электрическим полем системы и объединены с молекулами структурированного водного слоя. Кроме того, следует учесть, что плотная упаковка молекул в упорядоченном слое водной компоненты служит препятствием к включению в ее структуру дополнительных молекул. Это обстоятельство является также запрещающим фактором проникновения свободных молекул жидкости в область структурированного слоя. Можно заключить, что межфазная область является прочным структурированным слоем воды в мелкоразмерных электрически активных системах.

Литература

1. Mascarenhas S. The electret effect in bone and biopolymers and the bound water problem // *Ann. N. Y.: Acad. Sci.* – 1974. – Vol. 238. – P. 36–52.
2. Гороховатский Ю. А., Бордовский Г. А. Термоактивационная токовая спектроскопия высокоомных полупроводников и диэлектриков. – М.: Наука, 1991. – 244 с.
3. Тареев Б. М. Физика диэлектрических материалов. – М.: Энергоиздат, 1982. – 320 с.
4. Groenink J. A., Binsma H. Electrical conductivity and defect chemistry of $PbMoO_4$ and $PbWO_4$ // *J. Sol. State Chem.* – 1979. – Vol. 29(2). – P. 227–239.
5. *Электреты*: сб. / под ред. Г. Сесслера. – М.: Мир, 1983. – 486 с.
6. Пинчук Л. С., Кравцов А. Г., Зотов С. В. Термостимулированная деполяризация крови человека // *Журнал технической физики.* – 2001. – Т. 71, вып. 5. – С. 115–118.
7. Gaur M. S., Tiwari R. K., Prashant S. et al. Thermally Stimulated Current Analysis in Human Blood // *J. Trends Biomater. Artif. Organs.* – 2007. – Vol. 21(1). – P. 8–13.
8. Электретные процессы в неупорядоченных системах на основе жидкодисперсных сред / Л. А. Щербаченко [и др.] // *Журнал технической физики.* – 2012. – Т. 48, Вып. 10. – С. 92–103.
9. Электретно-термический и диэлектрический анализ структуры электрически активных коллоидных систем / Л. А. Щербаченко [и др.] // *Журнал технической физики.* – 2010. – Т. 80, вып. 8. – С. 136–142.
10. Пат. 2393476 Российской Федерации. Источник электродвижущей силы / Л. А. Щербаченко, Н. Т. Максимова, Л. И. Ружников. Опубл. 27.12.2010, Бюл. № 36.

References

1. Mascarenhas S. The electret effect in bone and biopolymers and the bound water problem. *Ann. N. Y. Acad. Sci.* 1974. V. 238. Pp. 36–52.
2. Gorokhovatskii Yu. A., Bordovskii G. A. *Termoaktivatsionnaya tokovaya spektroskopiya vysokoomnykh poluprovodnikov i dielektrikov* [Thermally activated current spectroscopy of high-resistance semiconductors and dielectrics]. Moscow: Nauka, 1991. 244 p.
3. Tareev B. M. *Fizika dielektricheskikh materialov* [Physics of dielectric materials]. Moscow: Energoizdat, 1982. 320 p.
4. Groenink J. A., Binsma H. Electrical conductivity and defect chemistry of $PbMoO_4$ and $PbWO_4$. *J. Sol. State Chem.* 1979. V. 29(2). Pp. 227–239.
5. *Electrets*: 3-rd ed. in 2 vol. Laplacian Press, Morgan Hill, California, USA, 1998/1999.
6. Pinchuk L. S., Kravtsov A. G., Zotov S. V. Термостимулированная деполаризация крови человека [Thermally stimulated depolarization of human blood]. *Zhurnal tekhnicheskoi fiziki – Technical Physics. The Russian Journal of Applied Physics.* 2001. Bk 71. V. 5. Pp. 115–118.
7. Gaur M. S., Tiwari R. K., Prashant S. et al. Thermally Stimulated Current Analysis in Human Blood. *J. Trends Biomater. Artif. Organs.* 2007. V. 21(1). Pp. 8–13.
8. Shcherbachenko L. A., Maksimova N. T., Komarov E. S. et al. Elektretnye protsessy v neuporyadochennykh sistemakh na osnove zhidkodispersnykh sred [Electret processes in disordered systems based on liquid-dispersion media]. *Zhurnal tekhnicheskoi fiziki – Technical Physics. The Russian Journal of Applied Physics.* 2012. Bk. 48. V. 10. Pp. 92–103.
9. Shcherbachenko L. A., Borisov V. S., Maksimova N. T. et al. Elektretno-termicheski i dielektricheski analiz struktury elektricheskii aktivnykh kolloidnykh sistem [Electret-thermal and dielectric analysis of electrically active colloidal systems structure]. *Zhurnal tekhnicheskoi fiziki – Technical Physics. The Russian Journal of Applied Physics.* 2010. Bk 80, V. 8. Pp. 136–142.
10. Shcherbachenko L. A., Maksimova N. T., Ruzhnikov L. I. *Istochnik elektrodvizhushchei sily* [A source of electromotive force]. Pat. Rus. Fed No. 2393476, 2010.

УДК 537.9, 536.425

РЕЛАКСАЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ В ГЕТЕРОГЕННЫХ МЕЛКОДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМАХ

© **Безрукова Яна Владимировна**, кандидат физико-математических наук, доцент кафедры общей физики Иркутского государственного университета

Россия, 664003, г. Иркутск, бул. Гагарина, 20, e-mail: yana.bezrukova@mail.ru

© **Щербаченко Лия Авенировна**, доктор технических наук, профессор, заведующая кафедрой общей физики Иркутского государственного университета

Россия, 664003, г. Иркутск, бул. Гагарина, 20, e-mail: irk.sherbachenko@mail.ru

© **Цыдыпов Шулун Балдоржиевич**, доктор технических наук, заведующая кафедрой общей физики Бурятского государственного университета

Россия, 670000, г. Улан-Удэ, ул. Смолина, 24а, e-mail: shulun@bsu.ru

© **Бузунова Марина Юрьевна**, кандидат физико-математических наук, доцент кафедры общей физики Иркутского государственного университета

Россия, 664003, г. Иркутск, бул. Гагарина, 20, e-mail: buzunova@mail.ru

© **Арская Лилия Игоревна**, аспирант, кафедра общей физики Иркутского государственного университета

Россия, 664003, Иркутск, бул. Гагарина, 20

© **Барышников Дмитрий Сергеевич**, студент физического факультета Иркутского государственного университета

Россия, 664003, г. Иркутск, бул. Гагарина, 20, e-mail: barishnikov.d@mail.ru

Исследован диэлектрический отклик гетерогенной системы на примере мелкодисперсных поверхностно активных частиц слюды, погруженных в водную полярную матрицу. Полученные результаты подтверждают влияние электрически активной поверхности твердой фазы на структурные изменения в тонких пленках полярных жидкостей и указывают на полислоистую физически неоднородную структуру этих пленок.

Ключевые слова: диэлектрическая проницаемость, адсорбция, диэлькометрия, дисперсия, слюда, релаксационные процессы.

RELAXATION PROCESSES IN HETEROGENEOUS FINE SYSTEMS

Bezrukova Yana V., candidate of physical-mathematical sciences, associate Professor, Department of General Physics, Irkutsk State University

20, Gagarina Blvd, Irkutsk, 664033, Russia

Shcherbachenko Leya A., Doctor of Technical Sciences, Professor, Head of Department of General Physics, Irkutsk State University

20, Gagarina Blvd, Irkutsk, 664033, Russia

Tsydypov Shulun B., Doctor of Technical Sciences, Head of Department of General Physics, Buryat State University

24a, Smolina, Ulan-Ude, 670000, Russia

Buzunova Marina Yu., candidate of physical-mathematical sciences, associate Professor, Department of General Physics, Irkutsk State University

20, Gagarina Blvd, Irkutsk, 664033, Russia

Arskaya Lily I., graduate, Department of General Physics, Irkutsk State University

20, Gagarina Blvd, Irkutsk, 664033, Russia

Barishnikov Dmitry S., student, physics faculty, Irkutsk State University

20, Gagarina Blvd, Irkutsk, 664033, Russia

The dielectric response of heterogeneous system, for example, fine-dispersed superficially active particles of mica shipped in a water polar matrix was studied. The obtained results confirmed the influence of electrically active surface of the hard phase on the structural changes in thin films of polar liquids and pointed to polylayer physically non-uniform structure of these films.

Keywords: dielectric permeability, adsorption, dielkometry, dispersion, mica, relaxation processes.

Одной из современных проблем физики конденсированного состояния является изучение взаимосвязи структуры твердых тел и их физических свойств. Несмотря на обширный круг работ, посвященных изучению кинетических процессов в таких системах, сложившегося представления о механизмах переноса носителей заряда и структуре энергетического спектра до сих пор нет. Это обусловлено сложностью их строения и наличием локальных неоднородностей заряженных дефектов. В настоящее время интенсивно исследуются электрофизические и макроструктурные свойства гетерогенных неуравновешенных систем, включающих электрически активную твердую компоненту и полярную жидкую среду [1]. Известно, что такие системы содержат локальные микрообласти, в которых под действием внутренних электрических полей происходит изменение структурных параметров полярных жидкостей. Электрически активные дисперсные системы с развитой удельной поверхностью являются одними из наиболее перспективных классов современных материалов. Особые механические и электрофизические свойства систем во многом определяются методами их получения и, в значительной степени, зависят от дисперсности, концентрации, а также химического взаимодействия, входящих в структуру компонентов. В последнее время заметное внимание уделяется изучению дисперсных систем на основе слоистых алюмосиликатов, среди которых наиболее ярким представителем является слюда. Особенностью механоактивированных диспергированных слюд является большая величина их удельной поверхности, образованная при расслоении или разрушении кристаллов слюды. В этих условиях мелкие частицы слюды характеризуются множеством электрически активных центров, что является одной из причин большой гигроскопичности слюды. Для воды в таких веществах характерно адсорбированное состояние. Наличие и количество воды в межслоевом пространстве слюды не влияет на структуру решетки алюмосиликата. Состояние молекул воды в межслоевом пространстве по характеру взаимодействия с ближайшим окружением может быть различным. Сложность строения, наличие локальных неоднородностей определяют причину отсутствия представления о механизмах переноса носителей заряда и структуре энергетического спектра.

Наиболее чувствительным методом изучения структуры твердых и жидких тел является диэлектрическая спектроскопия. В работе представлены результаты исследования структурных особенностей мелкодисперсной гетерогенной системы, содержащей поверхностно активные частицы флогопита, погруженные в полярную водную матрицу. Существенной особенностью объекта является интенсивное электрическое взаимодействие заряженной поверхности мелких частиц слюды с полярными молекулами водной компоненты, что сопровождается изменением электрофизических свойств, как самой водной пленки, так и всей системы в целом.

На границе контакта водной компоненты с электрически активной поверхностью низкоразмерных частиц слюды происходит накопление свободных зарядов. Источником зарядов являются процессы диссоциации в полярной жидкой матрице системы, где молекулы воды распадаются на ионы. По теории Пула–Френкеля [2] диссоциация молекул жидкости при комнатной температуре происходит преимущественно под действием внутреннего электрического поля, поскольку величина энергии теплового движения молекул недостаточна для их ионизации. Это приводит к диссоциации молекул жидкой фазы и к увеличению концентрации свободных ионов n_i , связанных между собой:

$$n_i = n \exp\left(-\frac{U_0}{kT}\right) \exp\left(\frac{a\sqrt{E}}{kT}\right),$$

где n – постоянная Лошмидта жидкой среды, U_0 – энергия, необходимая для диссоциации молекул в отсутствие электрического поля, E – напряженность внутреннего поля, a – постоянная, зависящая от структуры жидкости.

Концентрация свободных межфазных зарядов находится в прямой зависимости от наличия молекул объемной воды. Накопление межфазного заряда и характерное время его релаксации обусловлены механизмом поляризации слюд Максвелла – Вагнера, что связано с содержанием водной компоненты в системе и с активностью поверхности входящих в ее состав мелкоразмерных механоактивированных частиц [3]. При низких температурах находящиеся в водной пленке заряды преимущественно удерживаются вблизи активных центров поверхности частиц слюды, которые создают потенциальный барьер, препятствующий свободному движению захваченных зарядов.

В механоактивированных слюдах под действием внутреннего поля происходит эффективная ионизация молекул воды. Этот факт свидетельствует о максимально активном электрическом взаимодействии поверхностей твердых и жидких полярных диэлектриков. Исследование электрофизических свойств таких структур позволило обнаружить взаимодействие электрически активной поверхности мелкоразмерной слюды и полярных молекул водных пленок, обволакивающих зерна слюды.

Рассмотрены двухкомпонентные электрически активные конденсированные системы, в которых матрица представлена полярной жидкостью, а твердая фаза – частицами слюды с высокоразвитой заряженной поверхностью. Целью работы явилось исследование абсорбционных и диэлектрических свойств гидратированных мелкодисперсных слюд. В качестве экспериментальных объектов использованы образцы механоактивированного флогопита дисперсностью от 40 до 63 мкм.

Проведено исследование процесса структурирования водной среды в механоактивированных алюмосиликатах. Аккумуляция токов при отсутствии внешнего напряжения в таких средах объясняется электрической активностью систем и формированием в них устойчивого внутреннего поля. Обнаружен гидроэлектрический эффект, обеспечивающий при больших концентрациях водной компоненты ($\varphi > 80\%$) переход исследуемой системы в суперионное состояние. Известно, что в процессах, происходящих на поверхности твердых тел, особую роль играют пленки воды, обладающие универсальной активностью и растворяющей способностью. Механизм адсорбции воды поверхностью твердых тел, а также свойства адсорбционных водных пленок изучены недостаточно полно.

Слюды – уникальные слоистые силикаты, образующие молекулярно-ровные плоские поверхности, на которых могут возникать пленки воды значительной толщины. На кристаллах слюды, если поверхности свежееобразованы, проявляются сильные нескомпенсированные поля нарушенной структуры кристалла. Под действием полей молекулы в пленках полярных жидкостей на поверхности кристалла располагаются более упорядоченно, чем в объемной жидкости, что приводит к изменению электрофизических свойств как в полярных тонких водных пленках, так и в кристалле в целом.

Исследование диэлектрических свойств водных пленок на поверхности слюды дает информацию о структуре слоистых силикатов и электрических полях поверхности кристаллов, которые имеют отношение к выяснению механизма поляризации и роли пленочной воды в природных слюдах. Структурирование водной среды инициируется неоднородным электрическим полем, формирующимся вблизи механоактивированных поверхностно активных мелкогабаритных структур, контактирующих с молекулами воды. Следует отметить, что все разновидности мелкодисперсных систем в силу условий их получения, особенностей химического состава и структуры являются неравновесными макросистемами [4]. Несмотря на то, что суммарный заряд дисперсной системы, как и нейтрального кристалла, равен нулю, в новых условиях после механической обработки дефекты твердой фазы приобретают заряд. В связи с неравновесностью появляется способность поверхностных электрических дефектов такой субстанции к эффективной адсорбции полярных молекул из окружающей среды.

Механоактивация является одним из приоритетных направлений в области разработки методов получения и создания наноматериалов с высоким уровнем дисперсности и новыми свойствами. Метод обеспечивает разрыв межатомных связей и появление заряженных дефектов на поверхности и в объеме слюдяных частиц. При этом активность ультрадисперсных частиц с развитой поверхностью значительно увеличивается, что сказывается на эффективности взаимодействия ее с полярными молекулами жидкой компоненты. Все разновидности ультрадисперсных систем в силу условий их получения, особенностей химического состава и структуры являются неравновесными макросистемами.

Под действием внутреннего поля происходит неоднородное изменение структуры полярной водной пленки, контактирующей с заряженной твердой поверхностью, что обуславливает возникновение дисперсии диэлектрической полярной воды. Вблизи твердой поверхности напряженность поля максимальна, и молекулы жидкости жестко ориентируются под действием этого поля, образуя наиболее упорядоченный слой молекул, внутри которого реализуется кластеризованная структура полярной жидкой матрицы, для которой характерна дисперсия диэлектрической проницаемости. Слой представляет матрицу для последующих молекулярных слоев и инициирует образование кластеризованных структур в жидкой фазе. Напряженность внутреннего поля уменьшается при удалении от поверхности электрически активной твердой фазы, и упорядоченная структура полярной жидкости постепенно разрушается под действием теплового движения.

Абсорбционные процессы в слюде определяются слоистой макроскопической неоднородностью кристаллов: наличием моно- и бимолекулярных слоев воды, минеральных и газовых линзовидных включений, что приводит к появлению межслоевой поляризации. Адсорбция молекул, особенно воды, существенно влияет на структуру кристаллов, изменяет их прочность и термостойкость, и, кроме этого, пленочная вода изменяет электрические свойства слюды. С адсорбцией воды на поверхности кристалла непосредственно связано явление гидратации слюд [5]. Вопрос о происхождении воды в слюдах связан с генезисом этих минералов, а также с особенностью их структуры. Кристаллы слюды характеризуются наличием дефектных областей с внедренными в них примесями, что приводит к на-

рушению периодичности в кристалле и уменьшению механической и электрической прочности в местах неоднородностей. Дефекты являются основной причиной возникновения расслоений в кристаллах в процессе их роста и при различных механических воздействиях: деформациях, дроблении, раскалывании. Расслоения в кристаллах содержат большое количество водных и газовых включений, причем значительная часть воды находится в связанном состоянии. Газоводные микродефекты в структуре кристаллов оказывают влияние на поляризацию, электро- и теплопроводность, а также на механические показатели слюды и материалов на ее основе, например, слюдяных бумаг и микалекса. Наличие в кристаллах связанной воды объясняет высокую абсорбционную емкость природных слюд, проявляющуюся в основном на низких частотах, а также в постоянном электрическом поле. Элементарные пакеты в кристаллах слюды связаны слабыми Ван-дер-ваальсовыми силами, которые являются силами взаимодействия диполей и быстро убывают с увеличением расстояния.

В работе исследовалось влияние адсорбции исследуемых объектов на электрофизические характеристики изучаемых структур. Образцы мелкодисперсного флогопита одинаковой дисперсности (40–63 мкм) и массы (400 г) помещались в эксикатор, где увлажнялись до различных величин адсорбции. Далее исследовались диэлектрическая проницаемость ϵ' и потери энергии ($\operatorname{tg} \delta$). На рис. 1 и 2 представлены частотная зависимость диэлектрической проницаемости ϵ' и тангенса потерь тепловой энергии $\operatorname{tg} \delta$. Основное внимание уделялось не только локальным структурным переходам в полярной жидкости, но и их влиянию на изменение электрофизических свойств, как самой водной пленки, так и всей системы в целом.

Для образца мелкодисперсного флогопита, увлажненного в эксикаторе 15 мин, диэлектрическая проницаемость на частоте 100 Гц соответствует $\epsilon' = 38,1$ единицы, что более чем в 2 раза превышает этот параметр для образца, увлажняемого 5 мин. Большая величина диэлектрической проницаемости свидетельствует о большой концентрации релаксаторов за счет увеличения водной фазы (рис. 1). Обнаружено, что увеличение времени увлажнения образцов сопровождается ростом диэлектрической проницаемости. Так, для образца 4, выдержанного в эксикаторе 15 мин, диэлектрическая проницаемость на частоте 100 Гц составляет $\epsilon' = 36,4$ и является максимальной. При меньшей величине адсорбции (рис. 1, график 2) диэлектрическая проницаемость образца, увлажняемого в течение 5 мин, составляла $\epsilon' = 10,2$, что свидетельствует об уменьшении концентрации релаксаторов находящихся в образцах, связанных с меньшей величиной адсорбции.

На рис. 2 представлена концентрационная зависимость тангенса угла диэлектрических потерь. Выяснено, что для образцов с большей величиной адсорбции максимум тангенса угла диэлектрических потерь большей величины адсорбции, что свидетельствует об увеличении релаксаторов.

Таким образом, результаты показали, что с уменьшением времени выдержки образцов в эксикаторе диэлектрическая поляризация ϵ' и тангенс угла диэлектрических потерь уменьшается.

Наиболее ослабленными местами в кристаллической структуре слюд являются области контакта двух пакетов, заполненные ионами калия. Это межпакетная зона. Очевидно, что при деформациях, термических напряжениях или других воздействиях в первую очередь будут изменяться размеры наиболее ослабленной межпакетной области. На основе вышесказанного можно сделать вывод, что абсорбционные процессы в кристаллах слюды, обусловленные слоистой и макроскопической неоднородностью, изучены недостаточно. Однако нет критериев, по которым можно было бы оценить зависимость абсорбционных процессов от степени неоднородности слоистых силикатов.

Поверхности пакетов адсорбционно активны, особенно к полярным молекулам воды, поэтому последние могут сравнительно легко проникать в межпакетную зону как из окружающей среды, так и из возможных водных включений в слюдах. Адсорбционная гидратация обнаружена, например, в процессе измельчения кристаллов слюды. Гидратация особенно значительна у флогопитов, что затрудняет применение единой технологии при их обработке на слюдяных предприятиях. Жидкости, смачивающие слюду, проникая в области расщепления кристаллов, образуют особую фазу, молекулы которой расположены между кристаллами слюды более упорядоченно, чем в объеме жидкости. Наиболее чувствительным методом изучения структуры твердых и жидких тел и ее изменения является диэлектрическая спектроскопия, которая использована в работе.

Исследовалась временная зависимость воздействия постоянного электрического поля на диэлектрические характеристики исследуемых образцов мелкодисперсного флогопита. Результаты эксперимента представлены на рис. 3. Из графиков видно, что диэлектрическая проницаемость уменьшается. Выяснено, что уменьшение диэлектрической поляризации зависит от наличия водной фазы в исследуемых образцах.

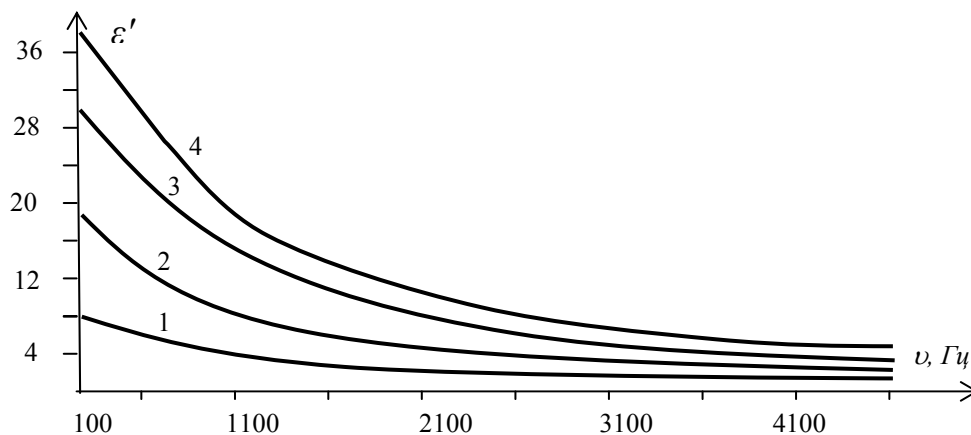


Рис. 1. Частотная зависимость действительной части диэлектрической проницаемости мелкоразмерного флогопита дисперсностью от 40 до 63 мкм: график 1 – образец в нормальных комнатных условиях, график 2 – образец, увлажненный в течение 5 мин, график 3 – образец, увлажненный в течение 10 мин, график 4 – образец, увлажненный в течение 15 мин

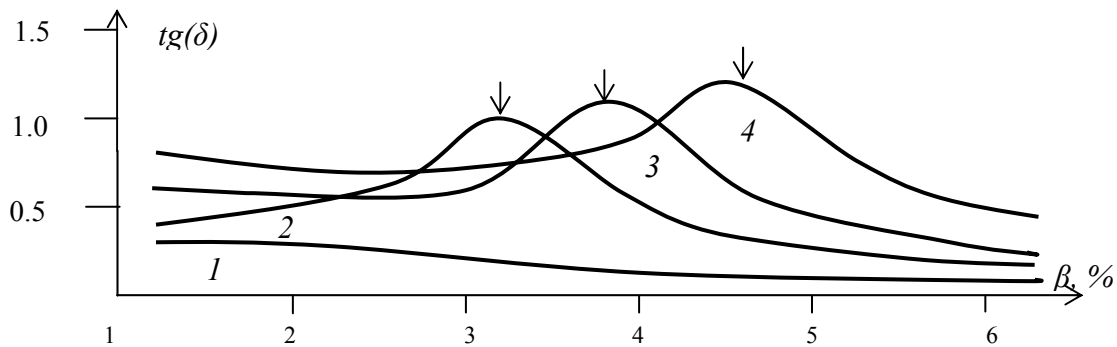


Рис. 2. Частотная зависимость тангенса угла диэлектрических потерь мелкодисперсных образцов флогопита при различном увлажнении: график 1 – образец в нормальных комнатных условиях, график 2 – образец, увлажненный в течение 5 мин, график 3 – образец, увлажненный в течение 10 мин, график 4 – образец, увлажненный в течение 15 мин

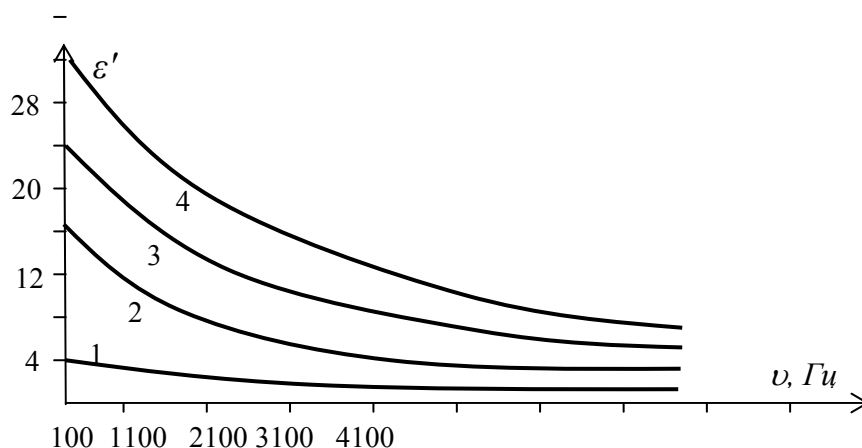


Рис. 3. Временная зависимость действительной части диэлектрической проницаемости четырех одинаковых исследуемых образцов мелкоразмерного флогопита дисперсностью от 40 до 63 мкм, выдержанных в постоянном электрическом поле напряжением 100 В: 1 – в нормальных комнатных условиях, 2 – увлажненный в течение 5 мин, 3 – увлажненный в течение 10 мин, 4 – увлажненный в течение 15 мин

Выводы

В результате проведенных экспериментов можно сделать следующие выводы:

1. Проведенные частотные исследования диэлектрической проницаемости, тангенса угла диэлектрических потерь диспергированного флогопита с преобладающими гранулометрическими характеристиками 40–63 мкм позволили выявить дисперсию диэлектрической проницаемости этих образцов в широком диапазоне частот внешнего электрического поля.

2. Обнаружена зависимость диэлектрической проницаемости исследуемых образцов от величины адсорбции. С ростом влажности окружающей среды обнаружен рост диэлектрических характеристик, связанных с наличием большей концентрации релаксаторов из-за увеличения водной фазы.

3. Наблюдается уменьшение диэлектрической проницаемости исследуемых образцов, помещенных в электрическое поле, что свидетельствует об уменьшении концентрации релаксаторов молекулярных диполей, в связи с утоньшением водных пленок, покрывающих слюдяные частицы.

4. В образцах диспергированного флогопита происходит уменьшение значения тангенса диэлектрических потерь и перемещение максимума в сторону более высоких частот. Этот эффект можно объяснить тем, что под действием электрического поля в образце уменьшается концентрация релаксаторов, выделяется джоулево тепло и частично испаряются пленки воды. Воздействие постоянного электрического поля на исследуемые образцы приводит к уменьшению диэлектрических характеристик мелкозернистого флогопита, что связано с уменьшением концентрации релаксаторов.

Литература

1. Mascarenhas S. The electret effect in bone and biopolymers and the bound water problem // *Ann. N. Y.: Acad. Sci.* – 1974. – Vol. 238. – P. 36–52.
2. Тареев Б. М. Физика диэлектрических материалов. – М.: Энергоиздат, 1982. – 320 с.
3. Гороховатский Ю. А., Бордовский Г. А. Термоактивационная токовая спектроскопия высокоомных полупроводников и диэлектриков. – М.: Наука, 1991. – 244 с.
4. Groenink J. A., Binsma H. Electrical conductivity and defect chemistry of $PbMoO_4$ and $PbWO_4$ // *J. Sol. State Chem.* – 1979. – Vol. 29(2). – P. 227–239.
5. Пинчук Л. С., Кравцов А. Г., Зотов С. В. Термостимулированная деполаризация крови человека // *Журнал технической физики.* – 2001. – Т. 71, вып. 5. – С. 115–118.
6. Электреты: сб. / под ред. Г. Сесслера; пер. под ред. А. Н. Губкина. – М.: Мир, 1983. – 486 с.
7. Сканави Г. И. Физика диэлектриков. – М.: Гос. изд-во технико-теор. лит-ры, 1949. – 500 с.

References

1. Mascarenhas S. The electret effect in bone and biopolymers and the bound water problem. *Ann. N. Y. Acad. Sci.* 1974. V. 238. Pp. 36–52.
2. Tareev B. M. *Fizika dielektricheskikh materialov* [Physics of dielectric materials]. Moscow: Energoizdat, 1982. 320 p.
3. Gorokhovatskii Yu. A., Bordovskii G. A. *Termoaktivatsionnaya tokovaya spektroskopiya vysokoomnykh poluprovodnikov i dielektrikov* [Thermally activated current spectroscopy of high-resistance semiconductors and dielectrics]. Moscow: Nauka, 1991. 244 p.
4. Groenink J. A., Binsma H. Electrical conductivity and defect chemistry of $PbMoO_4$ and $PbWO_4$. *J. Sol. State Chem.* 1979. V. 29(2). Pp. 227–239.
5. Pinchuk L. S., Kravtsov A. G., Zotov S. V. *Termostimulirovannaya depolarizatsiya krovi cheloveka* [Thermally stimulated depolarization of human blood]. *Zhurnal tekhnicheskoi fiziki – Technical Physics. The Russian Journal of Applied Physics.* 2001. Bk 71, V. 5.
6. *Electrets*: 3-rd ed. in 2 vol. Laplacian Press, Morgan Hill, California, USA, 1998/1999.
7. Skanavi G. I. *Fizika dielektrikov* [Physics of Dielectrics]. Moscow: Tekhniko-teoreticheskaya literatura, 1949. 500 p.

УДК 539.4: 532.5: 541.64

ЗАМОРОЖЕННАЯ ВЯЗКОУПРУГАЯ ДЕФОРМАЦИЯ СТЕКОЛ В МОДЕЛИ ДЕЛОКАЛИЗОВАННЫХ АТОМОВ

© Сандитов Баир Дамбаевич, кандидат технических наук Бурятского государственного университета

Россия, 670000, г. Улан-Удэ, ул. Смолина, 24а, e-mail: sanditov@bsu.ru

© Дармаев Мигмар Владимирович, кандидат технических наук Бурятского государственного университета

Россия, 670000, г. Улан-Удэ, ул. Смолина, 24а, e-mail: darmaev@bsu.ru

© Сандитов Дамба Сангадиевич, доктор физико-математических наук, профессор Бурятского государственного университета; лаборатория физики молекулярных структур Института физического материаловедения СО РАН

Россия, 670000, г. Улан-Удэ, ул. Смолина, 24а; Россия, 670047, г. Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6, e-mail: sanditov@bsu.ru

Развита представление о том, что «пластичность» (замороженная вязкоупругость) является универсальным свойством стеклообразных систем (неорганических и металлических стекол, аморфных полимеров). Методом наноиндентирования (вдавливания алмазной пирамидки) исследованы основные закономерности эффекта «пластичности» силикатных стекол. Предложена универсальная молекулярная модель замороженной вязкоупругой деформации стеклообразных твердых тел. Показано, что модель находится в согласии с экспериментальными данными.

Ключевые слова: вязкоупругая деформация, силикатные стекла, аморфные полимеры, параметр Грюнайзена, предел текучести, энергия активации, делокализация атомов.

FROZEN VISCOELASTIC DEFORMATION OF GLASSES IN THE MODEL OF DELOCALIZED ATOMS

Sanditov Bair D., candidate of technical sciences, Buryat State University

24a, Smolina, Ulan-Ude, 670000, Russia

Darmaev Migmar V., candidate of technical sciences, Department of General Physics, Buryat State University

24a, Smolina, Ulan-Ude, 670000, Russia

Sanditov Damba S., Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Professor, Department of General Physics, Buryat State University, Laboratory of Physics of the Molecular Structures, Institute of Physical Materials SB RAS

24a, Smolina, Ulan-Ude, 670000, Russia; 6, Sakhyanovoy, Ulan-Ude, 670047, Russia

The idea that the «plasticity» (frozen viscoelasticity) is a universal property of glassy systems (inorganic and metallic glasses, amorphous polymers) was developed. The main mechanisms of the effect of «plasticity» of silicate glasses were studied by nanoindentation (diamond pyramid indentation). The universal molecular model of frozen viscoelastic deformation of glassy solids was proposed. It was shown that the model correlated with the experimental data.

Keywords: viscoelastic deformation, silicate glasses, amorphous polymers, Gruneisen's parameter, liquidity limit, activation energy, atom delocalization.

1. Эффект «пластичности» стекол. Под действием больших механических напряжений при комнатной температуре (20 °С) ниже температуры стеклования $T_g \approx 600$ °С в силикатных стеклах возникает деформация, которая после снятия внешнего напряжения может сохраняться сколь угодно долго. Такую деформацию называют пластической. Она характеризуется энергией активации порядка 20 кДж/моль [1–3]. Удивительно то, что при нагревании (ниже T_g) пластическая деформация релаксирует с такой же энергией активации вплоть до исчезновения [2]. Следовательно, она оказывается не совсем пластической, а замороженной обратимой вязкоупругой деформацией. Тем не менее будем пользоваться далее общепринятым термином «пластическая деформация».

Замороженная вязкоупругая деформация силикатных и неорганических стекол наблюдается при микровдавливании алмазной пирамидки Виккерса (при наноиндентировании), одноосном сжатии, растяжении тонкой стеклянной нити. Аналогичная деформация обнаруживается у аморфных органических полимеров. «Пластически» деформированное полимерное стекло при нагревании ниже T_g возвращается к исходному недеформированному состоянию [4]. Примечательно, что у массивных металлических стекол (аморфных сплавов металлов), в частности у стекла $Pd_{40}Cu_{30}Ni_{10}P_{20}$, обнаружены также «пластическая» деформация и термостимулируемая ее релаксация [5], причем основные закономерности этих процессов фактически такие же, как и у силикатных стекол и аморфных полимеров. Следовательно, эффект «пластичности» является универсальным свойством всех стеклообразных материалов. Поэтому для объяснения этого явления необходимо разработать универсальную модель, применимую ко всем стеклообразным системам.

Остановимся на некоторых закономерностях «пластической» деформации стекол, установленных нами с помощью метода наноиндентирования – микровдавливании четырехгранной алмазной пирамидки Виккерса.

2. Замороженная вязкоупругая деформация силикатных стекол при наноиндентировании.

При микровдавливании пирамидки Виккерса на силикатном стекле образуется «пластичный» микроотпечаток. Однако при нагревании ниже T_g размеры (глубина и ширина) отпечатка уменьшаются. На рис. 1 приведены фотографии отпечатка на листовом силикатном стекле. Температура размягчения этого стекла $T_g = 620$ °С. Нагреваем при $T < T_g$. Там же приводится схема наноиндентирования.

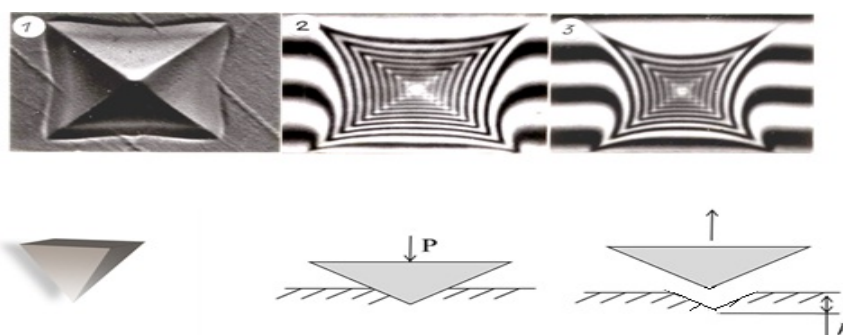


Рис. 1. Схема микровдавливания стекла. Фотографии микроотпечатка (листовое стекло) 1 – 20 °С, 2 – 100 °С, 3 – 450 °С. $T_g = 620$ °С. 2 и 3 – в интерференционный микроскоп. 1 – вид его сверху при 20 °С; 2 и 3 – отпечаток в интерференционном микроскопе после нагрева при 100 °С и 450 °С соответственно

На рис. 2 на примере листового силикатного стекла показана кинетика термостимулированного восстановления глубины отпечатка h . Скорость уменьшения глубины отпечатка $v = (\Delta h/\Delta t)$ экспоненциально зависит от температуры: $v = v_0 \exp(-U/RT)$. Энергия активации процесса релаксации «пластической» деформации данного стекла оказалась около $U \approx 20$ кДж/моль.

Из этих опытов определены также время релаксации, предел текучести, величина «пластической» деформации и другие характеристики.

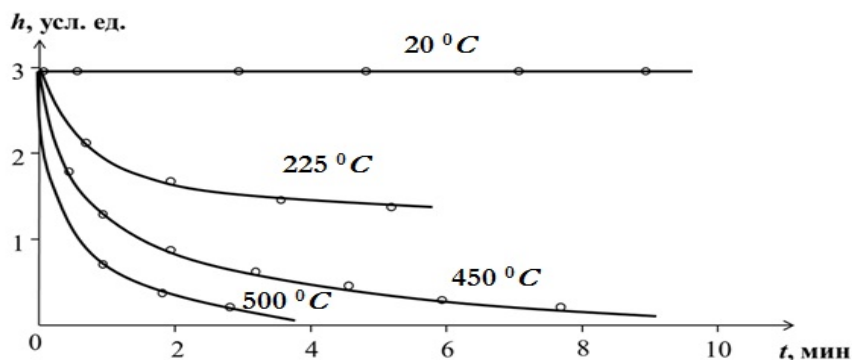


Рис. 2. Уменьшение глубины отпечатка в зависимости от времени выдержки при различных температурах (листовое силикатное стекло)

3. Замороженная вязкоупругая деформация стекол в модели делокализованных атомов. Элементарным актом ряда молекулярно-кинетических процессов в жидкостях и аморфных твердых телах служит предельная упругая деформация межатомной или межмолекулярной связи Δr_m , соответствующая точке перегиба кривой потенциала $U(r)$. Кинетическая единица, испытывающая критическое смещение – делокализацию, названа делокализованным атомом, а сам подход – моделью делокализованных атомов [3, 6].

В неорганических стеклах и их расплавах в качестве делокализованной кинетической единицы выступает мостиковый атом типа атома кислорода в мостике Si–O–Si, а в аморфных полимерах – группа атомов в соединительном звене макромолекулы. Одним из важных параметров модели является флуктуационный объем аморфной среды ΔV_e , возникающий в результате делокализации атомов – их предельных смещений из равновесных положений: $\Delta V_e = N_e \Delta v_e$, где N_e – число делокализованных атомов, v_e – элементарный объем, необходимый для делокализации атома. Предполагается, что молекулярная подвижность делокализованных атомов определяется долей флуктуационного объема $f = (\Delta V_e/V)$.

В рамках данной модели развито представление о том, что макроскопическая «пластическая» деформация стекол складывается из малых критических сдвигов (делокализаций) возбужденных атомов, связанных с локальными перегруппировками соседних частиц (с флуктуацией энтропии). Число возбужденных делокализованных атомов в единице объема, возникающих под действием механических напряжений и тепловых флуктуаций, вблизи предела текучести σ_y оказывается вполне достаточным ($10^{26} - 10^{27} \text{ м}^{-3}$) для достижения заметной «пластической» деформации стекол и запасаения ими значительной внутренней энергии.

Энергия делокализации атома (мостикового атома кислорода в Si–O–Si) для щелочносиликатных стекол $T_g \approx 700 - 800 \text{ К}$ составляет:

$$\Delta \varepsilon_e = RT_g \ln(1/f_g) \approx 18 - 23 \text{ кДж/моль}, \quad (1)$$

что находится в удовлетворительном согласии с энергией активации «пластической» деформации листового силикатного стекла: $U \approx 20 \text{ кДж/моль}$. Здесь $f_g = (\Delta V_e/V)_{T=T_g}$ – доля флуктуационного объема, замороженная при температуре стеклования T_g , R – газовая постоянная. Величина f_g оказывается практически «универсальной» постоянной [6]:

$$f_g = (\Delta V_e/V)_{T=T_g} \approx \text{const} \approx 0.020 - 0.030. \quad (2)$$

Постоянство f_g лучше выполняется у стекол одного класса.

Модель делокализованных атомов приводит к следующей формуле для замороженной вязкоупругой деформации стеклообразных систем:

$$\varepsilon_y = \left[\frac{\ln(1/f_g)}{9} \right] \frac{1}{\gamma_D}, \quad (3)$$

где γ_D – параметр Грюнайзена, который можно рассчитать по данным о коэффициенте Пуассона μ с помощью соотношения [7]:

$$\gamma_D = \frac{3}{2} \left(\frac{1 + \mu}{2 - 3\mu} \right). \quad (4)$$

Величина γ_D характеризует ангармонизм колебаний решетки и нелинейность силы межатомного взаимодействия.

У силикатных, германатных и ряда других стекол предел текучести σ_y , выше которого наблюдается «пластическая» деформация стекол, совпадает с их микротвердостью по Виккерсу H_V [1]. Поэтому за меру данной деформации неорганических стекол можно принять отношение микротвердости $H_V \approx \sigma_y$ к модулю упругости E [2]:

$$\varepsilon_y \cong \sigma_y/E \approx H_V/E. \quad (5)$$

Оценив, таким образом, ε_y , для стекол были построены графики в координатах $\varepsilon_y - 1/\gamma_D$. В качестве примеров на рис. 3 приводятся данные для натриевосиликатных и натриевогерманатных стекол. Как и следовало ожидать, при $f_g \approx \text{const}$, в соответствии с полученной формулой (3), зависимость ε_y от $1/\gamma_D$ оказывается линейной, что подтверждает согласие соотношения (3) с экспериментальными данными.

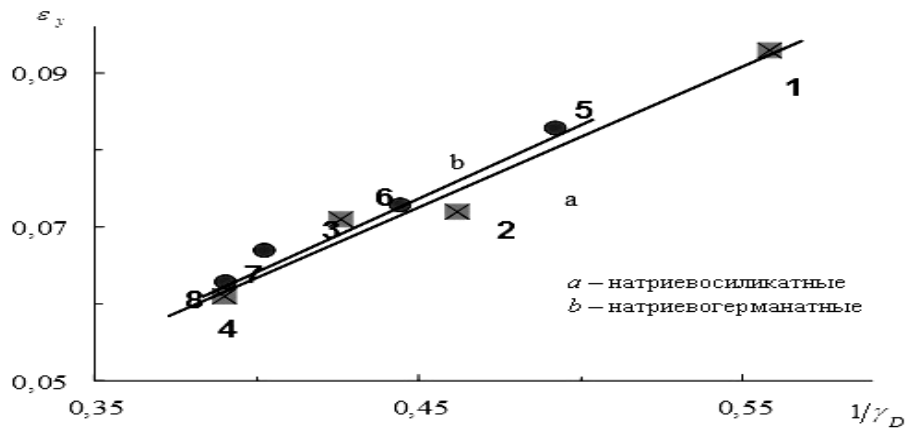


Рис. 3. Корреляция между «пластической» деформацией и обратной величиной параметра Грюнайзена
 1 – SiO₂; (2–4) – Na₂O–SiO₂ (Na₂O, мол. %: 2–16; 3–20; 4–33.3); 5 – GeO₂; (6–8) Na₂O–GeO₂ (Na₂O, мол. %: 6–5; 7–20; 8– 30)

В рамках модели делокализованных атомов предел текучести σ_y имеет смысл напряжения, необходимого для предельного смещения атома. Поэтому по величине совпадает с внутренним давлением $p_i = \Delta \epsilon_e / \Delta v_e$, против которого совершается работа делокализации атома. Принимая во внимание $\sigma_y = p_i$ [1] и соотношение (1), это равенство можно переписать в виде:

$$\sigma_y \cong \frac{R \ln(1/f_g)}{\Delta v_e} T_g \quad (6)$$

Поскольку у стекол одного структурного типа $f_g \approx const$ и $\Delta v_e \approx const$ [2, 6], между пределом текучести σ_y и температурой размягчения (температурой стеклования) T_g аморфных полимеров обнаруживается линейная корреляция (рис. 4). Между микротвердостью H_V , которая равна пределу текучести σ_y , и температурой размягчения силикатных стекол T_g наблюдается также линейная зависимость (рис. 5).

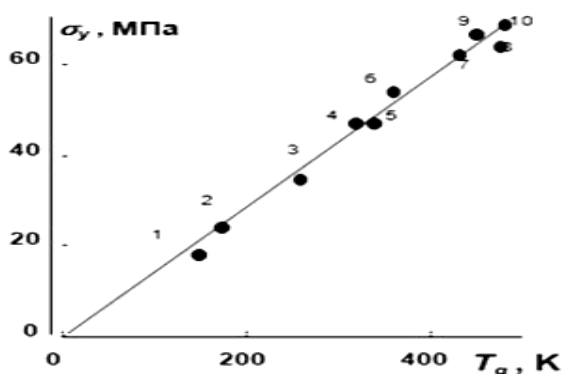


Рис. 4. Линейная корреляция между пределом текучести и температурой стеклования аморфных полимеров.
 1 – политетрафторэтилен, 2 – полиэтилен, 3 – полипропилен, 4 – полиамид, 5 – полиэтилен терефталат, 6 – поливинилхлорид, 7 – поликарбонат, 8 – полиарилатсульфон, 9 – полисульфон, 10 – полиарилат.

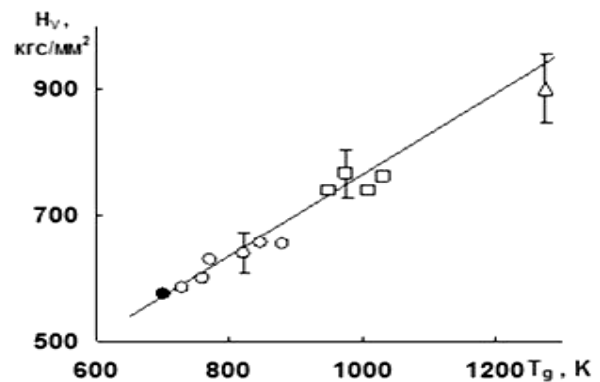


Рис. 5. Линейная зависимость между микротвердостью и температурой стеклования силикатных стекол.
 1 – свинцовосиликатное, 2 – щелочносиликатные, 3 – алюмосиликатные, 4 – кварцевое.

С помощью развиваемой модели успешно объясняются другие закономерности замороженной вязкоупругой («пластической») деформации стекол.

Таким образом, интерпретация «пластичности» стеклообразных материалов в рамках модели делокализованных атомов находится в удовлетворительном согласии с экспериментальными данными для аморфных полимеров, неорганических стекол и аморфных металлических сплавов – металлических стекол.

Литература

1. Сандитов Д. С., Бартенев Г. М. Физические свойства неупорядоченных структур. – Новосибирск: Наука, 1982. – 259 с.
2. Сандитов Д. С., Сангадиев С. Ш., Сандитов Б. Д. Пластичность и вязкость стеклообразных материалов // Деформация и разрушение материалов. – 2013. – № 3. – С. 2–7.
3. Сандитов Д. С., Бадмаев С. С., Сыдыков Б. С. Модель делокализации кинетических единиц и вязкоупругие свойства стеклообразных веществ // Изв. вузов. Физика. – 2014. – Т. 57, № 4. – С. 19–26.
4. Аржаков М. С., Луковкин Г. М., Аржаков С. А. О природе термостимулированной низкотемпературной релаксации пластической деформации полимерных стекол // Докл. РАН. – 1999. – Т. 369, № 5. – С. 629–631.
5. Чах К., Ляхов С. А., Хоник В. А. Обратимая вязкоупругая деформация массивного металлического стекла // Деформация и разрушение материалов. – 2006. – № 8. – С. 22–25.
6. Сандитов Д. С. Модель делокализованных атомов в физике стеклообразного состояния // Журнал экспериментальной и технической физики. – 2012. – Т. 142, вып. 1. – С. 123–137.
7. Беломестных В. Н., Теслева Е. П. Взаимосвязь ангармонизма и поперечной деформации квазиизотропных поликристаллических тел // Журнал технической физики. – 2004. – Т. 74, вып. 8. – С. 140–145.

References

1. Sanditov D. S., Bartenev G. M. *Fizicheskie svoystva neuporyadochennykh struktur* [Physical properties of disordered structures]. Novosibirsk: Nauka, 1982. 259 p.
2. Sanditov D. S., Sangadiev S. Sh., Sanditov B. D. Plastichnost' i vyazkost' stekloobraznykh materialov [Ductility and toughness of glassy materials]. *Deformatsiya i razrushenie materialov – Russian metallurgy (Metally)*. 2013. No. 3. Pp. 2–7.
3. Sanditov D. S., Badmaev S. S., Sydykov B. S. Model' delokalizatsii kineticheskikh edinit i vyazkouprugie svoystva stekloobraznykh veshchestv [Model of kinetic units delocalization and viscoelastic properties of glassy materials]. *Izvestiya vuzov. Fizika – Russian Physics Journal*. 2014. V. 57. No. 4. Pp. 19–26.
4. Arzhakov M. S., Lukovkin G. M., Arzhakov S. A. O prirode termostimulirovannoi nizkotemperaturnoi relaksatsii plasticheskoi deformatsii polimernykh stekol [The nature of thermally stimulated low-temperature relaxation of polymer glasses plastic deformation]. *Doklady RAN – RAS Reports*. 1999. V. 369. No. 5. Pp. 629–631.
5. Chakh K., Lyakhov S. A., Khonik V. A. Obratimaya vyazkouprugaya deformatsiya massivnogo metallichesкого stekla [Reversible viscoelastic deformation of bulk metallic glass]. *Deformatsiya i razrushenie materialov – Russian metallurgy (Metally)*. 2006. No. 8. Pp. 22–25.
6. Sanditov D. S. Model' delokalizovannykh atomov v fizike stekloobraznogo sostoyaniya [Model of delocalized atoms in physics of vitrescence]. *Zhurnal eksperimental'noi i teoreticheskoi fiziki – Journal of Experimental and Theoretical Physics*. 2012. Bk 142. V. 1. Pp. 123–137.
7. Belomestnykh V. N., Tesleva E. P. Vzaimosvyaz' angarmonizma i poperechnoi deformatsii kvaziizotropnykh polikristallicheskh tel [Interaction of anharmonicity and lateral deformation of quasi-isotropic polycrystalline bodies]. *Zhurnal tekhnicheskoi fiziki – Technical Physics. The Russian Journal of Applied Physics*. 2004. Bk 74. V. 8. Pp. 140–145.

УДК 532.138

ОБ УРАВНЕНИИ ЛЕОНТЬЕВА ДЛЯ ПАРАМЕТРА ГРЮНАЙЗЕНА ТВЕРДЫХ ТЕЛ

© **Машанов Алексей Алексеевич**, кандидат технических наук, кафедра общей физики Бурятского государственного университета

Россия, 670000, г. Улан-Удэ, ул. Смолина, 24а, e-mail: mashanov@bsu.ru

© **Мантатов Владимир Владимирович**, доктор физико-математических наук, доцент кафедры общей физики Бурятского государственного университета

Россия, 670000, г. Улан-Удэ, ул. Смолина, 24а, e-mail: sanditov@bsu.ru

© **Мункуева Светлана Бадмаевна**, аспирант, кафедра общей физики Бурятского государственного университета

Россия, 670000, г. Улан-Удэ, ул. Смолина, 24а

© **Сандитов Дамба Сангадиевич**, доктор физико-математических наук, профессор кафедры общей физики Бурятского государственного университета; лаборатория физики молекулярных структур Института физического материаловедения СО РАН

Россия, 670000, г. Улан-Удэ, ул. Смолина, 24а; Россия, 670047, г. Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6, e-mail: sanditov@bsu.ru

При выводе формулы Леонтьева для параметра Грюнайзена используется предположение о том, что для твердых тел применима формула давления идеального газа. Рассмотрены два качественных варианта обоснования этого допущения. Один из них трактует давление, определяемое по формуле кинетической теории газов, как тепловое фоновое давление в твердых телах, а другой основан на известных представлениях Френкеля о применении указанной формулы для расчета коэффициента теплового расширения твердых тел.

Ключевые слова: параметр Грюнайзена, скорость звука, формула Леонтьева, фоновое давление, коэффициент теплового расширения, кинетическая теория газов.

ON THE EQUATION OF LEONTIEV FOR GRUNEISEN PARAMETERS OF SOLIDS

Mashanov Alexey A., candidate of Technical Sciences, Department of General Physics, Buryat State University

24a, Smolina, Ulan-Ude, 670000, Russia

Mantatov Vladimir V., Doctor of Physical and Mathematical Sciences, associate Professor, Department of General Physics, Buryat State University

24a, Smolina, Ulan-Ude, 670000, Russia

Munkueva Svetlana B., postgraduate, Department of General Physics, Buryat State University

24a, Smolina, Ulan-Ude, 670000, Russia

Sanditov Damba S., Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Professor, Department of General Physics, Buryat State University, Laboratory of Physics of the Molecular Structures, Institute of Physical Materials

24a, Smolina, Ulan-Ude, 670000, Russia; 6, Sakhyanovoy, Ulan-Ude, 670047, Russia

To derive Leontiev formula for Gruneisen parameter it was assumed that for the solids the formula of ideal gas pressure was applicable. Two high-quality options were considered to substantiate this assumption. One of them dealt with the pressure, defined by the formula of the kinetic theory of gases, as the thermal background pressure in solids, and the other one was based on the well-known Frenkel ideas on the application of the formula mentioned to calculate coefficient of the thermal expansion of solids.

Keywords: Gruneisen parameter, speed of sound, Leontiev formula, background pressure, coefficient of thermal expansion, kinetic theory of gases.

Параметр Грюнайзена служит характеристикой ангармонизма колебаний решетки и обычно вычисляется по уравнению Грюнайзена из экспериментальных данных о коэффициенте объемного теплового расширения β , изотермическом модуле объемного сжатия B , молярном объеме V и молярной теплоемкости C_V :

$$\gamma = \frac{\beta BV}{C_V}. \quad (1)$$

Это соотношение выводится из уравнения состояния.

Леонтьев выполнил усреднение частоты колебаний решетки ω и непосредственно из определения $\gamma = -d \ln \omega / d \ln V$ получил следующее уравнение для параметра Грюнайзена [1]:

$$\gamma = \frac{3}{2} \left(\frac{B_A}{\rho v_K^2} \right), \quad (2)$$

где B_A – адиабатический модуль всестороннего сжатия, ρ – плотность, v_K – среднеквадратичная скорость звука:

$$v_K^2 = \frac{v_L^2 + 2v_S^2}{3}, \quad (3)$$

а v_L и v_S – скорости продольной и поперечной акустических волн соответственно.

Формула Леонтьева привлекательна тем, что, в отличие от уравнения Грюнайзена, она позволяет рассчитывать γ по доступным экспериментальным данным о плотности и упругих характеристиках. Ранее было установлено, что соотношение Леонтьева удовлетворительно согласуется с уравнением Грюнайзена [2].

Работа посвящена обсуждению одного допущения, использованного при выводе формулы Леонтьева.

Отмечая удовлетворительное согласие соотношения Леонтьева с уравнениями Грюнайзена, вместе с тем необходимо признать, что его вывод не является безупречным.

Рассмотрим кратко приближенный вариант вывода данной формулы [1]. Из закона сохранения энергии для адиабатического процесса:

$$C_V dT = p dV$$

и из определения коэффициента объемного теплового расширения:

$$\beta = 1/V (dV/dT)$$

следует приближенное выражение:

$$pV \cong C_V / \beta. \quad (4)$$

Для давления используется уравнение:

$$p = \frac{2}{3} \frac{\bar{U}}{V}, \quad (5)$$

где объемная плотность средней энергии теплового движения молекул выражается через среднеквадратичную скорость звука (3):

$$\frac{\bar{U}}{V} = \rho v_K^2. \quad (6)$$

Из последних трех соотношений (4)–(6) вытекает связь тепловых характеристик β и C_V со скоростями распространения продольной и поперечной звуковых волн:

$$\frac{C_V}{\beta V} = \frac{2}{3} \rho v_K^2, \quad (7)$$

которая находится в удовлетворительном согласии с экспериментальными данными [1]. Установление указанной связи является основной задачей работы [1]. С учетом этого равенства (7) в приближении $B \approx B_A$ ($C_p \approx C_V$) уравнение Грюнайзена (1) переходит в формулу Леонтьева (2). Наряду с приближенным вариантом Леонтьев дает более строгий вывод своей формулы (2). Однако в обоих случаях используется основное уравнение молекулярно-кинетической теории идеального газа (5). В связи с этим возникает вопрос об оправданности применения формулы давления идеального газа к твердым телам, который, на наш взгляд, требует отдельного обсуждения.

Один из вероятных ответов на данный вопрос, по-видимому, заключается в том, что Леонтьев под давлением p в выражении (5) подразумевает фоновое давление твердых тел, поскольку, во-первых, он выражает его через скорость звука (6) и, во-вторых, нигде в работе [1] не употребляются термины типа «давление идеального газа», «уравнение кинетической теории газа». Формула (5) записывается после предложения [1]: «Затем применим следующее соотношение классической и квантовой физики для связи давления со средней энергией молекулы», причем без ссылок на какие-либо источники. В самом деле, известно, что фоновое давление в твердом теле формально совершенно подобно давлению идеального газа (5) [3]. На поставленный выше вопрос дадим другой вариант ответа, основанный на представлении Френкеля [4, 5] о возможности применения формулы (5) к твердым телам. По-видимому, он фактически аналогичен первому варианту.

Уравнение состояния есть условие баланса, которое требует, чтобы внешнее давление p , совместно с внутренним давлением p_i , уравновешивало тепловое давление p_t , действующее на поверхность твердого тела изнутри [3–5]:

$$p + p_i = p_t.$$

В идеальном газе не возникает надобности различать его внешнее и тепловое давления, ибо $p_i = 0$ и $p = p_t$, а в твердом теле ситуация противоположная:

$$p \ll p_i \approx p_t.$$

В балансе огромных противоборствующих давлений $p_i \approx p_t \approx 10^4$ атм совершенно теряется внешнее атмосферное давление $p = 1$ атм.

Френкель отмечает, что «тепловое давление, которое оказывает атом, связанный почти упругим образом в твердом теле, на один из боковых атомов, по своей зависимости от температуры очень похоже на то давление, которое он оказывал бы, будучи совершенно свободным, т. е. если бы мы имели дело не с моделью твердого тела, а с моделью газа» [4, с. 169]. Используя эту идею, он предлагает расчет коэффициента теплового расширения твердого тела, где привлекается формула давления идеального газа (5) и равенство величин p_t и p_i [5]. Причиной теплового расширения по Френкелю с формальной точки зрения является давление:

$$p = B \Delta V/V, \tag{8}$$

«численно равное тому внешнему давлению (отрицательного знака), которое могло бы вызвать то же самое изменение объема ΔV при $T = 0$ К, но приложенное к поверхности тела с внутренней ее стороны» [5, гл. XVI, § 59].

По своей природе это давление p не имеет ничего общего с упругим напряжением, которое им вызывается и уравновешивается. «Будучи непосредственно обусловленным тепловым движением, оно представляет собой не что иное, как равнодействующую сил, испытываемых... внутренними атомами со стороны поверхностных, которые стремятся от них оторваться» [5]. «Если бы взаимная связь атомов внезапно исчезла, то для удержания их в данном объеме V пришлось бы приложить внешнее давление p , которое определяется известной формулой кинетической теории газов» [5]:

$$pV = \frac{2}{3} \bar{U}. \tag{9}$$

«Поскольку p , определяемое (9), может на самом деле компенсировать силы межатомного сцепления, оно должно совпадать с введенным выше давлением p в формуле (8)» [5].

Таким образом, с этих позиций давление в соотношении (5), по-видимому, можно рассматривать как тепловое давление, которое по величине должно совпадать с давлением в выражении (4), которое имеет смысл внутреннего давления, против которого совершает работу система за счет убыли внутренней энергии при адиабатическом процессе.

Обращает внимание тот факт, что равенство (5) напоминает первый закон Грюнайзена (m и n – параметры потенциала Ми):

$$B = \left(\frac{mn}{9} \right) \frac{\bar{U}}{V}, \tag{10}$$

поскольку модуль объемного сжатия не только пропорционален давлению, но для газов совпадает с ним. Интересно заметить, что сравнение (10) с уравнением Леонтьева (2), записанным в виде:

$$B_A = \left(\frac{2\gamma}{3} \right) \rho v_k^2 = \left(\frac{2\gamma}{3} \right) \frac{\bar{U}}{V},$$

приводит к формуле для параметра Грюнайзена при $B_A \approx B$ ($C_p \approx C_V$):

$$\gamma = \frac{mn}{6} \left(\frac{C_p}{C_V} \right) \cong \frac{mn}{6},$$

которая в первом приближении находится в согласии с экспериментальными данными, в частности для ионных кубических кристаллов ($n \approx 12$, $m \approx 1$, откуда $\gamma \approx 2$).

Таким образом, при применении уравнения Леонтьева (2) необходимо иметь в виду, что при его выводе делается не совсем очевидное допущение (5). Однако из приведенных выше соображений следует, что оно вполне приемлемо.

Литература

1. Леонтьев К. Л. О связи упругих и тепловых свойств веществ // Акустический журнал. – 1981. – Т. 27, вып. 4. – С. 554–561.
2. Сандитов Д. С. Беломестных В. Н. Взаимосвязь параметров теории упругости и усредненный модуль объемного сжатия твердых тел // Журнал технической физики. – 2011. – Т. 81, вып. 11. – С. 77–83.
3. Бурштейн А. И. Молекулярная физика. – Новосибирск: Наука, 1986. – 285 с.
4. Френкель Я. И. Введение в теорию металлов. – Л.; М.: Гостехиздат, 1948. – 291 с.
5. Френкель Я. И. Электрическая теория твердых тел. – СПб.: Изд-во М. и С. Сабашниковых, 1924. – 183 с.
6. Беломестных В. Н., Теслева Е. П. Взаимосвязь ангармонизма и поперечной деформации квазиизотропных поликристаллических тел // Журнал технической физики. – 2004. – Т. 74, вып. 8. – С. 140–142.
7. Беломестных В. Н. Акустический параметр Грюнайзена твердых тел // Письма в Журнал технической физики. – 2004. – Т. 30, вып. 3. – С. 15–19.

References

1. Leont'ev K. L. O svyazi uprugikh i teplovykh svoystv veshchestv [Bonding of elastic and thermal properties of substances]. *Akusticheskiy zhurnal – Acoustical Physics*. 1981. Bk 27. V. 4. Pp. 554–561.
2. Sanditov D. S. Belomestnykh V. N. Vzaimosvyaz' parametrov teorii uprugosti i usrednennyy modul' ob"emnogo szhatiya tverdykh tel [Interaction of elasticity theory parameters and average bulk modulus of solids]. *Zhurnal tekhnicheskoi fiziki – Technical Physics. The Russian Journal of Applied Physics*. 2011. Bk 81. V. 11. Pp. 77–83.
3. Burshtein A. I. *Molekulyarnaya fizika* [Molecular Physics]. Novosibirsk: Nauka, 1986. 285 p.
4. Frenkel' Ya. I. *Vvedenie v teoriyu metallov* [Introduction to Theory of Metals]. Leningrad–Moscow: Gostekhizdat, 1948. 291 p.
5. Frenkel' Ya. I. *Elektricheskaya teoriya tverdykh tel* [Electrical Theory of Solids]. St Petersburg: M. and S. Sabashnikovs publ., 1924. 183 p.
6. Belomestnykh V. N., Tesleva E. P. Vzaimosvyaz' angarmonizma i poperechnoi deformatsii kvaziizotropnykh polikristallicheskikh tel [Relation of anharmonicity and lateral deformation of quasi-isotropic polycrystalline bodies]. *Zhurnal tekhnicheskoi fiziki – Technical Physics. The Russian Journal of Applied Physics*. 2004. Bk. 74, V. 8. Pp. 140–142.
7. Belomestnykh V. N. Akusticheskii parametr Gryunaizena tverdykh tel [Gruneisen acoustic parameter of solids]. *Pis'ma v zhurnal tekhnicheskoi fiziki – Technical Physics Letters*. 2004. Bk 30. V. 3. Pp. 15–19.

УДК 539.213

УРАВНЕНИЕ НЕМИЛОВА В МОДЕЛИ ДЕЛОКАЛИЗОВАННЫХ АТОМОВ

© **Дармаев Мигмар Владимирович**, кандидат технических наук, кафедра общей физики Бурятского государственного университета

Россия, 670000, г. Улан-Удэ, ул. Смолина, 24а, e-mail: darmaev@bsu.ru

© **Сыдыков Булат Сергеевич**, аспирант Бурятского государственного университета

Россия, 670000, г. Улан-Удэ, ул. Смолина, 24а, e-mail: sbulats@gmail.com

© **Сандитов Дамба Сангадиевич**, доктор физико-математических наук, профессор кафедры общей физики Бурятского государственного университета; лаборатория физики молекулярных структур Института физического материаловедения СО РАН

Россия, 670000, г. Улан-Удэ, ул. Смолина, 24а; Россия, 670047, г. Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6, e-mail: sanditov@bsu.ru

Относительный температурный интервал ($\delta T_g/T_g$), характеризующий переход жидкости в стекло, является однозначной функцией доли флуктуационного объема f_g , замороженной при температуре стеклования T_g . Показано, что у большинства аморфных веществ величина δT_g составляет лишь около 0,7 % от температуры стеклования T_g . Узость интервала температур δT_g находится в согласии с классическим представлением Саймона (Simon) о незначительной величине интервала температур, в котором происходит замораживание структуры.

Ключевые слова: время релаксации, скорость охлаждения, модель, делокализация атома, флуктуационный объем, уравнение Немилова.

NEMILOV EQUATION IN THE MODEL OF DELOCALIZED ATOMS

Darmaev Migmar V., candidate of technical sciences, Department of General Physics, Buryat State University

24a, Smolina, Ulan-Ude, 670000, Russia

Sydykov Bulat S., postgraduate, Buryat State University

24a, Smolina, Ulan-Ude, 670000, Russia

Sanditov Damba S., Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Professor, Department of General Physics, Buryat State University, Laboratory of Physics of the Molecular Structures, Institute of Physical Materials

24a, Smolina, Ulan-Ude, 670000, Russia; 6, Sakhyanovoy, Ulan-Ude, 670047, Russia

The relative temperature range ($\delta T_g/T_g$), which characterized the transition from liquid to glass, was a unique function of the fraction of fluctuation volume f_g , frozen at the glass transition temperature T_g . It was shown that δT_g value of the majority of amorphous substances was only about 0,7 % of the glass transition temperature T_g . Narrow range of temperatures δT_g agreed with the classical idea of Simon about a small magnitude of the temperature range the structure was frozen.

Keywords: relaxation time, cooling rate, model, atom delocalization, fluctuation volume, Nemilov equation.

С.В. Немиллов [1] в результате обобщения релаксационных теорий стеклования получил уравнение, устанавливающее связь между скоростью охлаждения расплава $q = dT/dt$ и временем структурной релаксации τ_g при температуре стеклования T_g :

$$q\tau_g = \delta T_g,$$

где δT_g – изменение температуры, соответствующее определенному изменению времени релаксации $\tau(T)$, необходимому для появления стекла.

Температурный интервал δT_g определен по формуле [1]:

$$\delta T_g = - \left(\frac{\partial T}{\partial \lg \eta} \right)_{T=T_g}, \quad (1)$$

на основе которой величина δT_g принимается равной области температур, где вязкость $\eta(T)$ вблизи T_g меняется на порядок, от 10^{13} до 10^{12} Па·с:

$$\delta T_g = T_{12} - T_{13}, \quad (2)$$

где T_{12} и T_{13} – температуры, соответствующие $\lg \eta = 12$ и 13. У исследованных [1] силикатных и бо-

ратных стекол интервал температур δT_g оказывается узким. Например, у свинцовоборатных стекол $\text{PbO}-\text{B}_2\text{O}_3$ при изменении содержания PbO от 18 до 71 мол. % значение δT_g колеблется в узких пределах $\delta T_g = 6-10$ К.

Статья посвящена интерпретации величины δT_g в рамках модели делокализованных атомов [2].

Произведение $q\tau_g$ можно выразить через отношение эмпирических параметров (C_2/C_1) известного уравнения ВЛФ (Вильямса–Ландела–Ферри) [3], описывающего температурную зависимость времени релаксации $\tau(T)$ в области стеклования [4]:

$$q\tau_g = C_2/C_1, \quad (3)$$

которое при сравнении с равенством (1), приводит к следующему способу оценки интервала температур δT_g :

$$\delta T_g = C_2/C_1. \quad (4)$$

Ранее было показано [4], что расчет δT_g по формуле (4) фактически совпадает с методикой Немилова, которые приводят к одинаковым результатам для неорганических стекол.

Обратимся к модели делокализованных атомов [2], одним из важных параметров которой является флуктуационный объем аморфной системы ΔV_e , возникающий в результате тепловых смещений частиц из равновесного положения: $\Delta V_e = N_e \Delta v_e$. Здесь N_e – число делокализованных атомов, Δv_e – элементарный флуктуационный объем, необходимый для делокализации атома – его предельного смещения. Предполагается, что молекулярная подвижность в области стеклования определяется главным образом долей флуктуационного объема $f = (\Delta V_e/V)$.

С точки зрения данной модели параметры уравнения ВЛФ C_1 и C_2 имеют следующий физический смысл [2]:

$$C_1 = 1/f_g, \quad C_2 = f_g/\beta_f, \quad (5)$$

причем произведение T_g и коэффициента теплового расширения флуктуационного объема при температуре стеклования $\beta_f = (df/dT)_{T=T_g}$ зависит только от доли флуктуационного объема $f_g = (\Delta V_e/V)_{T=T_g}$, замороженной при температуре стеклования [2]:

$$\beta_f T_g = f_g \ln(1/f_g). \quad (6)$$

Из соотношений (4)–(6) следует, что относительный интервал температур ($\delta T_g/T_g$) является однозначной функцией доли флуктуационного объема f_g , замороженной при температуре стеклования:

$$\frac{\delta T_g}{T_g} = \frac{f_g}{\ln(1/f_g)}. \quad (7)$$

В равенстве (7) левая часть (δT_g) относится к жидкости в области стеклования, а правая (f_g) – к твердому стеклу. Это противоречие является кажущимся, ибо структура и свойства стекла представляют собой фактически структуру и свойства «замороженной» жидкости.

У большинства стекол величина δT_g , согласно (7), при $f_g \approx \text{const} \approx 0.025$ [2, 4] составляет около 0,7 % от температуры стеклования:

$$\frac{\delta T_g}{T_g} \approx \text{const} \approx 0.007. \quad (8)$$

Тот факт, что температурный интервал δT_g оказывается очень узким, объясняется низким значением доли флуктуационного объема f_g , замороженной при температуре стеклования, иными словами, небольшим масштабом локальной флуктуации структуры вблизи T_g .

Такая интерпретация δT_g находится в согласии с классическим представлением Ф. Саймона [5] о незначительной величине интервала температур, в котором происходит замораживание структуры жидкости. Стеклование объяснялось замораживанием структуры расплава в очень узкой области температур, включающей T_g . Саймон использовал понятие о структурном порядке жидкости, который при охлаждении увеличивается и при достижении определенной температуры замерзает.

Таким образом, трактовка уравнения Немилова (1) в рамках модели делокализованных атомов [2] приводит к вполне разумным результатам.

Литература

1. Немилов С. В. Уравнение Максвелла в классической теории стеклования как основа прямого расчета вязкости при температуре стеклования // Физика и химия стекла. – 2013. – Т. 39, № 6. – С. 857–878.
2. Сандитов Д. С. Модель делокализованных атомов в физике стеклообразного состояния // Журнал теоретической и экспериментальной физики. – 2012. – Т. 142, вып. 1(7). – С. 123–137.

3. Ферри Дж. Вязкоупругие свойства полимеров. – М.: Изд-во иностр. лит-ры, 1963. – 535 с.
4. Сандитов Д. С., Сыдыков Б. С. Время структурной релаксации и скорость охлаждения расплава в области стеклования // Журнал физической химии. – 2015. – Т. 89, № 3. – С. 132–138.
5. Simon F. Uber den Zustand der unterkohlten Flussigkeiten und Glaser // *Zs. anorg. Allg. Chem.* – 1931. – Bd. 203, № 1–2. – S. 219–227.

References

1. Nemilov S. V. Uravnenie Maksvella v klassicheskoi teorii steklovaniya kak osnova pryamogo rascheta vyazkosti pri temperature steklovaniya [Maxwell's equation in classical vitrification theory as a basis for direct calculation of viscosity at the glass transition temperature]. *Fizika i khimiya stekla – Glass Physics and Chemistry*. 2013. V. 39. No. 6. Pp. 857–878.
2. Sanditov D. S. Model' delokalizovannykh atomov v fizike stekloobraznogo sostoyaniya [Model of delocalized atoms in physics of glassy state]. *Zhurnal eksperimental'noi i teoreticheskoi fiziki – Journal of Experimental and Theoretical Physics*. 2012. Bk 142. V. 1(7). Pp. 123–137.
3. Ferry J. D. *Viscoelastic properties of polymers*. N. Y.: Wiley, 1961. 535 p.
4. Sanditov D. S., Sydykov B. S. Vremya strukturnoi relaksatsii i skorost' okhlazhdeniya rasplava v oblasti steklovaniya [Structural relaxation time and cooling rate of melt in vitrification]. *Zhurnal fizicheskoi khimii – Russian Journal of Physical Chemistry*. 2015. Bk 89. No. 3. Pp. 132–138.
5. Simon F. Uber den Zustand der unterkohlten Flussigkeiten und Glaser. *Zs. anorg. Allg. Chem.* 1931. Bd. 203. No. 1–2. Pp. 219–227 (Ger.)

УДК 539.213

ТЕМПЕРАТУРНО-ВРЕМЕННАЯ ЗАВИСИМОСТЬ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ПОДВИЖНОСТИ АМОРФНЫХ ВЕЩЕСТВ В ОБЛАСТИ СТЕКЛОВАНИЯ

© **Бадмаев Саян Санжиевич**, кандидат технических наук, доцент кафедры общей физики Бурятского государственного университета

Россия, 670000, г. Улан-Удэ, ул. Смолина, 24а, e-mail: sayan75@mail.ru

© **Сангадиев Сергей Шойжонимаевич**, кандидат физико-математических наук, доцент, докторант Бурятского государственного университета

Россия, 670000, г. Улан-Удэ, ул. Смолина, 24а, e-mail: sanser@mail.ru

© **Сандитов Дамба Сангадиевич**, доктор физико-математических наук, профессор кафедры общей физики Бурятского государственного университета; лаборатория физики молекулярных структур Института физического материаловедения СО РАН

Россия, 670000, г. Улан-Удэ, ул. Смолина, 24а; Россия, 670047, г. Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6, e-mail: sanditov@bsu.ru

На основе релаксационной теории Волькенштейна – Птицына с привлечением ряда известных соотношений обсуждена природа уравнения Бартенева $q\tau_g = C$, устанавливающего взаимосвязь скорости охлаждения стеклообразующего расплава и времени структурной релаксации в области стеклования. Определена температурно-временная зависимость молекулярной подвижности аморфных веществ в области стеклования.

Ключевые слова: аморфные вещества, стеклование, время релаксации, скорость охлаждения расплава, вязкость, эквивалентная частота.

TIME-TEMPERATURE DEPENDENCE OF MOLECULAR MOBILITY OF AMORPHOUS MATERIAL IN THE GLASS TRANSITION RANGE

Badmaev Sayan S., candidate of engineering, associate professor, Department of General Physics, Buryat State University

24a, Smolina, Ulan-Ude, 670000, Russia

Sangadiev Sergey Sh., candidate of physics and mathematics, associate Professor, department of general physics, Buryat State University

24a, Smolina, Ulan-Ude, 670000, Russia

Sanditov Damba S., Doctor of Physics and Mathematics, Professor, Department of General Physics, Buryat State University, Laboratory of Physics of Molecular Structures, Institute of Physical Materials

24a, Smolina, Ulan-Ude, 670000, Russia; 6, Sakhyanovoy, Ulan-Ude, 670047, Russia

On the basis of Wolkenstein–Ptitsyn relaxation theory involving a number of known relations the nature of Bartenev equation $q\tau_g = C$, establishing the relationship between the glass-forming melt cooling rate and the time of structural relaxation in the vitrification sphere, was discussed. Time-temperature dependence of molecular mobility of amorphous material in the glass transition range was defined.

Keywords: amorphous substance, vitrification, relaxation time, melt cooling rate, viscosity, equivalent frequency.

В процессе стеклования жидкости важную роль играет соотношение между временем структурной релаксации τ и скоростью охлаждения расплава $q = dT/dt$. Бартеневым [1] из общих соображений было получено следующее уравнение, устанавливающее связь между этими величинами,

$$q\tau_g = C, \quad (1)$$

где τ_g – значение τ при температуре стеклования T_g , C – эмпирическая постоянная с размерностью температуры.

Работа посвящена исследованию природы параметра C уравнения Бартенева. Предлагается расчет C по данным о параметрах уравнения Вильямса–Ландела–Ферри (ВЛФ) для различных аморфных веществ. В связи с этим обсуждается взаимосвязь структурного и динамического стеклований.

1. Волькенштейн и Птицын [2, 3] предложили релаксационную теорию стеклования, согласно которой условие перехода жидкость–стекло выражается равенством:

$$\left(\frac{d\tau}{dT}\right)_{T=T_g} = -\frac{1}{|q|} \tag{2}$$

Температурная зависимость времени структурной релаксации $\tau(T)$ в области стеклования для различных аморфных веществ успешно описывается уравнением ВЛФ [4]:

$$\ln a_T = -C_1 \frac{T - T_g}{T - T_g + C_2}, \tag{3}$$

где C_1 и C_2 – эмпирические параметры, a_T – относительное время релаксации (относительная вязкость):

$$a_T = \frac{\tau(T)}{\tau(T_g)} \cong \frac{\eta(T)}{\eta(T_g)}. \tag{4}$$

Подставив зависимость $\tau(T)$ из уравнения ВЛФ (3) в условие стеклования (2), нетрудно получить соотношение:

$$q\tau_g = C_2/C_1, \tag{5}$$

которое совпадает с уравнением Бартенева (1) и позволяет рассчитывать значение постоянной C по данным о параметрах уравнения ВЛФ C_1 и C_2 , известным для многих аморфных веществ [4–11]:

$$C \cong C_2/C_1. \tag{6}$$

В табл. 1 приведены значения C для различных стеклообразных систем, рассчитанные по этой формуле. При вычислении C_1 и C_2 использованы экспериментальные данные о вязкости и температуре стеклования, заимствованные из ряда источников [4–8]. Погрешность измерений по температуре стеклования составляет в среднем около $\pm(5-10)$ К, по вязкости – $\pm(0.1-0.3) \lg \eta$.

Таблица 1

Параметры уравнения ВЛФ C_1 , C_2 и характеристики различных аморфных веществ

Аморфное вещество	T_g , К	C_1	C_2 , К	C , К	C_0	τ_g , с	$\nu_{э\text{кв}}$ 10^4 Гц
Аморфные органические полимеры [4] и селен [5]							
Поливинилацетат	305	36	47	1.3	0.8	26	61
Натуральный каучук	300	38	54	1.4	0.8	28	57
Метакрилат этиловый	335	40	65	1.6	0.8	32	50
Селен	303	32	58	1.8	0.8	36	44
Низкомолекулярные органические стекла [6]							
Пропанол	98	41	25	0.6	0.7	12	133
Протиленгликоль	160	44	40	0.9	0.8	18	88
Глицерин	185	42	53	1.3	0.7	26	61
Натриевосиликатные стекла $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ [7]							
Na_2O мол. % 15	782	36	430	12	0.5	240	6.6
20	759	36	390	11	0.5	220	7.2
25	739	35	355	10	0.5	200	8.0
30	721	35	322	9	0.5	180	8.8
33	712	35	304	9	0.6	180	8.8
35	705	35	291	8	0.6	160	9.9
Металлические стекла (аморфные сплавы) [8]							
$\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{20}$	602	39	93	2.4	0.8	48	33
$\text{Pt}_{60}\text{Ni}_{15}\text{P}_{25}$	500	37	95	2.6	0.8	52	31
$\text{Pd}_{77.5}\text{Cu}_6\text{Si}_{16.5}$	653	38	100	2.6	0.8	52	31
$\text{Fe}_{80}\text{P}_{13}\text{C}_7$	736	38	120	3.2	0.8	64	25

Подавляющее большинство аморфных веществ переходит из жидкого в твердое стеклообразное состояние при достижении практически одной и той же «универсальной» вязкости [9]:

$$\eta(T_g) \approx \text{const} \approx 10^{12} \text{ Па} \cdot \text{с}. \tag{7}$$

Температуру T_g , при которой достигается «вязкость стеклования» (7) (время релаксации $\tau_g \approx \text{const} \approx 10^2$ с [10]), называют «стандартной» температурой стеклования, а соответствующая ей скорость охлаждения: $q = 3\text{К/мин} = 0.05 \text{ К/с}$ принимается за «стандартную» скорость охлаждения расплава [10, 11]. В dilatометрии стекол и полимеров используется, как правило, примерно такая же скорость ох-

лаждения (8). Поэтому имеющиеся в научной литературе данные о температуре стеклования фактически относятся к «стандартной» скорости охлаждения (8).

Значения $C_2/C_1 \approx (7-10)$ К для натриевосиликатных стекол (табл.) находятся в удовлетворительном согласии с данными для произведения скорости охлаждения (8) и времени релаксации $\tau_g \approx (1-2) \cdot 10^2$ с:

$$q\tau_g \approx (5-10) \text{ К}. \quad (8)$$

Время структурной релаксации аморфных веществ вблизи температуры стеклования в первом приближении можно принять равным $\tau_g \approx 10^2$ с [9-12]. К такой оценке τ_g приводит также формула Максвелла $\tau_g = \eta_g/G$ (G – модуль сдвига, η_g – вязкость при T_g).

2. Жидкость переводится в стеклообразное состояние не только ее охлаждением (структурное стеклование), но и под периодическим механическим воздействием с определенными частотами ν (динамическое стеклование – переход от вязкой ньютоновской жидкости к упругому стеклообразному телу) [12-14]. Уравнение Бартенева $q\tau_g = C$ представляет собой условие реализации структурного стеклования, аналогичное условию динамического стеклования: $2\pi\nu\tau_g = 1$ [15]. Исключив из этих соотношений время релаксации τ_g , можно получить частоту $\nu = \nu_{\text{экв}}$, эквивалентную данной скорости охлаждения q [12]:

$$\nu_{\text{экв}} = (1/2\pi C)q. \quad (9)$$

При $C = q\tau_g$ это равенство переходит в более удобную известную формулу [15]:

$$\nu_{\text{экв}} = 1/2\pi\tau_g. \quad (10)$$

При частоте внешнего (механического, электрического) воздействия $\nu = \nu_{\text{экв}}$ температура динамического стеклования T_ν совпадает с температурой структурного стеклования: $T_\nu = T_g$. Зная C , по уравнению Бартенева (1) при данной скорости охлаждения q можно вычислить время структурной релаксации τ_g при температуре стеклования T_g . На основе приведенных выше данных о параметре C , например, для натриево-силикатных стекол: $C \approx (7-10)$ К (табл.), при «стандартной» скорости охлаждения (8) рассчитаем τ_g :

$$\tau_g = \frac{C}{q} = \frac{(7-10) \text{ К}}{0.05 \text{ К/с}} = (1.4-2.0) \cdot 10^2 \text{ с}. \quad (11)$$

Полученную таким способом величину τ_g можно использовать в релаксационной спектроскопии [12-14] для вычисления эквивалентной частоты (10). Подставив τ_g из равенства (11) в формулу (10), находим эквивалентную частоту натриево-силикатных стекол:

$$\nu_{\text{экв}} = \frac{1}{2 \cdot 3.14 \cdot (1.4-2.0) \cdot 10^2 \text{ с}} \approx 1.1 \cdot 10^{-3} - 8 \cdot 10^{-4} \text{ Гц}. \quad (12)$$

Этот результат и данные для $\nu_{\text{экв}}$ у других аморфных веществ (табл. 1) означают, что только при низких частотах, порядка $10^{-2}-10^{-3}$ Гц, величина T_ν совпадает с T_g – происходит одновременно структурное и динамическое стеклования, т. е. замораживаются одновременно топологический (структурный) и вязкий компоненты деформации.

3. Остановимся на взаимосвязи между параметром Бартенева C и так называемой фрагильностью – фундаментальной характеристикой температурной зависимости вязкости. Фрагильность m определяется как тангенс угла наклона касательной к кривой вязкости в координатах $\ln\eta - (T_g/T)$ в точке $T_g/T = 1$ [16]:

$$m = \left. \frac{d \ln \eta (T)}{d (T_g / T)} \right|_{T = T_g}. \quad (13)$$

Величину m иногда используют в качестве показателя классификации стекол [16]. Например, силикатные стекла с сеточной структурой имеют, как правило, меньшую фрагильность m (меньшую вогнутость кривой в указанных координатах), чем стекла с цепочечной структурой. Легко убедиться, что подстановка в равенство (13) температурной зависимости вязкости $\eta(T)$ из уравнения ВЛФ (3) приводит к соотношению [17]:

$$m = (C_2/C_1)T_g. \quad (14)$$

Расчет m по этой формуле согласуется с непосредственным определением фрагильности (13) [17].

Как видно из данного выражения, параметр уравнения Бартенева $C = C_2/C_1$ для стекол с одинаковой фрагильностью $m \approx \text{const}$ пропорционален температуре стеклования:

$$C = (1/m)T_g. \quad (15)$$

В самом деле, из данных таблицы следует, что у натриево-силикатных стекол и аморфных полимеров между C и T_g наблюдается линейная корреляция. Поскольку в уравнении ВЛФ C_1 является практически «универсальной» величиной $C_1 \approx \text{const}$ (табл. 1), при $m \approx \text{const}$ отношение C_2 и T_g постоянно. В связи с этим уравнение ВЛФ (3) можно представить в модифицированной форме:

$$\ln a_T = -C_1 \frac{T - T_g}{T - C_0 T_g}, \quad (16)$$

где безразмерная величина $C_0 = [1 - (C_2/T_g)]$ в отличие от C_2 слабо зависит от природы стекол (табл. 1). Уравнение ВЛФ играет важную роль при прогнозировании вязкоупругих свойств аморфных полимеров [4, 12].

Таким образом, уравнение Бартенева (1), которое иногда называют основным уравнением стеклования, занимает важное место среди работ, посвященных релаксационной природе перехода жидкость – стекло. Его можно рассматривать как условие реализации структурного релаксационного перехода при температуре стеклования аналогично тому, как при механической релаксации существует условие, при котором наблюдается максимум механических потерь (откуда в релаксационной спектроскопии [12–14] появляется понятие об эквивалентной частоте (9)).

Литература

1. Бартенев Г. М. О зависимости между температурой стеклования силикатного стекла и скоростью охлаждения или нагревания // Докл. АН СССР. – 1951. – Т. 76, № 2. – С. 227–230.
2. Волькенштейн М. В., Птицын О. Б. Релаксационная теория стеклования // Докл. АН СССР. – 1955. – Т. 103, № 5. – С. 795–798.
3. Волькенштейн М. В., Птицын О. Б. Релаксационная теория стеклования. Решение основного уравнения и его исследование // Журнал технической физики. – 1956. – Т. 26, № 10. – С. 2204–2222.
4. Ferry J. D. *Viscoelastic properties of polymers*. – N. Y.: Wiley, 1961. – 535 p.
5. Сандитов Д. С., Бартенев Г. М. Физические свойства неупорядоченных структур. – Новосибирск: Наука, 1982. – 258 с.
6. Дуров В. А., Шапаронов М. И. Теория коллективных реакций в жидкой фазе. VI. Уравнение Вильямса–Ландела–Ферри // Журнал физической химии. – 1979. – Т. 53, № 10. – С. 2456–2459.
7. MDL® SciGlass–7.8. Institute of Theoretical Chemistry. – Shrewsbury, MA, 2012.
8. Сандитов Д. С., Сангадиев С. Ш., Сандитов Б. Д. Флуктуационный свободный объем металлических стекол // Физика и химия стекла. – 2000. – Т. 26, № 1. – С. 84–90.
9. Немилев С. В. Уравнение Максвелла и классические теории стеклования как основа прямого расчета вязкости при температуре стеклования // Физика и химия стекла. – 2013. – Т. 39, № 6. – С. 857–878.
10. Бартенев Г. М., Лукьянов И. А. Зависимость температуры стеклования аморфных веществ от скорости нагревания и связь температуры стеклования с энергией активации // Журнал физической химии. – 1955. – Т. 29, № 8. – С. 1486–1498.
11. Бартенев Г. М., Горбаткина Ю. А. Особенности стеклования аморфных органических полимеров // Высокомолекулярные соединения. – 1959. – Т. 1, № 5. – С. 1486–1492.
12. Бартенев Г. М., Бартенева А. Г. Релаксационные свойства полимеров. – М.: Химия, 1992. – 384 с.
13. Бартенев Г. М., Сандитов Д. С. Релаксационные процессы в стеклообразных системах. – Новосибирск: Наука, 1986. – 237 с.
14. Бартенев Г. М., Ломовской В. А. Релаксационные переходы в линейных аморфных полимерах // Журнал физической химии. – 2003. – Т. 77, № 12. – С. 2266–2271.
15. Мандельштам Л. И., Леонтович М. А. К теории поглощения звука в жидкостях // Журнал экспериментальной и теоретической физики. – 1937. – Т. 7, № 3. – С. 438–449.
16. Angell C. A. Perspective on the glass transition // J. Phys. Chem. Solids. – 1988. – Vol. 49, № 8. – P. 836–871.
17. Сандитов Д. С., Машанов А. А., Сандитов Б. Д., Мантатов В. В. Фрагильность и ангармонизм колебаний решетки стеклообразующих систем // Физика и химия стекла. – 2008. – Т. 34, № 4. – С. 512–517.

References

1. Bartenev G. M. O zavisimosti mezhdou temperaturoi steklovaniya silikatnogo stekla i skorost'yu okhlazhdeniya ili nagrevaniya [On relation between glass transition temperature of silica glass and cooling or heating rate]. *Doklady Akademii nauk SSSR – USSR Academy of Sciences Reports*. 1951. V. 76. No. 2. Pp. 227–230.
2. Vol'kenshtein M. V., Ptitsyn O. B. Relaksatsionnaya teoriya steklovaniya [Relaxation theory of vitrification]. *Doklady Akademii nauk SSSR – USSR Academy of Sciences Reports*. 1955. V. 103. No. 5. Pp. 795–798.
3. Vol'kenshtein M. V., Ptitsyn O. B. Relaksatsionnaya teoriya steklovaniya. I. Reshenie osnovnogo uravneniya i ego issledovanie [Relaxation theory of vitrification. Solution of basic equation and its studying]. *Zhurnal tekhnicheskoi fiziki – Technical Physics. The Russian Journal of Applied Physics*. 1956. V. 26. No. 10. Pp. 2204–2222.
4. Ferry J. D. *Viscoelastic properties of polymers*. N. Y.: Wiley, 1961. 535 p.
5. Sanditov D. S., Bartenev G. M. *Fizicheskie svoystva neuporyadochennykh struktur* [Physical properties of disordered structures]. Novosibirsk: Nauka, 1982. 258 p.

6. Durov V. A., Shakhparonov M. I. Teoriya kolektivnykh reaktsii v zhidkoi faze. VI. Uravnenie Vil'yamsa-Landela-Ferri [The theory of collective reactions in liquid phase. 6. Williams-Landel-Ferry equation]. *Zhurnal fizicheskoi khimii – Russian Journal of Physical Chemistry*. 1979. V. 53. No. 10. Pp. 2456–2459.
7. *MDL® SciGlass–7.8*. Institute of Theoretical Chemistry. Shrewsbury, MA, 2012.
8. Sanditov D. S., Sangadiev S. Sh., Sanditov B. D. Fluktuatsionnyi svobodnyi ob'em metallicheskih stekol [Fluctuation free volume of metallic glasses]. *Fizika i khimiya stekla – Glass Physics and Chemistry*. 2000. V. 26. No. 1. Pp. 84–90.
9. Nemilov S. V. Uravnenie Maksvella v klassicheskoi teorii steklovaniya kak osnova pryamogo rascheta vyazkosti pri temperature steklovaniya [Maxwell's equation in classical vitrification theory as a basis for direct calculation of viscosity at the glass transition temperature]. *Fizika i khimiya stekla – Glass Physics and Chemistry*. 2013. V. 39. No. 6. Pp. 857–878.
10. Bartenev G. M., Luk'yanov I. A. Zavisimost' temperatury steklovaniya amorfnykh veshchestv ot skorosti nagrevaniya i svyaz' temperatury steklovaniya s energiei aktivatsii [Dependence of glass transition temperature of amorphous materials on heating rate and bond of glass transition temperature with activation energy]. *Zhurnal fizicheskoi khimii – Russian Journal of Physical Chemistry*. 1955. V. 29. No. 8. Pp. 1486–1498.
11. Bartenev G. M., Gorbatkina Yu. A. Osobennosti steklovaniya amorfnykh organicheskikh polimerov [Features of amorphous organic polymers vitrification]. *Vysokomolekulyarnye soedineniya – Polymer Science U.S.S.R.* 1959. V. 1. No. 5. Pp. 1486–1492.
12. Bartenev G. M., Barteneva A. G. *Relaksatsionnye svoystva polimerov* [Relaxation properties of polymers]. Moscow: Khimiya, 1992. 384 p.
13. Bartenev G. M., Sanditov D. S. *Relaksatsionnye protsessy v stekloobraznykh sistemakh* [Relaxation processes in glassy systems]. Novosibirsk: Nauka, 1986. 237 p.
14. Bartenev G. M., Lomovskoi V. A. Relaksatsionnye perekhody v lineinykh amorfnykh polimerakh [Relaxation transitions in linear amorphous polymers]. *Zhurnal fizicheskoi khimii – Russian Journal of Physical Chemistry*. 2003. V. 77. No. 12. Pp. 2266–2271.
15. Mandel'shtam L. I., Leontovich M. A. K teorii pogloshcheniya zvuka v zhidkostyakh [To the theory of sound absorption in liquids]. *Zhurnal eksperimental'noi i teoreticheskoi fiziki – Journal of Experimental and Theoretical Physics*. 1937. V. 7. No. 3. Pp. 438–449.
16. Angell C. A. Perspective on the glass transition. *J. Phys. Chem. Solids*. 1988. V. 49. No. 8. Pp. 836–871.
17. Sanditov D. S., Mashanov A. A., Sanditov B. D., Mantatov V. V. Fragil'nost' i anharmonizm kolebanii reshetki stekloobrazuyushchikh sistem [Fragility and anharmonicity of lattice vibrations in glass-forming systems]. *Fizika i khimiya stekla – Glass Physics and Chemistry*. 2008. V. 34. No. 4. Pp. 512–517.

УДК 539.4

**ДИНАМИЧЕСКИЕ МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДРЕВЕСИНЫ
НЕКОТОРЫХ ХВОЙНЫХ ПОРОД**

© **Скурыдин Юрий Геннадьевич**, кандидат технических наук, доцент Алтайского государственного университета

Россия, 656031, г. Барнаул, ул. Ядринцева, 130

© **Насонов Алексей Дмитриевич**, кандидат физико-математических наук, профессор кафедры физики и методики обучения физике Алтайского государственного педагогического университета
Россия, 656031, г. Барнаул, ул. Ядринцева, 130, e-mail: nasonov211@mail.ru

© **Голубь Павел Дмитриевич**, кандидат физико-математических наук, профессор кафедры физики и методики обучения физике Алтайского государственного педагогического университета
Россия, 656056, г. Барнаул, ул. Чернышевского, 28

Методом динамического анализа исследованы температурные зависимости динамического модуля сдвига и тангенса угла механических потерь таких хвойных пород, как сосна, ель и кедр. Изучены релаксационные процессы в древесине. Проведены сравнительные данные динамических механических свойств древесины с другими древесными породами. Полученные результаты позволяют сделать вывод об эффективности использования динамического механического анализа для оценки структурных различий в древесине разных пород.

Ключевые слова: динамический модуль сдвига, релаксационные процессы, механика древесины, тангенс угла механических потерь, стеклообразное состояние, лигниноцеллюлозный комплекс.

THE DYNAMIC MECHANICAL PROPERTIES OF WOOD CONIFERS

Skurydin Yu. G., candidate of technical sciences, associate Professor, Altai State University
130, Yadrinseva, Barnaul, 656031, Russia

Nasonov Alex D., candidate of physical and mathematical sciences, Professor, Department of Physics and Methods of Teaching Physics, Altai State Pedagogical University

130, Yadrinseva, Barnaul, 656031, Russia

Golub Pavel D., candidate of physical and mathematical sciences, Professor, Department of Physics and Methods of Teaching Physics, Altai State Pedagogical University

28, Chernyshevsky, Barnaul, 656056, Russia

Temperature dependence of the dynamic shear modulus and the tangent of mechanical loss of such softwood as pine, fir and cedar were investigated by the dynamic analysis. Relaxation processes in the wood were studied. Comparative data of the dynamic mechanical properties of wood and other wood species were given. The obtained results allow to conclude on the effectiveness of the use of dynamic mechanical analysis to assess structural differences in the wood of different species.

Keywords: dynamic shear modulus, relaxation processes, mechanics of wood, tangens of mechanical loss, glassy state, ligno-cellulosic complex.

Исследования релаксационных процессов в древесине позволяют частично решить проблему о влиянии структуры древесины на ее физико-механические свойства, а также можно проследить, как зависят эксплуатационные характеристики древесины от ее возраста, породы, условий произрастания и других природных факторов. Как показала практика, наиболее эффективным для решения этих задач является метод динамического механического анализа (ДМА) [1, 2]. До настоящего времени, несмотря на высокую информативность, этот метод крайне редко использовался для изучения характеристик нативной древесины, его применение отмечено для весьма ограниченного спектра древесных пород и без однозначно четкой интерпретации полученных результатов [3, 4]. Несмотря на это, на предварительном этапе нами были получены данные, позволяющие строить обоснованные предположения о природе химических связей и морфологии древесного комплекса [5, 6]. Представляется интересным проведение эксперимента по нахождению температурной зависимости динамического модуля сдвига и тангенса угла механических потерь для древесины других пород. Метод DMA был реализован на обратном крутильном маятнике. Погрешность определения динамического модуля

сдвига не превышала 5 %, а тангенс угла механических потерь – ~6 %.

Известно, что наибольшие области распространения в лесах Горного Алтая и всей Южной Сибири принадлежат хвойным породам. В качестве объекта исследования выбрана древесина сосны обыкновенной, а также ели и сосны кедровой, по своим физико-механическим и декоративным показателям древесина является наиболее востребованной на рынке строительных материалов.

Типичные кривые температурных зависимостей динамического модуля сдвига (G') и тангенс угла механических потерь ($Tg\delta$) древесины сосны, ели и кедра (вдоль волокон) показаны на рис. 1–3. Посредством анализа первой и второй температурных производных определены границы температурных переходов и температура максимума их интенсивности, которая выбрана нами на основании [7] как показатель точного положения процесса. Обнаружено, что в древесине всех исследованных пород имеется три области, характеризующиеся резким уменьшением величины G' по абсолютному значению – в интервале температур до 50 °С, 180–225 °С и ~225–280 °С. До настоящего времени сведения, имеющиеся в литературе об идентификации этих температурных переходов, весьма противоречивы и зачастую основаны лишь на предположениях. Ряд авторов [3, 4] ранее обнаруживали релаксационные переходы в древесине березы в областях до 70 °С, 170–220 °С, но не привели убедительных доказательств их связи с молекулярной подвижностью каких-либо компонентов древесины.

В более ранних работах [5, 6, 9] мы сделали попытку дать интерпретацию результатов ДМА измерений древесины некоторых лиственных пород. Работу следует считать продолжением данного направления. Как и в лиственной древесине, наиболее вероятно, что в древесине сосны, ели и кедра релаксационный переход при температуре до ~50 °С носит мультиплетный характер и отображает суперпозицию размораживания локальной подвижности цепей макромолекул целлюлозы, стеклования ее аморфной части [3, 7], а также лигнина и гемицеллюлоз, пластифицированных водой, всегда присутствующей в нативной древесине. Возможно, что данный переход частично обусловлен стеклованием низкомолекулярного лигнина. Примечательно, что для древесины всех исследованных хвойных нет существенного различия ни в положении, ни в ширине этого перехода. Интенсивность перехода, о которой можно судить по характеру температурной производной динамического модуля сдвига, у древесины кедра существенно меньше, чем у сосны и ели (рис. 1–3). По-видимому, причиной этого являются различия в химическом составе и, в большей степени, морфологии данных пород.

Область температур 180–225 °С характеризует переход лигноцеллюлозного комплекса из стеклообразного в высокоэластическое состояние [3–5], который обнаруживается при более низких температурах, чем в чистой целлюлозе [6, 7] из-за включения в сегментальную подвижность целлюлозы гибкоцепных фрагментов гемицеллюлоз и лигнина.

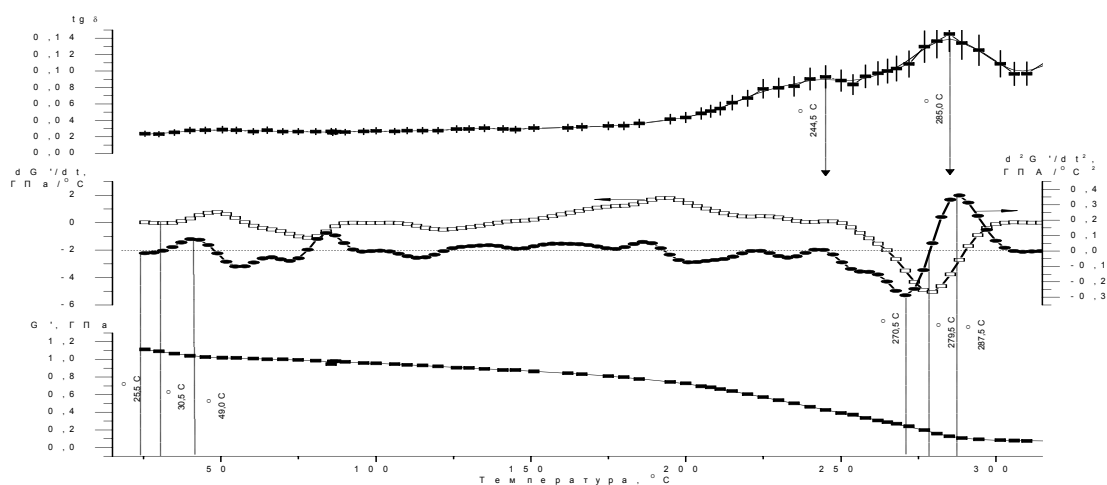


Рис. 1. Температурные зависимости динамического модуля сдвига, первая и вторая температурные производные, тангенс угла механических потерь древесины сосны вдоль волокон

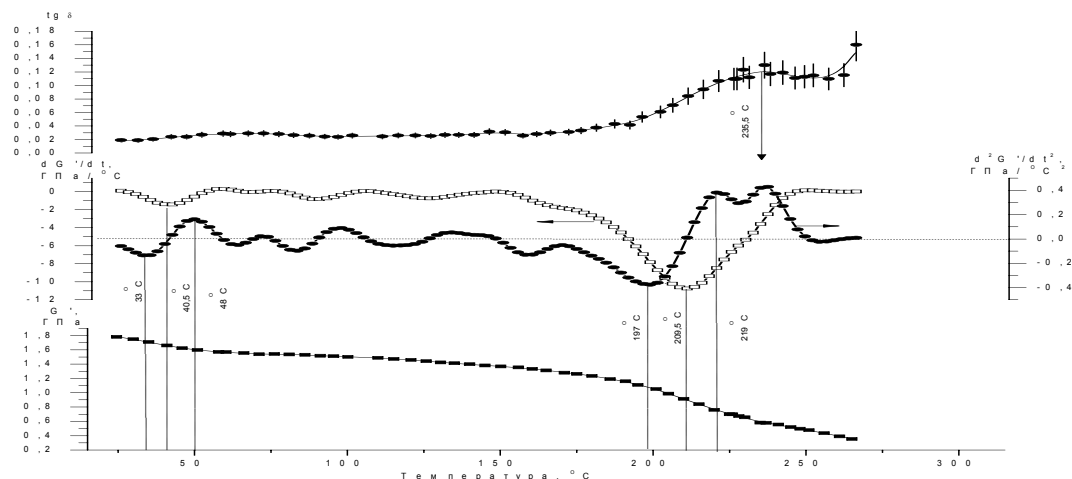


Рис. 2. Температурные зависимости динамического модуля сдвига, первая и вторая температурные производные тангенса угла механических потерь для древесины ели вдоль волокон

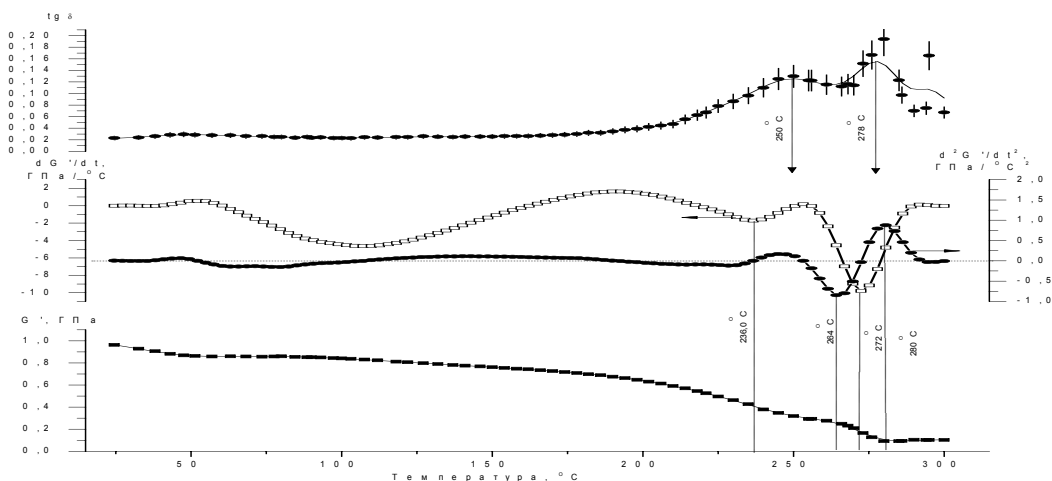


Рис. 3. Температурные зависимости динамического модуля сдвига, первая и вторая температурные производные тангенса угла механических потерь древесины сосны кедровой вдоль волокон

Первый максимум на кривых температурной зависимости Tgd оказывается близким к температуре выхода из зоны соответствующего перехода. Специфичной особенностью древесины сосны и кедр является весьма малая интенсивность этого перехода по сравнению с древесиной ели. Обоснованием такой отличительной особенности видится различие в соотношении высоко-низкомолекулярных компонентов в изученных образцах. Суммарно большее число молекул, вовлеченных в процесс одновременно, приводит к росту кооперативности и, соответственно, интенсивности процесса.

До настоящего времени в литературе не содержится четких сведений о высокотемпературном переходе при 225–280 °C, что вероятно связано с недостаточной чувствительностью использованных экспериментальных установок при измерениях в высокотемпературной области. Впервые этот переход был обнаружен нами при изучении древесины березы [5, 6]. Его существование подтвердилось впоследствии для древесины ряда других пород, в том числе и хвойных. Основываясь на результатах работы [8], можно заключить, что в высокотемпературном интервале происходит плавление кристаллических областей целлюлозы. Примечательно, что начало области плавления кристаллитов в хвойной древесине практически совпадает с окончанием процесса перехода из стеклообразного в высокоэластическое состояние, и лишь у древесины кедр эти процессы четко разделены. В этом видится существенное отличие от аналогичных процессов в древесине лиственных пород, где эти процессы четко разграничены широкой полосой относительной термостабильности шириной до 30 °C [5, 6, 9]. По характеру кривых температурной производной, в древесине сосны и кедр становится заметной гораздо бóльшая интенсивность процесса плавления кристаллитов по сравнению с интенсивностью

основного релаксационного процесса. Плавление кристаллитов сопровождается пиком механических потерь. Он наблюдается во всех изученных образцах в области окончания процесса плавления, причем по интенсивности существенно больше первого пика, что свидетельствует о более существенной молекулярно-морфологической перестройке древесного комплекса хвойных при разрушении кристаллической структуры, чем при релаксационных процессах.

Проведенные исследования позволяют сделать заключение о древесине сосны, ели и кедра как о сложном лигноуглеводном конгломерате с температурой размораживания локальной подвижности цепей макромолекул целлюлозы и стеклования пластифицированной аморфной части лигноуглеводного комплекса в интервале до 50 °С. Стеклование лигноуглеводного комплекса происходит при температуре 180–225 °С, область плавления кристаллитов целлюлозы наблюдается в интервале температур 225–280 °С. Относительная термостабильность свойств сохраняется до ~200 °С. Полученные результаты позволяют сделать вывод об эффективности использования динамического механического анализа для оценки структурных различий в древесине разных пород и целесообразности продолжений исследований в выбранном направлении.

Литература

1. Перепечко И. И. Акустические методы исследования полимеров. – М.: Химия, 1973. – 295 с.
2. Перепечко И. И. Введение в физику полимеров. – М.: Химия, 1978. – 312 с.
3. Шахзадян Э. А., Квачев Ю. П., Папков В. С. Температурные переходы в древесине и ее компонентах // Высомолекулярные соединения. Серия А. – 1992. – Т. 34, № 9. – С. 3–14.
4. Шахзадян Э. А., Квачев Ю. П., Папков В. С. Динамические свойства некоторых пород древесины // Высомолекулярные соединения. Сер. А. – 1994. – Т. 36, № 8. – С. 1298–1303.
5. Physical properties and Molecular Mobility of New Wood Composite Plastic «Thermobalite» / O. V. Startsev et al. // Wood Sci. and Technology. – 1999. – Vol. 33, № 1. – P. 73–83.
6. Скурыдин Ю. Г. Строение и свойства композиционных материалов, полученных из отходов древесины после взрывного гидролиза: дис. ... канд. техн. наук. – Барнаул, 2000. – 147 с.
7. Якобсон М. К., Эриньш П. П. Температурные переходы целлюлозы, природа температурных переходов в полимерах // Химия древесины. – 1981. – № 3. – С. 3–12.
8. Луке Р. В., Домбург Г. Э., Веверис Г. П. Термический анализ структурных модификаций целлюлозы // Химия древесины. – 1989. – № 3. – С. 20–23.
9. Скурыдин Ю. Г., Насонов А. Д. Динамические механические свойства лиственных пород древесины // Ультразвук и термодинамические свойства вещества. – 2003. – Вып. 29. – С. 49–53.

References

1. Perepechko I. I. *Akusticheskie metody issledovaniya polimerov* [Acoustic methods of polymers studying]. Moscow: Khimiya, 1973. 295 p.
2. Perepechko I. I. *Vvedenie v fiziku polimerov* [Introduction to physics of polymers]. Moscow: Khimiya, 1978. 312 p.
3. Shakhzadyan E. A., Kvachev Yu. P., Papkov V. S. *Temperaturnye perekhody v drevesine i ee komponentakh* [Temperature transitions in wood and its components]. *Vysokomolekulyarnye soedineniya – Polymer Science. Series A.* 1992. V. 34. No. 9. Pp. 3–14.
4. Shakhzadyan E. A., Kvachev Yu. P., Papkov V. S. *Dinamicheskie svoistva nekotorykh porod drevesiny* [Dynamic properties of some wood species]. *Vysokomolekulyarnye soedineniya – Polymer Science. Series A.* 1994. V. 36. No. 8. Pp. 1298–1303.
5. Startsev O. V., Salin B. N., Skuridin Yu. G., Utemesov R. M., Nasonov A. D. Physical properties and Molecular Mobility of New Wood Composite Plastic «Thermobalite». *Wood Sci. and Technology.* 1999. V. 33. No. 1. Pp. 73–83.
6. Skurydin Yu. G. *Stroenie i svoistva kompozitsionnykh materialov, poluchennykh iz otkhodov drevesiny posle vzryvnogo gidroliza: dis. ... kand. tekh. nauk* [Structure and properties of composite materials made from wood waste after explosive hydrolysis. Cand. tehn. sci. diss.]. Barnaul, 2000. 147 p.
7. Yakobson M. K., Erin'sh P. P. *Temperaturnye perekhody tsellyulozy, priroda temperaturnykh perekhodov v polimerakh* [Temperature transitions of cellulose, nature of temperature transitions in polymers]. *Khimiya drevesiny – Wood Chemistry.* 1981. No. 3. Pp. 3–12.
8. Luke R. V., Domburg G. E., Veveris G. P. *Termicheskii analiz strukturnykh modifikatsii tsellyulozy* [Thermal analysis of cellulose structural modifications]. *Khimiya drevesiny – Wood Chemistry.* 1989. No. 3. Pp. 20–23.
9. Skurydin Yu. G., Nasonov A. D. *Dinamicheskie mekhanicheskie svoistva listvennykh porod drevesiny* [Dynamic mechanical properties of hardwood]. *Ul'trazvuk i termodinamicheskie svoistva veshchestva – Ultrasound and thermodynamic properties of substances.* 2003. V. 29. Pp. 49–53.

УДК 532

ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ В ЖИДКОСТЯХ*

* Работа выполнена при поддержке РФФИ № 15-02-08204а

© **Аграфонов Юрий Васильевич**, доктор физико-математических наук, профессор Иркутского государственного университета

Россия, 664003, г. Иркутск, бул. Гагарина, 20, e-mail: agrafonov@physdep.isu.ru

© **Дамдинов Баир Батуевич**, доктор физико-математических наук, Бурятский государственный университет

Россия, 670000, г. Улан-Удэ, ул. Смолина, 24а, Институт физического материаловедения СО РАН, e-mail: bdamdinov@bsu.ru

© **Цыдыпов Шулун Балдоржиевич**, доктор технических наук, профессор Бурятского государственного университета

Россия, 670000, г. Улан-Удэ, ул. Смолина, 24а, e-mail: shulun@bsu.ru

Работа посвящена рассмотрению классических молекулярных систем в рамках модели жидкости, граничащей с твердой идеально гладкой поверхностью. Показано, как осуществляется граничный переход от аксиальной к сферической симметрии для разреженной молекулярной системы. Решение получено посредством разложения искомых функций в ряд по степеням плотности с точностью до линейных слагаемых.

Ключевые слова: жидкость, поверхность, твердое тело, взаимодействие, структура, моделирование, функции распределения.

SURFACE PHENOMENA IN LIQUIDS

Agrafonov Yury V., Doctor of Physics and Mathematics, Professor, Irkutsk State University, 20, Gagarina Blvd, Irkutsk, 664003, Russia

Damdinov Bair B., Doctor of Physics and Mathematics, associate Professor, Buryat State University 24a, Smolina, Ulan-Ude, 670000, Russia

Tsydyпов Shulun B., Doctor of Technical Sciences, Professor, Buryat State University 24a, Smolina, Ulan-Ude, 670000, Russia

The paper is devoted to the classical molecular systems in the framework of the model where liquid was perfectly smooth solid surface. It was shown that the rarefied molecular system could be described as a transition from the axial to the sphere symmetry. The solution was obtained by decomposition of the distribution functions in powers of the density up to linear terms.

Keywords: liquid, surface, solid, interaction, structure, modeling, distribution function.

Поверхностные силы в граничных слоях и тонких пленках классических молекулярных систем необходимо учитывать при описании различных физико-химических явлений, протекающих вблизи ограничивающей поверхности: адсорбция, смачивание, жидкости в наноразмерных полостях. В этом случае молекулярная система имеет аксиальную симметрию, для которой применима модель жидкости, граничащей с твердой идеально гладкой поверхностью.

Другой круг задач относится к системам со сводной границей раздела фаз, например, переходный слой жидкость – пар (жидкость – кристалл) и т. д. Однако и в этом случае, в силу огромной разности концентраций вещества по разные стороны границы раздела фаз, модель жидкости, граничащей с твердой идеально гладкой поверхностью, является хорошим начальным приближением.

Особенностью модели является необходимость учета граничного условия перехода от аксиальной к сферической симметрии вдали от ограничивающей поверхности, где жидкость является пространственно однородной и изотропной. В свою очередь, свойства молекулярной системы со сферической симметрией полностью обусловлены парными молекулярными корреляциями, убывающими с расстоянием между частицами как потенциал взаимодействия $U(r)$ (обычно как r^{-6}).

Более сложная ситуация наблюдается в квантовых системах, для которых парные корреляции существуют даже в идеальном газе при отсутствии межмолекулярного взаимодействия и убывают с расстоянием как r^{-4} . В том случае, когда размеры системы существенно превышают длину корреля-

ции l_0 , детали межмолекулярного взаимодействия становятся несущественными. Именно поэтому осуществляется перенормировка потенциала в теории ферми-жидкости. Однако в том случае, когда l_0 сравнимо с размерами системы (тонкие пленки и нанокapли жидкостей), детали межмолекулярного взаимодействия и, соответственно, ближний порядок необходимо учитывать. Для описания этой компоненты межмолекулярных корреляций также можно использовать модель жидкости, граничащей с твердой идеально гладкой поверхностью.

В работе мы ограничиваемся рассмотрением классических молекулярных систем в рамках модели жидкости, граничащей с твердой идеально гладкой поверхностью (стенкой).

Основные уравнения

Статистическое рассмотрение молекулярной системы обычно основывается на уравнениях БГКИ (Боголюбова – Борна – Грина – Кирквуда – Ивона) или других, эквивалентных им интегральных и интегродифференциальных уравнениях для l -частичных функций распределения $G_{1,\dots,l} = (\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_l)$ ансамбля N тождественных частиц, находящихся в заданном объеме V и взаимодействующих друг с другом посредством потенциала $\Phi_{ij}(\mathbf{r}_{ij})$, где $r_{ij} = |\vec{r}_i - \vec{r}_j|$ – расстояние между центрами частиц i, j . Характерный размер каждой частицы равен σ . Бесконечную зацепляющуюся систему уравнений БГКИ можно преобразовать в систему всего двух точных интегральных уравнений, называемую фундаментальной системой уравнений Орнштейна – Цернике (ОЦ) для одно- и двухчастичных функций распределения. Эти функции являются наиболее важными, поскольку описывают структуру и позволяют рассчитать термодинамические параметры вещества. Все высшие функции распределения могут быть однозначно выражены через них. Трудности в решении фундаментальной системы связаны с тем, что данные уравнения содержат бесконечные функциональные ряды от искомым функций распределения (бридж-функции, представляющие собой бесконечные суммы неприводимых диаграмм). Просуммировать аналитически или вычислить численно с необходимой точностью такие ряды не удастся. Для решения конкретных задач приходится вводить дополнительные физические предположения и аппроксимировать бридж-функции некоторыми аналитическими выражениями (замыканиями), что приводит к приближенным интегральным уравнениям, которые можно представить в форме ОЦ.

$$\begin{aligned} \omega_1 &= n \int G_2 C_{12}^{(1)} d(2) + \ln a, \\ h_{12} &= C_{12}^{(2)} + n \int C_{12}^{(2)} h_{23} d(3), \end{aligned} \quad (1)$$

здесь интегрирование ведется по координатам i -й частицы $d(i) \equiv dr_i$; n – плотность; $G_i = \exp(-\Phi_i/kT + \omega_i)$ – одночастичная функция распределения, описывающая положение частицы в лабораторной системе координат; Φ_i – потенциальная энергия частицы во внешнем поле; ω_i – одночастичный термический потенциал, учитывающий влияние окружения на данную частицу; a – коэффициент активности, определяемый обычно из условия перехода к пространственно-однородной системе; $h_{ij} = [\exp(-\Phi_{ij}/kT + \Omega_{ij}) - 1]$ – парная корреляционная функция, связанная с двухчастичной функцией распределения соотношением $G_{ij} = G_i G_j (1 + h_{ij})$; Ω_{ij} – двухчастичный термический потенциал, учитывающий опосредованное взаимодействие двух частиц через их окружение; $C_{ij}^{(k)}$ – прямые корреляционные функции:

$$\begin{aligned} C_{ij}^{(1)} &= h_{ij} - \omega_{ij} - 1/2 h_{ij} (\omega_{ij} + M_{ij}^{(1)}), \\ C_{ij}^{(2)} &= h_{ij} - \omega_{ij} + M_{ij}^{(2)}, \end{aligned} \quad (2)$$

в которых $M_{ij}^{(k)}$ – бридж-функционалы, представляющие собой бесконечные ряды неприводимых диаграмм. Подобные ряды не могут быть просуммированы в окончательной форме, поэтому на самом деле формально точные уравнения системы (1–2) являются незамкнутыми, например, второе связывает две неизвестные функции, $h(r)$ и $C(r)$.

Существенно, что система уравнений (1–2) допускает обрыв бесконечных рядов неприводимых диаграмм, стоящих в ее правой части без появления по крайней мере явных противоречий, которые возникают в случае преобразования цепочки уравнений БГКИ к системам приближенных интегральных уравнений [1–3]. Именно поэтому теория жидкости, основанная на решении обобщенной системы уравнений (1–2) для одно- и двухчастичных функций распределения, – одна из наиболее полных и строгих.

Особенно большое значение для теории жидкостей и газов имеет случай пространственно-однородных изотропных сред, в которых: $G_1(\vec{r}) \equiv 1$ и $\omega_1(\vec{r}) = 0$. В результате первое уравнение системы (1–2) вырождается в определение избыточного химического потенциала:

$$\mu = \ln a = -n \int_V C_{12}^{(1)}(r_{12}) d\vec{r}_{12} \quad (3)$$

Второе уравнение определяет единственную неизвестную функцию:

$$h_{12} = C_{12}^{(2)} + n \int C_{12}^{(2)} h_{23} d(3) \quad (4)$$

Для пространственно-однородных, изотропных систем (объемные жидкости при отсутствии внешних полей и вдали от ограничивающих поверхностей) имеем $G_1(\vec{r}_1) \equiv 1$, $G_{12}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = G_{12}^{(0)}(r_{12})$. Все структурные (ближний порядок) и термодинамические параметры выражаются только через двухчастичную функцию распределения $G_{12}^{(0)}(r_{12})$, параметрически зависящую от приведенной плотности $n = N/V \cdot \sigma^3$. Существующие в настоящее время численные методы позволяют вычислять эту функцию с высокой степенью точности (~2 %), хотя ряд принципиальных вопросов не решен до сих пор.

Пространственно-неоднородные системы (жидкость в контакте с твердой поверхностью) описываются двумя функциями распределения – $G_1(\vec{r}_1)$ и $G_{12}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$. Граничным условием является переход вдали от ограничивающей поверхности к объемной жидкости

$$G_1(\vec{r}_1) \rightarrow 1, \quad \lim_{\substack{\vec{r}_1 \rightarrow \infty, \vec{r}_2 \rightarrow \infty \\ r_{12} = |\vec{r}_1 - \vec{r}_2| = const}} G_{12}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = G_{12}^{(0)}(r_{12}) \quad (5)$$

Знание этих функций позволяет рассчитать микроструктуру жидкости [4–6] – локальную плотность и ближний порядок, а также все макроскопические характеристики: поверхностное натяжение, адсорбцию, расклинивающее давление и т. д.

Синглетное приближение

Непосредственное решение уравнений (1–2) для функций многих переменных, даже в случае простых систем сферически симметричных молекул, требует больших численных расчетов. Упростить задачу можно, если вместо двухчастичной функции $G_{12}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ использовать, в соответствии с (4), ее граничное значение $G_{12}^{(0)}(r_{12})$, для объемной жидкости – так называемое синглетное приближение. В результате получается замкнутое уравнение для одночастичной функции распределения $G_1(\vec{r}_1)$, описывающей профиль локальной плотности $n(\vec{r}_1) = nG_1(\vec{r}_1)$ вблизи твердой поверхности. Численное решение уравнения приведено в работах [7].

Разумеется, полное пренебрежение изменением ближнего порядка жидкости вблизи твердой ограничивающей поверхности не позволяет непосредственно из уравнений определить погрешность синглетного приближения. Как правило, эту погрешность оценивают сравнением результатов расчета с эталонными данными численного эксперимента. В работе мы уточним синглетное приближение, частично учитывая изменение ближнего порядка в уравнениях для функций $G_1(\vec{r}_1)$ и $G_{12}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$.

Сформулируем теперь уравнения для молекулярной системы, соприкасающейся с твердой непроницаемой поверхностью. Начало отсчета совмещаем с центром частицы, соприкасающейся с поверхностью; ось z направляем по нормали (рис.). В результате жидкость заполняет все верхнее полупространство $z \geq 0$; нижнее полупространство $z < 0$ недоступно для движения молекул.

Такая пространственно неоднородная система обладает аксиальной симметрией, в силу которой

$$G_1(\vec{r}_1) = G_1(z_1) = \exp(\omega_1(z_1)), \quad G_{12}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = G_{12}(z_1, z_2, r_{12}), \quad (6)$$

где r_{12} – расстояние между центрами произвольной пары частиц; $z_i \geq 0$ – удаление каждой из i -ой частиц от поверхности. Отметим, что если все расстояния измерять в единицах характерного размера частицы σ , то $r_{12}^{(min)} = 1$, $z_1^{(min)} = 1/2$, что отражает факт непроницаемости частиц и твердой стенки. Функции G_1 и G_{12} являются решением системы уравнений (1–2) с заданными граничными условиями, которые в соответствии с (5) имеют вид

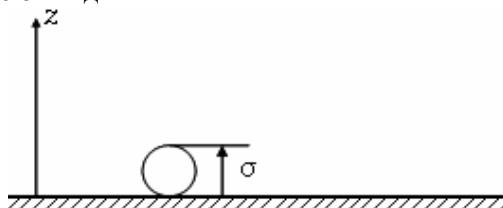


Рис. 1. Аксиальная симметрия для одночастичной функции распределения

$$\omega_1(z_1) \xrightarrow{z_1 \rightarrow \infty} 0, \quad G_1(z_1) \xrightarrow{z_1 \rightarrow \infty} 1, \quad G_{12}^{(0)}(r_{12}) = \lim_{\substack{z_1 \rightarrow \infty, z_2 \rightarrow \infty \\ r_{12} = |\vec{r}_1 - \vec{r}_2| = \text{const}}} G_{12}(z_1, z_2, r_{12}), \quad (7)$$

Отметим, что наиболее просто система уравнений (1–2) решается в упоминавшемся выше синглетном приближении [4], которое принимает вид

$$\omega_1 = n \int G_2 C_{12}^{(1,0)} d(2) + \ln a, \quad (8)$$

$$h_{12}^{(0)} = C_{12}^{(2,0)} + n \int C_{13}^{(2,0)} h_{23}^{(0)} d(3). \quad (9)$$

Решение второго уравнения, как упоминалось выше, решается независимо для объемной жидкости. В результате для расчета одночастичной функции распределения достаточно решить только одно уравнение: прямая корреляционная функция $C_{12}^{(1,0)}(r_{12})$ считается известной. Именно поэтому приближение называется синглетным (одночастичным).

Выход за рамки синглетного приближения

Изменение ближней молекулярной системы, граничащей с твердой поверхностью, происходит при сколь угодно малых плотностях. Продемонстрируем это на примере разреженного газа: в этом случае одночастичный и двухчастичный термические потенциалы можно находить посредством разложения в степенной ряд по плотности [8–11]. Ограничимся разложением с точностью до первого порядка

$$\omega_1(z_1) = n \omega_1^{(1)}(z_1), \quad \omega_1(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = n \omega_{12}^{(1)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2). \quad (10)$$

Подставляя (10) в (8, 9), получим выражения для коэффициентов разложения

$$\omega_1^{(1)} = \int_{(+)} f_{1z} d(z) + \mu^{(1)} \quad (11)$$

$$\omega_{12}^{(1)} = \int_{(+)} f_{1z} f_{2z} d(z) \quad (12)$$

где f_{ij} – функции Майера, интегрирование (+) ведется по всему верхнему полупространству, константы $\mu^{(1)}$ определяются из граничного условия на бесконечности. В частности, в первом порядке по степеням плотности есть двухчастичная функция распределения однородной жидкости вдали от ограничивающей поверхности. Если устремить координаты z_1, z_2 к бесконечности, то $\omega_1^{(1)}(z_1)$ стремится к нулю, а $\omega_{12}^{(1)}$ стремится к своему сферически симметричному выражению $\omega_{1z}^{(1)}(R_{1z})\theta(1 - R_{1z}^2)$.

$$\omega_1^{(1)}(z_1) = \frac{\pi}{3} (z_1^2 - 3z_1 + 2)\theta(1 - z_1) \quad (13)$$

$$\omega_{12}^{(1)} = \left(\theta(1 - R_{12}^2) - \frac{1}{2} \left(\theta(1 - \Delta_1^2 - R_{12}^2) + \theta(1 - z_0^2 - R_{12}^2) \right) \right) \omega_{12}^{(0)}(R_{12}) \quad (14)$$

где z_1, z_2 – расстояние от частиц до поверхности; $z_0 = \frac{z_1 + z_2}{2}$, ϕ_{1z} – угол наклона радиус-вектора r_{1z} к оси z , $R_{1z} = r_{1z}/2$, $\theta(z)$ – функция Хэвисайда. Заметим, что

$$\omega_{1z}^{(1)}(R_{1z}) = 2\pi/3(R_{1z}^2 - 3R_{1z} + 2). \quad (15)$$

Таким образом, полученное решение описывает переход от аксиальной к сферической симметрии при стремлении каждой из частиц молекулярной системы к бесконечности.

Термодинамические величины

Упомянутые выше макроскопические величины – коэффициент адсорбции и поверхностное натяжение – вычисляются следующим образом

$$\Gamma = \frac{N}{V} \int_0^\infty (G_1(z_1) - 1) dz_1, \quad \gamma = \int_0^\infty \left(P_N - \frac{z_1}{\sigma} P_\tau \right) dz_1 \quad (16)$$

где P_N и P_τ – нормальная и тангенциальная компоненты тензора давлений, $\beta=1/kT$

$$\beta P_N = \frac{N}{V} G_1(z) - \frac{N^2}{2V^2} \int d\vec{r}_{12} \frac{z_{12}^2}{r_{12}} \frac{d\beta\Phi_{12}}{dr_{12}} \int_0^1 d\alpha G_{12}(z - \alpha z_{12}, z + (1 - \alpha)z_{12}, \rho_{12}) \quad (17)$$

$$\beta P_\tau = \frac{N}{V} G_1(z) - \frac{N^2}{4V^2} \int d\vec{r}_{12} \frac{\rho_{12}^2}{r_{12}} \frac{d\beta\Phi_{12}}{dr_{12}} \int_0^1 d\alpha G_{12}(z - \alpha z_{12}, z + (1 - \alpha)z_{12}, \rho_{12}) \quad (18)$$

В частности, для вычисления адсорбции достаточно разложения одночастичной функции до первого порядка по степеням плотности

$$G_1(z_1) = \exp(\omega_1(z_1)) \approx 1 + n\omega_1^{(1)}(z_1) \quad (19)$$

$$\Gamma = \frac{N}{V} n \int_0^\infty \omega_1^{(1)}(z_1) dz_1 = \frac{N}{V} n \frac{\pi}{4} \quad (20)$$

Обсуждение результатов

Продемонстрировано, как для разреженной молекулярной системы, граничащей с идеально гладкой поверхностью, осуществляется граничный переход от аксиальной к сферической симметрии. Решение получено посредством разложения искомым функций в ряд по степеням плотности с точностью до линейных слагаемых. Упомянутому выше синглетному приближению соответствуют формулы (13), (15), что связано с допущением, что твердая поверхность не вносит возмущения в двухчастичное распределение. В нашем подходе осуществлен выход за рамки синглетного приближения: возмущение, вносимое твердой поверхностью в двухчастичное распределение, вычисляется по формуле (14). Аналогичным способом можно получить разложения с точностью до второго порядка, что соответствует газу средней плотности. Однако для жидкости такой метод неприемлем, и поэтому необходимо строить аппроксимацию в область высоких плотностей, как это сделано в работе [9].

Литература

1. Martynov G. A. The Ornstein-Zernike equation and critical phenomena in fluids // *J. Chem. Phys.* – 2008. – № 129. – P. 244–509.
2. Мартынов Г. А. Проблема фазовых переходов в статистической механике // УФН. – 1999. – Т. 169, № 6. – С. 595–624.
3. Мартынов Г. А. Классическая статистическая механика. Теория жидкостей. – Долгопрудный: Интеллект, 2011. – 328 с.
4. Badmaev B. B., Dembelova T. S., Damdinov B. B. Shear viscoelastic properties of liquids and their boundary layers // *Advances in Colloid and Interface Science.* – 2003. – Vol. 104. – P. 299–305.
5. Budaev O. R., Ivanova M. N., Damdinov B. B. Temperature dependence of shear elasticity of some liquids // *Advances in Colloid and Interface Science.* – 2003. – Vol. 104. – P. 307–310.
6. Badmaev B., Dembelova T., Damdinov B., Makarova D., Budaev O. Influence of surface wettability on the accuracy of measurement of fluid shear modulus // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects.* – 2011. – Vol. 383, Issues 1–3. – P. 90–94.
7. Tikhonov D. A., Kiselyov O. E., Martynov G. A., Sarkisov G. N. Singlet integral equation approachers in the statistical theory of surface phenomena in liquids // *J. of Molecular Liquid.* – 1999. – Vol. 82. – P. 3–17.
8. Согласование классического и квантового описания ближнего порядка в наноразмерных молекулярных системах / Ю. В. Аграфонов [и др.] // *Изв. вузов. Физика.* – 2009. – №11. – С. 38–47.
9. Модификация синглетного приближения статистической теории поверхностных явлений / Ю. В. Аграфонов [и др.] // *Научно-технические ведомости СПбГТУ.* – 2010. – № 2. – С. 11–16.
10. Аграфонов Ю. В. Радиальная функция распределения аморфных металлических лент // *Современные металлические материалы и технологии СССТ-13: труды 10-й Междунар. науч.-техн. конф.* – СПб., 2013. – С. 453–458.
11. Герман Е. И., Цыдыпов Ш. Б. Радиальные функции распределения неравновесных систем, полученных при различных скоростях охлаждения // *Вестник Бурятского гос. ун-та.* – 2013. – Вып. 3. – С. 104–107.

References

1. Martynov G. A. The Ornstein-Zernike equation and critical phenomena in fluids. *J. Chem. Phys.* 2008. No. 129. Pp. 244–509.
2. Martynov G. A. Problema fazovykh perekhodov v statisticheskoi mekhanike [The problem of phase transitions in statistical mechanics]. *Uspekhi fizicheskikh nauk – Physics-Uspekhi.* 1999. V. 169. No. 6. Pp. 595–624.
3. Martynov G. A. *Klassicheskaya statisticheskaya mekhanika. Teoriya zhidkosti* [Classical statistical mechanics. The theory of liquids]. Dolgoprudnyi: Intellekt, 2011. 328 p.
4. Badmaev B. B., Dembelova T. S., Damdinov B. B. Shear viscoelastic properties of liquids and their boundary layers. *Advances in Colloid and Interface Science.* 2003. V. 104. Pp. 299–305.
5. Budaev O. R., Ivanova M. N., Damdinov B. B. Temperature dependence of shear elasticity of some liquids. *Advances in Colloid and Interface Science.* 2003. V. 104. Pp. 307–310.
6. Badmaev B., Dembelova T., Damdinov B., Makarova D., Budaev O. Influence of surface wettability on the accuracy of measurement of fluid shear modulus. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects.* 2011. V. 383, Issues 1–3. Pp. 90–94.
7. Tikhonov D. A., Kiselyov O. E., Martynov G. A., Sarkisov G. N. Singlet integral equation approachers in the statistical theory of surface phenomena in liquids. *J. of Molecular Liquid.* 1999. V. 82. Pp. 3–17.
8. Agrafonov Yu. V., Petrushin V. S., Petrushin I. S., Prosekina I. G., Prosekin M. Yu. Soglasovanie klassicheskogo i kvantovogo opisaniya blizhnego poryadka v nanorazmernykh molekulyarnykh sistemakh [Balancing of classical and quantum descriptions of short-range order in nanoscale molecular systems]. *Izvestiya vuzov. Fizika – Russian Physics Journal.* 2009. No. 11. Pp. 38–47.

9. Agrafonov Yu. V., Zelentsov N. A., Melenchuk I. A., Petrushin V. S., Petrushin I. S. Modifikatsiya singletnogo priblizheniya statisticheskoi teorii poverkhnostnykh yavlenii [Modification of singlet approximation of surface phenomena statistical theory]. *Nauchno-tekhnicheskie vedomosti Sankt-Peterburgskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta – Scientific and technical journal of St. Petersburg State Technical University*. 2010. No. 2. Pp. 11–16.
10. Agrafonov Yu. V. Radial'naya funktsiya raspredeleniya amorfnykh metallicheskih lent [Radial distribution function of amorphous metal strips]. *Sovremennye metallicheskie materialy i tekhnologii SSST-13 – Modern metal materials and technologies NAALC-13*. Proc. 10th Int. sci. and engineering conf. St Petersburg. 2013. Pp. 453–458.
11. German E. I., Tsydyпов Sh. B. Radial'nye funktsii raspredeleniya neravnovesnykh sistem poluchennykh pri razlichnykh skorostyakh okhlazhdeniya [Radial distribution function of nonequilibrium systems obtained at different cooling rates]. *Vestnik Buryatskogo gosuniversiteta – Bulletin of Buryat State University*. 2013. V. 3. Pp. 104–107.

УДК 53.082

**УСТАНОВКА ДЛЯ ИЗМЕРЕНИЯ ЭЛЕКТРООПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ
ЖИДКИХ КРИСТАЛЛОВ**

© **Романов Николай Александрович**, аспирант кафедры экспериментальной и теоретической физики Бурятского государственного университета

Россия, 670000, г. Улан-Удэ, ул. Смолина, 24а, e-mail: nromanovv@mail.ru

© **Номоев Андрей Валерьевич**, доктор физико-математических наук, лаборатория физики наносистем Бурятского государственного университета, заведующий лабораторией физики композитных материалов Института физического материаловедения СО РАН

Россия, 670000, г. Улан-Удэ, ул. Смолина, 24а; Россия, 670047, г. Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6, e-mail: nomoevav@mail.ru

© **Калашников Сергей Васильевич**, аспирант кафедры экспериментальной и теоретической физики Бурятского государственного университета

Россия, 670000, г. Улан-Удэ, ул. Смолина, 24а, e-mail: betch_kail@mail.ru

Статья посвящена разработке экспериментальной установки для измерения электрооптических свойств жидких кристаллов. Представлены краткие результаты экспериментов, проведенных на данной установке, описаны принципы работы установки. Проведены эксперименты по изучению допирования наночастицами жидкокристаллических пленок. Установлено, что добавление металлических наночастиц Ag, Cu и янус-подобных наночастиц TaSi₂/Si, Ag/Si почти вдвое уменьшает времена отклика жидких кристаллов.

Ключевые слова: установка, жидкие кристаллы, электрооптика, наночастицы, лазерный пучок, допирование.

APPARATUS FOR MEASURING ELECTRO-OPTICAL PROPERTIES OF LIQUID CRYSTALS

Romanov Nikolay Al., postgraduate, Department of Experimental and Theoretical Physics, Buryat State University

24a, Smolina, Ulan-Ude, 670000, Russia

Nomoev Andrey V., Doctor of Physics and Mathematics Sciences, Chief Researcher of Nanosystems laboratory, Buryat State University

24a, Smolina, Ulan-Ude, 670000, Russia; 6, Sakhyanovoy, Ulan-Ude, 670047, Russia

Kalashnikov Sergey V., postgraduate, Department of Experimental and Theoretical Physics, Buryat State University

24a, Smolina, Ulan-Ude, 670000, Russia

The article is devoted to the development of the experimental setup to measure electro-optic properties of liquid crystals. Brief results of the experiments conducted in this installation are given, the principles of its operation are described. Experiments were performed to study the doping of nanoparticles at liquid-crystalline films. We found that the addition of metal nanoparticles of Ag, Cu, and Janus-like nanoparticles TaSi₂/Si, Ag/Si reduces response times of liquid crystals almost by half.

Keywords: apparatus, liquid crystals, electrooptics, nanoparticles, laser beam, doping

Разработка новых устройств и методов, позволяющих точно вычислять свойства материалов, является одной из приоритетных задач в экспериментальной физике. Актуальность исследования определяется широким использованием жидких кристаллов на практике и необходимостью изучения их свойств с помощью регистрирующих приборов.

Целью работы являются разработка экспериментальной установки для измерения электрооптических свойств жидких кристаллов (ЖК) и проведение опытных измерений.

Описание установки. Экспериментальная установка исследования электрооптических свойств жидких кристаллов работает следующим образом: жидкие кристаллы расположены в ячейке, представляющей собой две плоскопараллельные пластины с напыленными на них токопроводящими покрытиями (ITO – стекла), к которым прикладывается импульсное напряжение от электрической системы. Лазерный пучок с длиной волны 658 нм освещает образец перпендикулярно к его поверхности. Прошедший через образец пучок попадает в собирающую линзу и далее в приемную систему фототранзистора. Сигнал подается на двухканальный осциллограф. Система подачи импульсов состоит из

генератора импульсов, на котором задаются их частота и скважность, и усилителя ЛАТР, задающего амплитуду импульса (0–320 В). Сигнал с выхода усилителя подается на образец. Проверяемые экспериментальные образцы решеток нематических жидких кристаллов (НЖК) формируются на исходной смеси, которая заключена между 2-х стекол, покрытых токопроводящим покрытием. Электрическое поле создается перпендикулярно поверхности стекол. Регистрируя подачу импульсного напряжения на ячейку и сигнал с фототранзистора, можно судить о времени задержки открытия и закрытия жидких кристаллов. По величине сигнала с фототранзистора можно определить прозрачность жидких кристаллов в открытом и закрытом состояниях. Внешний вид установки приведен на рис. 1. Структурная схема отображена на рис. 2.

Электрическая система экспериментальной установки состоит из нескольких модулей: модуля питания фототранзистора, коммутатора сигнала на ЖК-ячейку, собственно ЖК-ячейки, генератора электрических сигналов, двухканального осциллографа, автотрансформатора, делителя напряжения.

Модуль питания фототранзистора служит для обеспечения работы последнего, а также обеспечивает подачу импульсов с него на осциллограф. Внутренняя схема модуля задает необходимую крутизну кривой спада напряжения при падении освещенности фототранзистора. Коммутатор сигнала представляет собой блок, который подает регулируемое в широких пределах электрическое напряжение на ЖК-ячейку в соответствии с подаваемым на него сигналом от генератора. Обеспечивает крутизну фронта напряжения, как подаваемого тока, так и его спада путем снятия заряда с ячейки, что определяет прямоугольный меандр на ее обкладках. Автотрансформатор позволяет регулировать в широких пределах напряжение, подаваемое на ЖК-ячейку через коммутатор сигнала. Делитель уменьшает напряжение, подаваемое на него от ЖК-ячейки, на входе в осциллограф в 10 раз.



Рис. 1. Общий вид экспериментальной установки

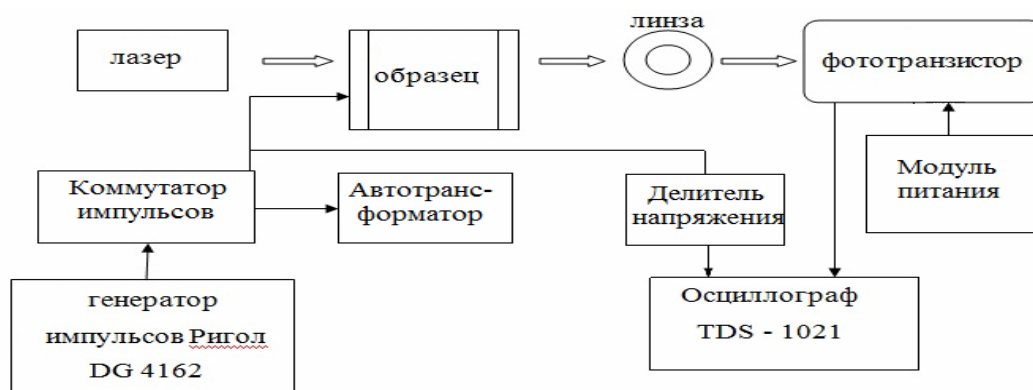


Рис. 2. Структурная схема экспериментальной установки для измерения электрооптических характеристик решеток нематических жидких кристаллов

Оптическая система экспериментальной установки. Все оптические элементы системы расположены на жесткой оптической скамье и юстируются плавным перемещением в разных плоскостях.

На рис. 3 приведена схема оптической системы экспериментальной установки. Источником света является полупроводниковый лазер (1), излучающий в красной области спектра. Далее световой луч проходит через ячейку с жидкими кристаллами (2). Так как лазерный луч при проходе через ячейку несколько рассеивается, то для его фокусировки на кристалле фототранзистора (4) установлен объектив (3), представляющий собой собирающую двояковыпуклую просветленную линзу. Для исключения попадания на фототранзистор постороннего света на нем имеется протяженный тубус. Для юстировки основные элементы оптической системы закреплены на плавно регулируемых штативах.

Отличительной особенностью установки от существующих аналогов является применение схемы с коммутацией сигнала с оптоэлектронными приборами, что обеспечивает гальваническую развязку цепи управления (генератора) и ячейки жидких кристаллов. Для крутости кривой напряжения в схеме предусмотрена система снятия заряда с ячейки ЖК, выполненная также на оптоэлектронном приборе.

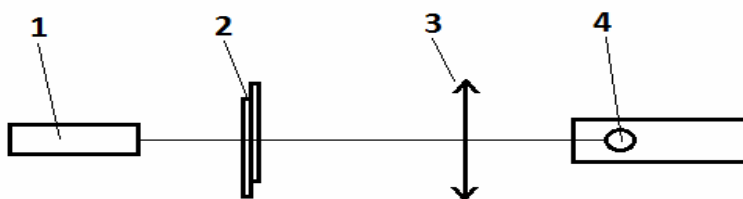


Рис. 3. Схема оптической системы экспериментальной установки

ПВА – полимер поливинилацетат используется при изготовлении полимерно-дисперсных жидкокристаллических пленок (ПДЖК).

Таблица

Зависимость оптовременных свойств ПДЖК-пленок от частоты подаваемого напряжения

Образец	Напряжение	Частота	T_{on},ms	T_{off},ms
5СВ+ПВА (контрольный)	150	10	0,2	10
	150	25	0,2	10
	150	50	0,2	10
5СВ+ПВА+Ag(1 %)	150	10	0,2	8
	150	25	0,2	8
	150	50	0,2	7
5СВ+ПВА+Cu(1 %)	150	10	0,2	8
	150	25	0,2	8
	150	50	0,2	8
5СВ+ПВА+Ta(1 %)	150	10	0,2	40
	150	25	0,2	32
	150	50	0,2	25
5СВ+ПВА+Si(1 %)	150	10	0,2	28
	150	25	0,2	26
	150	50	0,2	22
5СВ+ПВА+SiO ₂ (1 %)	150	10	0,2	20
	150	25	0,2	18
	150	50	0,2	15
5СВ+ПВА+TaSi ₂ /Si (1 %)	150	10	0,4	6
	150	25	0,4	6
	150	50	0,4	4
5СВ+ПВА+Ag/Si	150	10	0,4	7
	150	25	0,4	7
	150	50	0,4	5

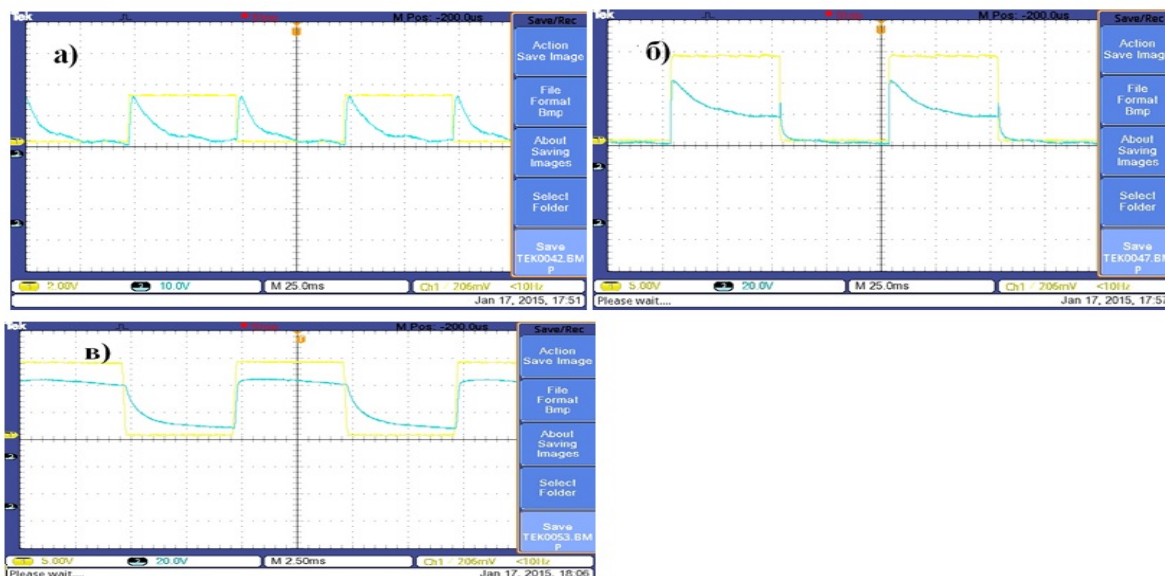


Рис. 4. Осциллограммы ЖК-пленок с добавлением наночастиц $TaSi_2/Si$ при частоте подаваемого напряжения: (а) 10 Гц, (б) 25 Гц, (в) 50 Гц

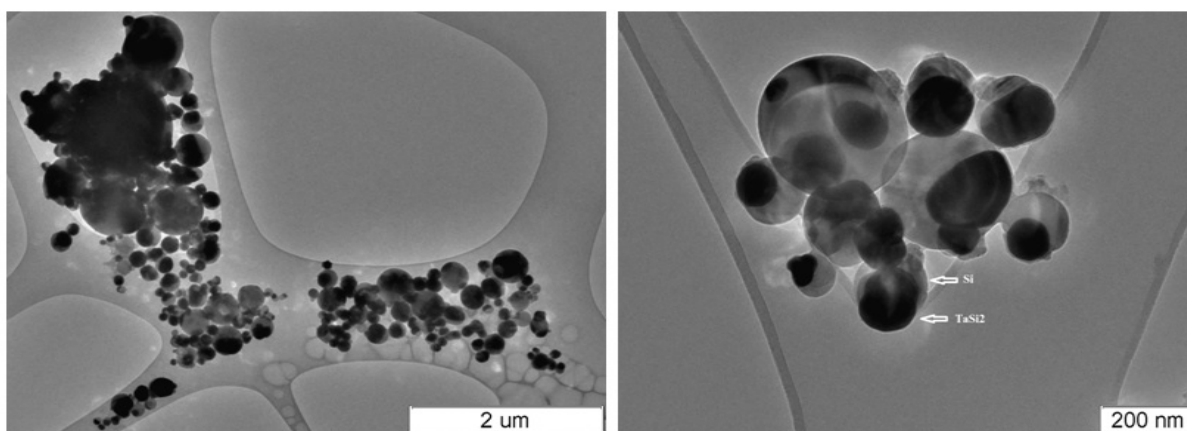


Рис. 5. Изображения янус-подобных наночастиц $TaSi_2/Si$, полученные с помощью просвечивающей микроскопии

В отличие от аналогов, установка позволяет совместно с измерителем емкости вычислять диэлектрическую анизотропию ЖК-пленок [1]. Наличие ручного режима открытия ЖК-ячейки позволяет юстировать установку, оптическая система допускает быструю замену ячеек.

Результаты, полученные на экспериментальной установке. На разработанной установке мы смогли измерить изменения оптических свойств жидких кристаллов 4-н-пентил-4-цианбифенил (5СВ) в связи с введением наночастиц, полученных методом газозольной конденсации [2], и пронаблюдать изменения линий осциллограммы в ЖК-пленках в зависимости от подаваемой частоты напряжения. На рис. 4 отображены осциллограммы опытных образцов.

В табл. представлены данные по изменению времен релаксации ЖК-пленок с добавлением наночастиц в зависимости от подаваемой частоты напряжения, где T_{on} и T_{off} представляют собой времена включения и выключения жидких кристаллов. Численно определены времена включения и выключения жидких кристаллов. Экспериментально выявлено, что введение металлических наночастиц и наночастиц янус-подобного типа в ПДЖК-пленки, способствует сокращению времен отклика данных пленок.

С помощью установки проведены эксперименты по изучению допирования наночастицами ЖК-пленок. Было установлено, что добавление металлических наночастиц Ag, Cu и янус-подобных наночастиц TaSi₂/Si, Ag/Si почти вдвое уменьшают времена отклика жидких кристаллов. Лучший результат показали наночастицы TaSi₂/Si [3]. При их добавлении времена релаксации жидких кристаллов снизились с 10 миллисекунд до 4 миллисекунд. На рис. 5 показаны снимки TaSi₂/Si, полученные с помощью просвечивающей микроскопии.

Выводы

Разработана экспериментальная установка для изучения ЖК-систем с добавлением наночастиц. Описаны принципы работы установки. С помощью установки проведены эксперименты по изучению допирования наночастицами ЖК-пленок. Было установлено, что добавление металлических наночастиц Ag, Cu и янус-подобных наночастиц TaSi₂/Si, Ag/Si почти вдвое уменьшает времена отклика жидких кристаллов.

Литература

1. Faten A. H., Ahmed A. A., Noruh A. S., Fowzia A., Fahrettin Y. Dielectric anisotropy properties of nanostructure metal oxide semiconductor and 4-4'-n-pentylcyanobiphenyl based on nano-nematic composite systems // *J. of Molecular Liquids*. – 2014. – № 190. – P. 169–173.
2. Получение нанопорошков различных материалов испарением исходных материалов на ускорителе электронов / С. П. Бардаханов [и др.] // *Нанотехнологии и наноматериалы*. – Улан-Удэ, 2007. – С. 3–10.
3. Романов Н. А., Номоев А. В., Иванцова С. И. Механизм образования янус-подобных наночастиц TaSi₂@Si // *Молодой ученый: сб. ст.* – 2012. – № 8(43). – С. 7–9.

References

1. Faten A. H., Ahmed A. A., Noruh A. S., Fowzia A., Fahrettin Y. Dielectric anisotropy properties of nanostructure metal oxide semiconductor and 4-4'-n-pentylcyanobiphenyl based on nano-nematic composite systems. *J. of Molecular Liquids*. 2014. No. 190. Pp. 169–173.
2. Bardakhanov S. P., Korchagin A. I., Kuksanov N. K. et al. Poluchenie nanoporoshkov razlichnykh materialov ispareniem iskhodnykh materialov na uskoritele elektronov [Receipt of nanopowders from various materials by evaporation of source materials on electron accelerator]. *Nanotekhnologii i nanomaterialy – Nanotechnology and nanomaterials*. Ulan-Ude. 2007. Pp. 3–10.
3. Romanov N. A., Nomoev A. V., Ivantsova S. I. Mekhanizm obrazovaniya yanus-podobnykh nanochastits [The mechanism of Janus-like nanoparticles TaSi₂@Si formation]. *Molodoi uchenyi – Young Scientist*. 2012. No. 8 (43). Pp. 7–9.

УДК 539.8

НЕКОТОРЫЕ ЗАМЕЧАНИЯ, КАСАЮЩИЕСЯ ЭФФЕКТИВНОСТИ ДИФФЕРЕНЦИАЦИИ НАНОЧАСТИЦ В ПОЛЕ ЦЕНТРОБЕЖНЫХ СИЛ

© **Калашников Сергей Васильевич**, научный сотрудник лаборатории физики наносистем Бурятского государственного университета

Россия, 670000, Улан-Удэ, ул. Смолина, 24а, e-mail: betch_kail@mail.ru

© **Номоев Андрей Валерьевич**, доктор физико-математических наук, лаборатория физики наносистем Бурятского государственного университета

Россия, 670000, Улан-Удэ, ул. Смолина, 24а, e-mail: nomoevav@mail.ru

© **Романов Николай Александрович**, научный сотрудник лаборатории физики наносистем Бурятского государственного университета

Россия, 670000, Улан-Удэ, ул. Смолина, 24а, e-mail: nromanovv@mail.ru

© **Татарникова Наталья Николаевна**, аспирант кафедры экспериментальной и теоретической физики Бурятского государственного университета

Россия, 670000, Улан-Удэ, ул. Смолина, 24а, e-mail: tnn200688@mail.ru

Рассмотрены зависимости параметров центробежного поля (частоты вращения, радиуса ротора центрифуги) и эффективности разделения наноструктурных объектов по размерам (коэффициент разделения). Анализ проведен на основе распределения вероятностей различных энергетических состояний частиц с размером от единиц до десятков нанометров в поле центробежных сил на основе распределения Больцмана. Интеграл от силы сопротивления движению частиц в роторе центрифуги, включающий силу Стокса, вычислен с использованием экспериментальных данных разделения наночастиц в поле центробежных сил, полученных для наночастиц диоксида кремния.

Ключевые слова: наночастицы, центрифугирование, фракционирование, поле сил, наноматериалы, распределение Больцмана, коэффициент разделения, центробежное ускорение, диоксид кремния.

SOME COMMENT RELATING TO THE EFFICIENCY OF NANOPARTICLES DIFFERENTIATION IN THE FIELD OF CENTRIFUGAL FORCES

Kalashnikov Sergey V., researcher, Nanosystems of Laboratory, Buryat State University.

24a, Smolina, Ulan-Ude, 670000, Russia

Nomoev Andrey V., Doctor of Physics and Mathematics Sciences, Chief researcher of Nanosystems Laboratory, Buryat State University

24a, Smolina, Ulan-Ude, 670000, Russia

Romanov Nikolay A., researcher, Nanosystems of Laboratory, Buryat State University

24a, Smolina, Ulan-Ude, 670000, Russia

Tatarnikova Natalya N., postgraduate, Department of Experimental and Theoretical Physics, Buryat State University

24a, Smolina, Ulan-Ude, 670000, Russia

The dependences of the parameters of the centrifugal field (speed, radius of the centrifuge rotor) and the separation efficiency of nanostructured objects by size (partition coefficient) were considered. The analysis based on the probability distribution of the different energy states of particles with the sizes ranging from units to tens nanometers in the field of centrifugal forces on the basis of Boltzmann distribution was carried out. The integral of the force of resistance to movement of the particles in a centrifuge rotor comprising Stokes force, was calculated from the experimental data of nanoparticles separation in the centrifugal force field, produced for silica nanoparticles.

Keywords: nanoparticles, centrifugation, fractionation, field forces, nanomaterials, Boltzmann distribution, partition coefficient, centrifugal acceleration, silicon dioxide.

В настоящее время наблюдается повышенный интерес к методам позиционирования дисперсных материалов на поверхностях, использования их для модифицирования различных материалов и для создания новых. Позиционирование частиц на поверхностях наиболее часто используется для биосенсоров [1; 2] и электроники [3; 4]. Более того, сортировка частиц, органелл и клеток разного размера является важным для многих биологических и медицинских применений.

Современные методы разделения частиц основаны на разности плотности и размера (размер-селективное осаждение [5], броуновская диффузия [6] и использование вибрационной сегрегации [7; 8]), на разности поверхностных свойств (высокоэффективная жидкостная хроматография [9]), на разности заряда в зависимости от размера (гель-электрофорез [10]), на разности диэлектрической постоянной в связи с размером частиц (диэлектрофорез [11, 12]), а также на акустическом импедансе (ультразвуковое разделение [13]). Однако наиболее распространено центрифугирование [14], особенно в области медицины и биологии. Использование данного метода разделения по размерам для наночастиц еще недостаточно хорошо изучено, требуется оценка эффективности метода и разработка средств для ее повышения.

Основы разделения в поле центробежных сил. Для повышения эффективности разделения частиц с характерным размером в десятки нанометров необходимо ввести некоторый параметр, численно характеризующий степень разделения частиц. Обычно для этого пользуются коэффициентом разделения

$$q = \frac{(n_1/n_2)_{r=r_0}}{(n_1/n_2)_{r=0}}, \tag{1}$$

в котором n_1 и n_2 – концентрации частиц двух сортов (размеров) и r_0 – радиус ротора центрифуги.

Пользуясь распределением Больцмана, пригодным с некоторыми ограничениями для нашего случая [15],

$$n = n_0 \exp\left(-\frac{U}{kT}\right), \tag{2}$$

где n – концентрация частиц в той точке ротора, где потенциальная энергия частицы имеет значение U , n_0 – концентрация частиц в том месте, где потенциальная энергия частицы равна нулю, можно найти соответствующие концентрации и, следовательно, коэффициент разделения q .

Следует заметить, что нижеприведенные выражения справедливы только для частиц с размером не более десятков нанометров и для реальной среды метод имеет определенные погрешности, в виду того, что рассматриваемая система не является идеальной с точки зрения термодинамики.

Частицы во вращающемся роторе центрифуги эквивалентны частицам, находящимся во внешнем силовом поле $\vec{F} = m\omega^2 r$, где m – масса частицы, r – расстояние частицы от оси вращения. Вычислим потенциальную энергию молекулы в таком поле:

$$m\omega^2 r = -dU/dr, U = \int m\omega^2 R dR, U = -m\omega^2 R^2/2.$$

Так как помимо силового поля \vec{F} на частицы воздействует сила трения относительно других частиц и стенок ротора, то введем силу трения:

$$\left|\vec{F}\right| = m\omega^2 r = \vec{F}_{mp}, \quad m\omega^2 r - F_{mp} = -\frac{dU}{dr}, \quad U = -\frac{m\omega^2 r^2}{2} - F_{mp}$$

Тогда согласно распределению Больцмана (2) получим:

$$n_1 = n_{10} \exp(m_1 \omega^2 R^2/2kT - \int F_{сопрот} dR),$$

$$n_2 = n_{20} \exp(m_2 \omega^2 R^2/2kT - \int F_{сопрот} dR),$$

где n_{10} и n_{20} – концентрации частиц обоих размеров при $R = 0$.

Далее можно написать выражение для коэффициента разделения q и угловой скорости ω :

$$q = \frac{(n_1/n_2)_{r=r_0}}{(n_1/n_2)_{r=0}} = \exp\left(\frac{(m_1 - m_2)\omega^2 R_0^2}{2kT} - \int F_{сопрот} dR\right)$$

$$\ln q = \frac{(m_1 - m_2)\omega^2 R_0^2}{2kT} - \int F_{сопрот} dR$$

$$\omega = \sqrt{\frac{\ln q + \int F_{сопрот} dR}{2(m_1 - m_2)R_0^2/kT}} \tag{3}$$

где R_0 – радиус ротора центрифуги.

Для того чтобы можно было воспользоваться выражением (3), нам нужно оценить интеграл от силы сопротивления $\int F_{сопрот} dR$ эмпирическим путем, воспользовавшись данными экспериментального разделения в поле центробежных сил.

На рис. 1–2 приведены гистограммы распределений по размерам порошков Т-05 и Т-20 «Тарко-сил» [14]. Образцы брались после центрифугирования из областей ротора, ближайших к его периферии ($r = r_0$) и оси вращения ($r \rightarrow 0$). Скорость вращения ротора составляла 6000 об/мин или 628,3 рад/с, радиус ротора – 20 см, температура – 293 К. Кроме угловой скорости ω нам нужно определить коэффициент разделения q из приведенных распределений

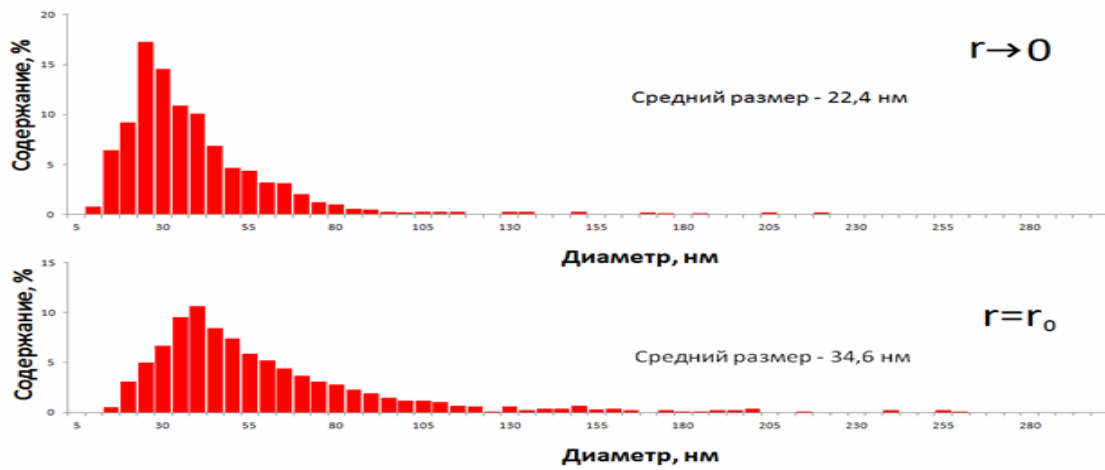


Рис. 1. Распределение по размерам порошка Т-05, взятого из области максимального радиуса ротора центрифуги (внизу, $R=R_0$) и области, ближайшей к оси вращения (вверху, $R=0$)

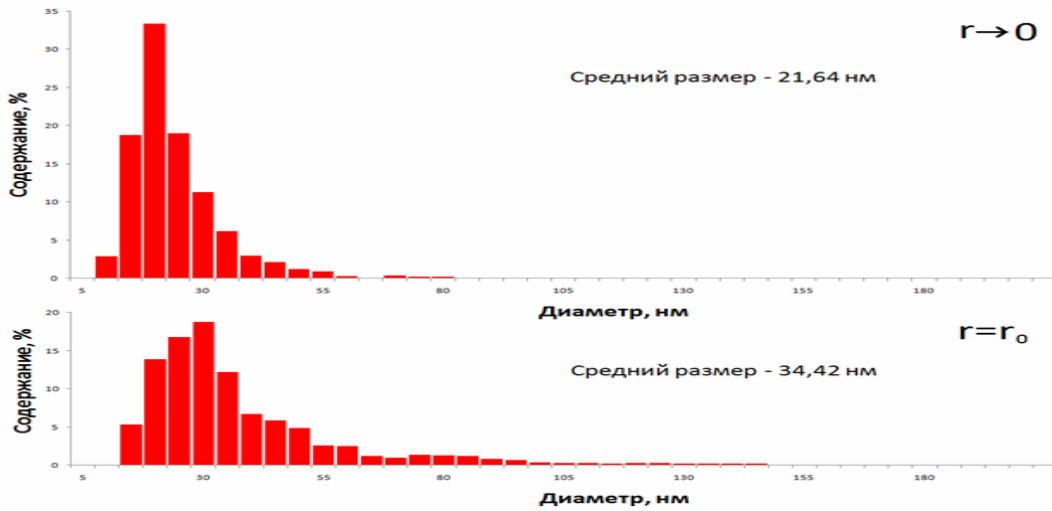


Рис. 2. Распределение по размерам порошка Т-20, взятого из области максимального радиуса ротора центрифуги (внизу, $R=R_0$) и области, ближайшей к оси вращения (вверху, $R=0$)

Для определения коэффициента распределения примем частицы следующих размеров: $10 \cdot 10^{-9}$ м и $20 \cdot 10^{-9}$ м; $20 \cdot 10^{-9}$ м и $50 \cdot 10^{-9}$ м; $20 \cdot 10^{-9}$ м и $30 \cdot 10^{-9}$ м; $15 \cdot 10^{-9}$ м и $35 \cdot 10^{-9}$ м. Найдя относительное количество частиц всех размеров по рис. 1 и 2, по формуле (1) вычислим коэффициент разделения q для каждой пары размеров и его среднее значение (табл. 1).

Теперь, зная экспериментально определенные коэффициенты разделения q и угловую скорость ω , мы можем найти интеграл от силы сопротивления $\int F_{\text{сопрот}} dR$, выразив ее из уравнения (3):

$$F_{\text{сопрот}} = \frac{(m_1 - m_2)\omega^2 r_o^2}{4kT} - \frac{1}{2} \ln q .$$

Таблица 1

Коэффициент разделения для различных размеров частиц

	Рисунок	Рис. 1				q (%)	Рис. 2				q (%)
		R=0		R=R ₀			R=0		R=R ₀		
		n ₁	n ₂	n ₁	n ₂		n ₁	n ₂	n ₁	n ₂	
Сорт частиц	r ₁ =10·10 ⁻⁹ м	7	-	1	-	50	18	-	5,5	-	32
	r ₂ =20·10 ⁻⁹ м	-	17,5	-	5		-	18,5	-	17	
	r ₁ =20·10 ⁻⁹ м	17,5	-	5	-	19,5	18,5	-	17	-	36
	r ₂ =50·10 ⁻⁹ м	-	4,5	-	6,5		-	1	-	2,5	
	r ₁ =10·10 ⁻⁹ м	7	-	1	-	17	18	-	5,5	-	17
	r ₂ =30·10 ⁻⁹ м	-	12	-	9,5		-	7	-	12,5	
	r ₁ =15·10 ⁻⁹ м	9	-	3	-	27,7	34	-	14	-	161
	r ₂ =35·10 ⁻⁹ м	-	10	-	12		-	3	-	7	
Средний коэф. q						45 %					

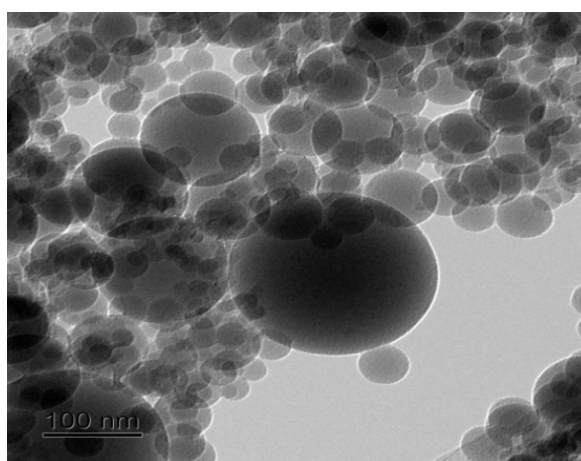


Рис. 3. Изображение наночастиц диоксида кремния, полученное на ПЭМ, подтверждает сферическое строение частиц

Массу частиц найдем из условия их сферичности (рис. 3), приняв плотность для аморфного диоксида кремния $\rho = 2220 \text{ кг/м}^3$ [3]:

$$m_1 = \rho \frac{3}{4} \pi r_1^3,$$

$$m_2 = \rho \frac{3}{4} \pi r_2^3.$$

В табл. 2 приведены значения сил трения для каждого вычисленного ранее значения коэффициента разделения q и соответствующих ему размеров частиц r₁ и r₂.

Таблица 2

Расчет интеграла сил сопротивления частицам

q	r ₁	r ₂	$\int F_{\text{сопрот}} dR$
50 %	10·10 ⁻⁹ м	20·10 ⁻⁹ м	1,45·10 ⁻¹⁶ Н·м
19,5 %	20·10 ⁻⁹ м	50·10 ⁻⁹ м	2,43·10 ⁻¹⁵ Н·м
17 %	10·10 ⁻⁹ м	30·10 ⁻⁹ м	5,40·10 ⁻¹⁶ Н·м
27,7 %	15·10 ⁻⁹ м	35·10 ⁻⁹ м	8,20·10 ⁻¹⁶ Н·м
32 %	10·10 ⁻⁹ м	20·10 ⁻⁹ м	1,45·10 ⁻¹⁶ Н·м
36 %	20·10 ⁻⁹ м	50·10 ⁻⁹ м	2,43·10 ⁻¹⁵ Н·м
17 %	10·10 ⁻⁹ м	30·10 ⁻⁹ м	5,40·10 ⁻¹⁶ Н·м
161 %	15·10 ⁻⁹ м	35·10 ⁻⁹ м	8,20·10 ⁻¹⁶ Н·м
Среднее значение $\int F_{\text{сопрот}} dR$			9,8·10 ⁻¹⁶ Н·м

Из табл. 2 видим, что интеграл от силы Стокса, силы трения между частицами, частицами и средой в роторе, а также между частицами и стенками ротора центрифуги сильно зависит от их размера, и в среднем составляет $9,8 \cdot 10^{-16}$ Н·м. Пользуясь полученным значением, теперь мы с легкостью можем приблизительно предсказывать угловую скорость ротора, необходимую для нужного нам коэффициента разделения частиц с соответствующим их размером, пользуясь выражением (3).

Так, при коэффициенте разделения, равном 80 % для частиц диоксида кремния с радиусом $r_1 = 10$ нм и $r_2 = 20$ нм, требуется угловая скорость $\omega = 1635$ рад/с или $n = 15630$ об/мин (температура 293 К, радиус ротора 20 см).

На рис. 4 приведена зависимость центробежной силы от размера частиц на различных окружностях ротора при частоте вращения 6000 об/мин. На данной параболической зависимости наглядно видно, насколько сила зависит от размера частиц и радиуса ее нахождения.

Аналогичный вывод дает рассмотрение рис. 5. Только здесь приведена линейная зависимость центробежной силы от радиуса окружности ротора, вращающегося с частотой 6000 об/мин, при различных размерах частиц: 10, 50, 100 и 150 нм.

Эффективность пространственного перераспределения частиц охарактеризована рис. 6, на котором приведена зависимость пути частиц от времени центрифугирования для различного их размера при радиусе окружности 10 см и частоте вращения 6000 об/мин. Здесь мы видим параболические кривые для частиц различных диаметров. Абсолютный путь, пройденный частицами под действием силы Стокса и центробежной силы за 6000 с невелик, однако сильно различается для разных частиц.

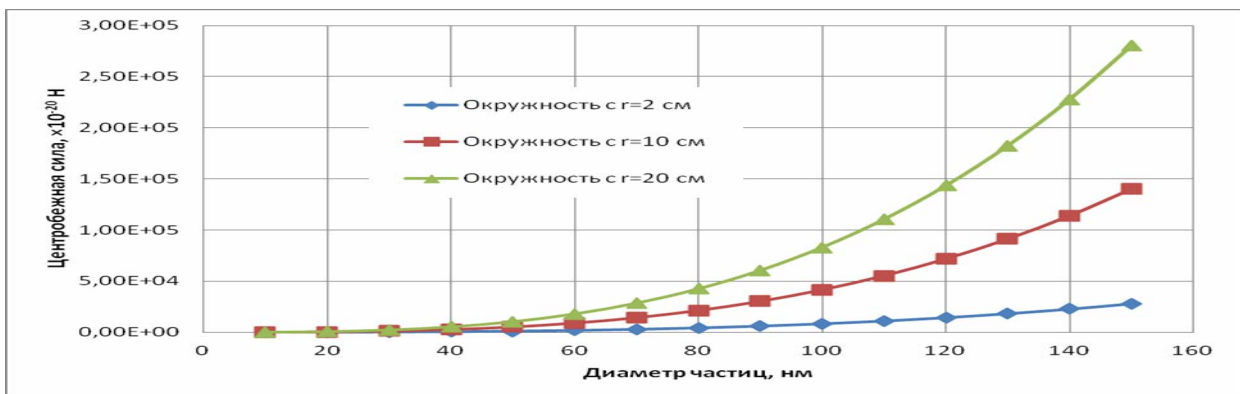


Рис. 4. Зависимость центробежной силы от размера частиц на различных окружностях ротора при частоте вращения 6000 об/мин

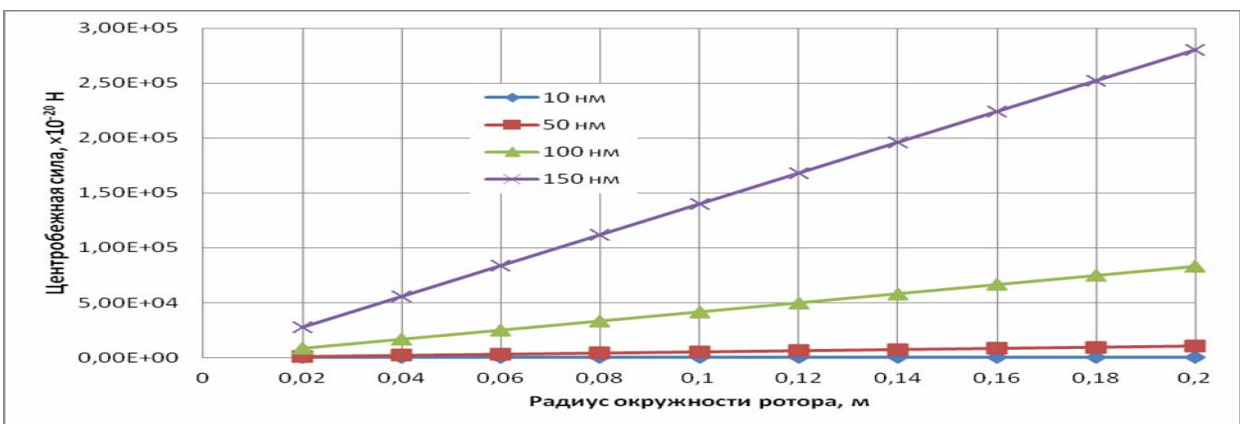


Рис. 5. Зависимость центробежной силы от радиуса окружности ротора, вращающегося с частотой 6000 об/мин, при различных размерах частиц

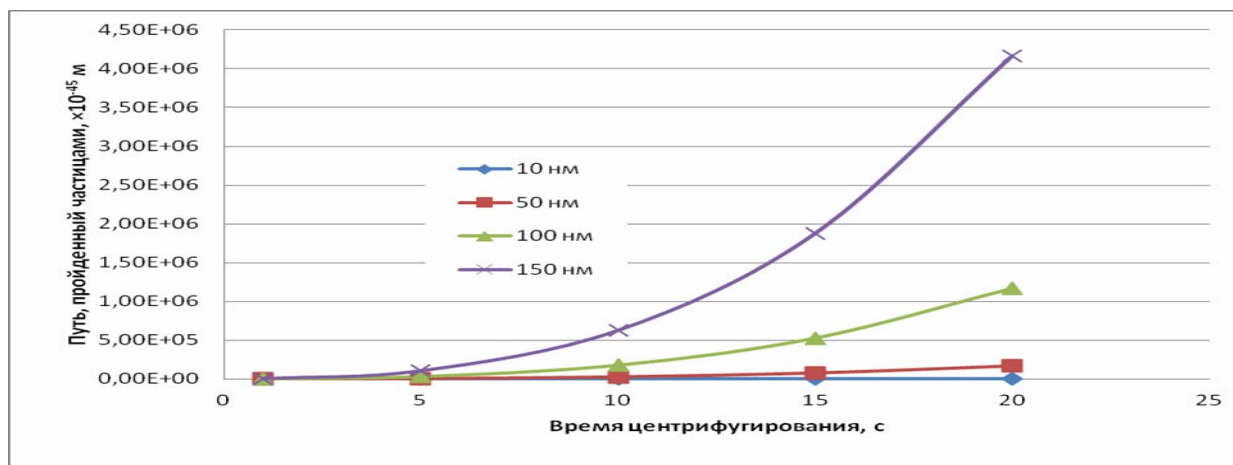


Рис. 6. Зависимость пути частиц от времени центрифугирования для различного их размера при радиусе окружности 10 см и частоте вращения 6000 об/мин

Расчет выполнен на основании следующего: частицы в начале пути двигаются равноускоренно до тех пор, пока центробежную силу не компенсирует сила Стокса, т. е.

$$m\omega^2 R = 6\pi\eta v \tag{5}$$

Подсчитав центробежную силу, можно найти установившуюся скорость частиц с радиусом r . Так, для частицы диаметром 20 нм центробежная сила на радиусе $R = 10$ см равна $2,07 \cdot 10^{-16}$ Н, а ее примерная установившаяся скорость $v = 5,6 \cdot 10^{-7}$ м/с. Путь, пройденный частицей за время t исходя из уравнения (5) будет

$$S = \frac{m\omega^2 R t}{6\pi\eta} \tag{6}$$

Время и путь, проходимый частицей равноускоренно, невелик, поэтому им можно пренебречь. Из выражения (6) можно оценить время, необходимое для разделения частиц. При радиусе ротора 5 см та же частица в 20 нм, находящаяся около оси вращения, осядет на дно через $t = 810$ с. Расчет выполнен для воды.

Приведенные зависимости несколько неточны, т. к. центробежная сила при движении частицы к большему радиусу непостоянна. Однако при небольших перемещениях, используемых в центрифугах, данным изменением можно пренебречь. Приведенный способ достаточно прост и наиболее подходит именно для оценки разделений твердых частиц. Хотя в статье сила трения вычислена для частиц диоксида кремния, метод применим для любых материалов. Так, более точный метод с решением уравнения Ламма наиболее применим для оценки размеров частиц в коллоидных системах при ультрацентрифугировании [16].

Выводы

Рассмотренное исследование позволяет выявить зависимости частоты вращения ротора центрифуги, его диаметра и параметров частиц (их радиуса или массы) с коэффициентом разделения наночастиц, временем разделения, что актуально в плане практического применения в нанотехнологиях.

Литература

1. Lee K.-B., Park S.-J., Mirkin C. A., Smith J. C., Mrksich M. Protein Nanoarrays Generated By Dip-Pen Nanolithography // Science. – 2002. – № 295. – P. 1702–1705.
2. Wilson M. S., Nie W. Electrochemical Multianalyte Immunoassays Using an Array-Based Sensor // Anal. Chem. – 2006. – № 78. – P. 2507–2513.
3. Keren K., Berman R. S., Buchstab E., Sivan U., Braun E. DNA-Templated Carbon Nanotube Field-Effect Transistor // Science. – 2003. – № 302. – P. 1380–1382.
4. Seminario J. M. Approaching reality // Nat. Mater. – 2005. – № 4. – P. 111–112.
5. Murray C. B., Norris D. J., Bawendi M. G. Synthesis and characterization of nearly monodisperse CdE (E = S, Se, Te) semiconductor nanocrystallites // J. Am. Chem. Soc. – 1993. – № 115. – P. 8706–8715.
6. Ros A., Eichhorn R., Regtmeier J., Duong T., Reimann P., Anselmetti D. Absolute negative particle mobility // Nature. – 2005. – № 436. – P. 638–672.

7. Rosato A., Strandburg K.J., Prinz F., Swendsen R. H. Why the Brazil nuts are on top: size segregation of particulate matter by shaking // *Phys. Rev. Lett.* – 1987. – № 58. – P. 1038–1040.
8. Huerta D. A., Ruiz-Suárez J. C. Vibration-Induced Granular Segregation: A Phenomenon Driven by Three Mechanisms // *Phys. Rev. Lett.* – 2004. – № 92. – P. 114–118.
9. Fischer Ch.-H., Weller H., Katsikas L., Henglein A. Photochemistry of colloidal semiconductors. 30. HPLC investigation of small CdS particles // *Langmuir.* – 1989. – № 5. – P. 429–432.
10. Eychmüller A., Katsikas L., Weller H. Photochemistry of semiconductor colloids. 35. Size separation of colloidal CdS by gel electrophoresis // *Langmuir.* – 1990. – № 6. – P. 1605–1608.
11. Green N. G., Morgan H. Separation of submicrometre particles using a combination of dielectrophoretic and electrohydrodynamic forces // *J. Phys. D.* – 1998. – № 31. – P. L25–L30.
12. Li H., Bashir R. Dielectrophoretic separation and manipulation of live and heattreated cells of *Listeria* on microfabricated devices with interdigitated electrodes // *Sens. Act. B.* – 2002. – № 86. – P. 215–221.
13. Araz M. K., Lee C.-H., Lal A. Ultrasonic separation in microfluidic capillaries // In 2003 IEEE Ultrasonics Symposium. – 2003. – P. 1066–1069.
14. Калашников С. В., Дзидзигури Э. Л., Номоев А. В. Дифференциация наночастиц диоксида кремния по размерам в поле центробежных сил // *Российские нанотехнологии.* – 2014. – Т. 9, № 9–10. – С. 52–54.
15. Оришич Т. И., Филлипова Л. Г. Сборник задач с решениями по термодинамике и статистической физике. – Новосибирск: Изд-во Новосиб. гос. ун-та, 1993. – 92 с.
16. Кантор Ч., Шиммель П. Биофизическая химия. – М.: Мир, 1984. – Т. II. – 496 с.

References

1. Lee K.-B., Park S.-J., Mirkin C. A., Smith J. C., Mrksich M. Protein Nanoarrays Generated By Dip-Pen Nanolithography. *Science.* 2002. No 295. Pp. 1702–1705.
2. Wilson M. S., Nie W. Electrochemical Multianalyte Immunoassays Using an Array-Based Sensor. *Anal. Chem.* 2006. No. 78. Pp. 2507–2513.
3. Keren K., Berman R. S., Buchstab E., Sivan U., Braun E. DNA-Templated Carbon Nanotube Field-Effect Transistor. *Science.* 2003. No. 302. Pp. 1380–1382.
4. Seminario J. M. Approaching reality. *Nat. Mater.* 2005. No. 4. Pp. 111–112.
5. Murray C. B., Norris D. J., Bawendi M. G. Synthesis and characterization of nearly monodisperse CdE (E = S, Se, Te) semiconductor nanocrystallites. *J. Am. Chem. Soc.* 1993. No. 115. Pp. 8706–8715.
6. Ros A., Eichhorn R., Regtmeier J., Duong T., Reimann P., Anselmetti D. Absolute negative particle mobility. *Nature.* 2005. No. 436. Pp. 638–672.
7. Rosato A., Strandburg K. J., Prinz F., Swendsen R. H. Why the Brazil nuts are on top: size segregation of particulate matter by shaking. *Phys. Rev. Lett.* 1987. No. 58. Pp. 1038–1040.
8. Huerta D. A., Ruiz-Suárez J. C. Vibration-Induced Granular Segregation: A Phenomenon Driven by Three Mechanisms. *Phys. Rev. Lett.* 2004. No. 92. Pp. 114–118.
9. Fischer Ch.-H., Weller H., Katsikas L., Henglein A. Photochemistry of colloidal semiconductors. 30. HPLC investigation of small CdS particles. *Langmuir.* 1989. No. 5. Pp. 429–432.
10. Eychmüller A., Katsikas L., Weller H. Photochemistry of semiconductor colloids. 35. Size separation of colloidal CdS by gel electrophoresis. *Langmuir.* 1990. No. 6. Pp. 1605–1608.
11. Green N.G., Morgan H. Separation of submicrometre particles using a combination of dielectrophoretic and electrohydrodynamic forces. *J. Phys. D.* 1998. No. 31. Pp. L25–L30.
12. Li H., Bashir R. Dielectrophoretic separation and manipulation of live and heattreated cells of *Listeria* on microfabricated devices with interdigitated electrodes. *Sens. Act. B.* 2002. No. 86. Pp. 215–221.
13. Araz M.K., Lee C.-H., Lal A. Ultrasonic separation in microfluidic capillaries. *2003 IEEE Ultrasonics Symposium.* 2003. Pp. 1066–1069.
14. Kalashnikov S. V., Dzidziguri E. L., Nomojev A. V. Differentsiatsiya nanochastits dioksida kremniya po razmeram v pole tsentrobezhnykh sil [Differentiation of silica nanoparticles by size in field of centrifugal forces]. *Rossiiskie nanotekhnologii – Nanotechnologies in Russia.* 2014. V. 9. No. 9–10. Pp. 52–54.
15. Orishich T.I., Fillipova L.G. Sbornik zadach s resheniyami po termodinamike i statisticheskoi fizike [Collection of tasks with solutions in thermodynamics and statistical physics]. Novosibirsk: Novosibirsk State University publ., 1993. 92 p.
16. Cantor Ch., Schimmel P. *Biophysical Chemistry. Part. II: Techniques for the Study of Biological Structure and Function.* W. H. Freeman & Co Ltd., 1980. 365 p.

УДК 539.8

**НАНЕСЕНИЕ ПОЛИМЕРНО-ДИСПЕРСНЫХ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПЛЕНОК
В ПОЛЕ ЦЕНТРОБЕЖНЫХ СИЛ**

© **Романов Николай Александрович**, аспирант кафедры экспериментальной и теоретической физики Бурятского государственного университета

Россия, 670000, г. Улан-Удэ, ул. Смолина, 24а, e-mail: nromanovv@mail.ru

© **Номоев Андрей Валерьевич**, доктор физико-математических наук, лаборатория физики наносистем Бурятского государственного университета, заведующий лабораторией физики композитных материалов, Институт физического материаловедения СО РАН

Россия, 670000, г. Улан-Удэ, ул. Смолина, 24а; 670047, г. Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6, e-mail: nomoevav@mail.ru

© **Калашников Сергей Васильевич**, аспирант кафедры экспериментальной и теоретической физики Бурятского государственного университета

Россия, 670000, г. Улан-Удэ, ул. Смолина, 24а, e-mail: betch_kail@mail.ru

Статья посвящена применению метода центрифугирования для изготовления полимерно-дисперсных жидкокристаллических пленок с необходимой толщиной. Приведены результаты экспериментальных исследований образцов пленок с добавлением наночастиц.

Ключевые слова: метод центрифугирования, жидкие кристаллы, наночастицы, полимерные пленки, допирование, поляризационная микроскопия.

**THE APPLICATION OF POLYMER-DISPERSED LIQUID CRYSTAL-MATRIX LEADS IN THE FIELD
OF CENTRIFUGAL FORCE**

Romanov Nikolay Al., postgraduate, Department of Experimental and Theoretical Physics, Buryat State University

24a, Smolina, Ulan-Ude, 670000, Russia

Nomoev Andrey V., Doctor of Physics and Mathematics, Chief Researcher of Nanosystems Laboratory, Buryat State University

24a, Smolina, Ulan-Ude, 670000, Russia; 6, Sakhyanovoy, Ulan-Ude, 670047, Russia

Kalashnikov Sergey V., postgraduate, Department of Experimental and Theoretical Physics, Buryat State University

24a, Smolina, Ulan-Ude, 670000, Russia

The use of centrifugal method for producing polymer dispersed liquid crystal-matrix leads with the required thickness was considered in the article. The results of experimental studies of samples of the films with the addition of nanoparticles were given.

Keywords: centrifugation method, liquid crystals, nanoparticles, polymer film, doping, polarizing microscopy.

Актуальность исследования определяется широким использованием жидких кристаллов в практических целях и проблемой создания жидкокристаллических пленок с заданными параметрами. Использование жидких кристаллов возможно, как правило, только в виде тонких пленок, от качества и воспроизводимости результатов которых зависят характеристики получаемого оптического затвора.

Целью работы являлось изучение метода центрифугирования и применение его при создании жидкокристаллических пленок с необходимой толщиной.

Описание метода

Метод нанесения пленок жидких кристаллов в поле центробежных сил позволяет регулировать толщину наносимого на стеклянные подложки слоя полимерно-дисперсных жидкокристаллических (ПДЖК) пленок, а также получать более тонкие пленки, чем при использовании метода полива.

Эксперименты проведены с помощью центрифуги «Прогресс», изготовленной в лаборатории (рис. 1). Наибольшая частота вращения ротора центрифуги – 12000 мин⁻¹, при этом наибольшее центробежное ускорение – около 8000 g. Прибор позволяет регулировать частоту вращения бесступенчато. Текущая частота отображается на дисплее и измеряется оптическим методом.

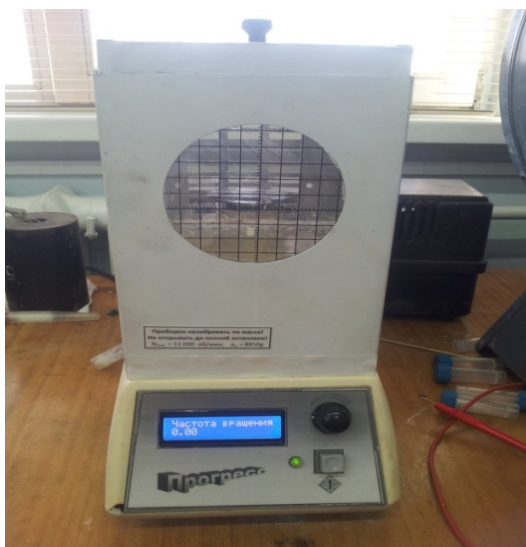


Рис. 1. Внешний вид центрифуги «Прогресс»

Хотелось бы отметить, что на малых скоростях центрифугирования слой полученной пленки неоднороден по толщине. Краевое утолщение занимает небольшую часть площади стеклянной пластины. С увеличением скорости краевое утолщение уменьшается по ширине и смещается все ближе к периферии пластины. Слой становится более однородным по толщине, которая также уменьшается. Для наносимой смеси имеется определенная критическая скорость, превышение которой не вызывает дальнейшего уменьшения толщины слоя. Этот момент соответствует равновесию когезионных и центробежных сил [1].

В табл. 1 представлена зависимость толщины полученных слоев ПДЖК-пленок от частоты вращения ротора центрифуги. Толщина изучаемых образцов измерялась с помощью поляризационного микроскопа ЛОМО «Микмед 5».

Таблица 1

Зависимость толщины получаемых ПДЖК-пленок от частоты вращения ротора

Частота вращения ротора центрифуги (мин^{-1})	Толщина ПДЖК-пленок (мкм)
500	55
1500	40
2500	27
3500	20
4500	15
5500	13
6500	10
7500	10
8500	10
9500	10

Зависимость толщины получаемых пленок от частоты вращения ротора приведена на рис. 2. Методом поляризационной микроскопии изучена текстура сформированных пленок, содержащих композитные наночастицы. Частицы получены методом газофазного синтеза [2]. Введенное количество наночастиц составляло 1 % от общего веса. На рис. 3 приведены полученные оптическим микроскопом изображения пленок с модификаторами.

Таблица 2

Зависимость времени открытия и закрытия ячейки ПДЖК-пленок от подаваемой частоты тока и частоты вращения при центрифугировании

Образец	Частота вращения, мин ⁻¹	Напряжение, В	Частота, Гц	T _{он} , мс	T _{офф} , мс
5СВ+ПВА (без доб.)	1500	150	10	0,2	10
		150	50	0,2	10
TaSi 2 %	2000	150	10	0,4	50
		150	50	0,4	10
TaSi 2 %	3000	150	10	0,4	40
		150	50	0,4	10
TaSi 2 %	4000	150	10	0,4	30
		150	50	0,4	10
AgSi 5mA 2 %	2000	150	10	0,2	10
		150	50	0,4	2,5
AgSi 5mA 2 %	3000	150	10	0,2	5
		150	50	0,4	2
AgSi 5mA 2 %	4000	150	10	0,2	4
		150	50	0,2	2

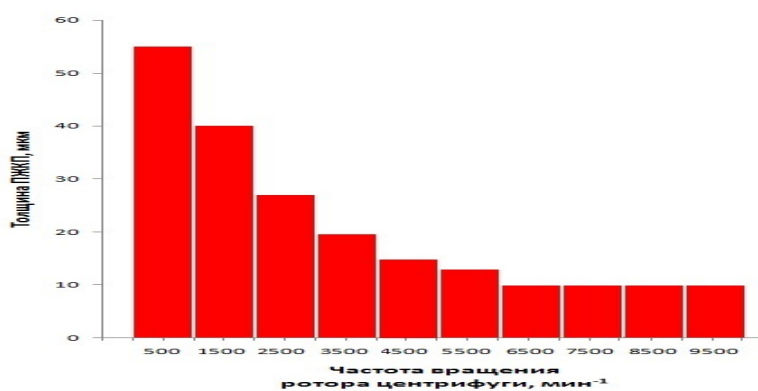


Рис. 2. Зависимость толщины полученных ПДЖК-слоев от частоты вращения ротора центрифуги

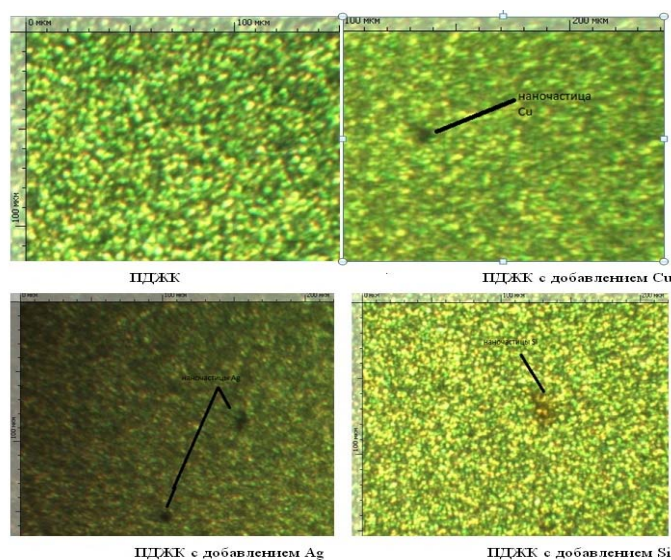


Рис. 3. Фотографии текстур пленок с различными добавками, полученные оптическим микроскопом

В зависимости от частоты вращения центрифуги меняется толщина ПДЖК-пленок, чем больше частота оборотов при центрифугировании, тем тоньше слой наносимых ЖК-пленок. Вследствие этого изменяются оптико-временные характеристики ЖК-пленок (табл. 2), где T_{on} и T_{off} – времена включения и выключения жидких кристаллов). Из таблицы видно, что чем больше толщина пленки, тем больше временные характеристики. Так, при нанесении пленки на частоте 2000 мин^{-1} времена отклика ЖК, допированных 2 масс. % AgSi при частоте подаваемого тока 10 Гц, составляют суммарно 10,2 мс, при частоте вращения 3000 мин^{-1} – 5,2 мс, при 4000 мин^{-1} – 4,2 мс. При частоте вращения 2000 мин^{-1} времена отклика ЖК, допированных 2 масс. % TaSi при частоте подаваемого тока 10 Гц, составляют суммарно 50,4 мс, при частоте вращения 3000 мин^{-1} – 40,4 мс, при 4000 мин^{-1} – 30,4 мс.

Выводы

1. Разработана методика нанесения ПДЖК-пленок методом центрифугирования.
2. Описаны принципы метода, выведены закономерности частоты вращения и толщины получаемых пленок.
2. С помощью установки проведены эксперименты по получению образцов ЖК, выявлены зависимости их оптовременных характеристик от толщины пленки.

Литература

1. Пресс Ф. П. Фотолитографические методы в технологии полупроводниковых приборов и интегральных микросхем. – М.: Советское радио, 1978. – 96 с.
2. Получение нанопорошков различных материалов испарением исходных материалов на ускорителе электронов / С. П. Бардаханов [и др.] // Нанотехнологии и наноматериалы. – Улан-Удэ: Изд-во Бурят. гос. ун-та, 2007. – С. 3–10.

References

1. Press F. P. *Fotolitograficheskie metody v tekhnologii poluprovodnikovyykh priborov i integral'nykh mikroskhem* [Photolithographic techniques in technology of semiconductor devices and integrated microcircuits]. Moscow: Sovetskoe radio, 1978. 96 p.
2. Bardakhanov S. P., Korchagin A. I., Kuksanov N. K. et al. Poluchenie nanoporoshkov razlichnykh materialov ispareniem iskhodnykh materialov na uskoritele elektronov [Receipt of nanopowders from various materials by evaporation of source materials on electron accelerator]. *Nanotekhnologii i nanomaterialy – Nanotechnology and nanomaterials*. Ulan-Ude. 2007. Pp. 3–10.

УДК 534.22.093

**ДИНАМИКА ТЕМПЕРАТУРНОГО КОЭФФИЦИЕНТА ВРЕМЕНИ ЗАДЕРЖКИ
ПОВЕРХНОСТНЫХ АКУСТИЧЕСКИХ ВОЛН ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ
С ВЛАЖНЫМ ВОЗДУХОМ**

© **Симаков Иван Григорьевич**, кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник, Институт физического материаловедения СО РАН

Россия, 670047, г. Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6, e-mail: simakov-bsc@rambler.ru.

© **Гулгенов Чингис Жаргалович**, кандидат технических наук, научный сотрудник, Институт физического материаловедения СО РАН

Россия, 670047, г. Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6, e-mail: chingisbarga@gmail.com

© **Карпов Роман Викторович**, аспирант, Институт физического материаловедения СО РАН

Россия, 670047, г. Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6.

Рассмотрено изменение времени задержки поверхностных акустических волн в слоистой системе «ниобат лития – адсорбированная вода» при вариации температуры адсорбирующей поверхности и влажности газовой среды. Исследована зависимость температурного коэффициента времени задержки акустоэлектронного устройства от степени влажности газовой среды.

Ключевые слова: поверхностные акустические волны, температурный коэффициент, время задержки, адсорбция, акустоэлектронное устройство, звукопровод.

**DYNAMICS OF TEMPERATURE COEFFICIENT DELAY OF SURFACE ACOUSTIC WAVES
IN INTERACTION WITH HUMID AIR**

Simakov Ivan G., candidate of physical and mathematical sciences, senior research, Institute of Physical Materials Science of SB RAS

6, Sakhyanovoy, Ulan-Ude, 670047, Russia

Gulgenov Chingis Zh., research, Institute of Physical Materials Science of SB RAS

6, Sakhyanovoy, Ulan-Ude, 670047, Russia

Karpov Roman V., postgraduate, Institute of Physical Materials Science of SB RAS,

6, Sakhyanovoy, Ulan-Ude, 670047, Russia

Change of delay time of surface acoustic waves in layered system « niobate lithium – the adsorbed water» was considered at a variation of temperature of adsorbing surface and humidity of gas medium. Dependence of temperature coefficient delay of an acoustic electronic device on the degree of humidity of gas medium was studied.

Keywords: surface acoustic wave, temperature coefficient, delay time, adsorption, acoustoelectronic device, acoustic line.

Акустоэлектронные устройства позволяют производить различные операции над сигналами: преобразования во времени (задержка сигналов, изменение их длительности), частотные и фазовые (сдвиг фаз, преобразование частоты и спектра), изменение амплитуды (усиление, модуляция), а также более сложные функциональные преобразования (интегрирование, кодирование и декодирование, корреляции сигналов и т. д.). Выполнение таких операций необходимо в радиолокации, технике дальней связи, системах автоматического управления, вычислительных и других радиоэлектронных устройствах. Основным элементом большинства акустоэлектронных устройств является линия задержки. Чаще всего линия задержки на поверхностных акустических волнах представляет собой пьезокристаллическую пластину, на поверхность которой наносится два встречно-штыревых преобразователя, служащих для преобразования подводимой к ним электромагнитной энергии в энергию поверхностных акустических волн (ПАВ), и наоборот [1]. Электронные системы обработки сигналов, элементами которых являются акустоэлектронные устройства, часто работают в условиях дестабилизирующего воздействия окружающей газовой среды. На параметры акустоэлектронных устройств оказывают влияние влажность и температура внешней среды [2].

Под влиянием влажной газовой среды на рабочей поверхности звукопровода акустоэлектронного устройства в результате полимолекулярной адсорбции образуется тонкий слой воды. Наличие жидкого слоя на поверхности звукопровода приводит к изменению условий распространения ПАВ и, как следствие, к изменению параметров сигнала на выходе акустоэлектронного устройства.

Толщина адсорбционного слоя зависит от температуры и степени влажности парогазовой среды. Совместное влияние температуры и влажности газовой среды вносит изменения в условия распространения поверхностных акустических волн. Это проявляется в изменении затухания и скорости поверхностной волны. Кроме того, изменяются линейные размеры звукопровода.

Работа посвящена исследованию комплексного влияния температуры, и влажности окружающей газовой среды на температурный коэффициент времени задержки акустоэлектронного устройства.

Изменение скорости ПАВ и линейных размеров звукопровода в целом выражается в изменении такой важной характеристики акустоэлектронного устройства, как температурный коэффициент времени задержки (ТКЗ) $\zeta = \tau - 1 \partial \tau / \partial T$, который при отсутствии адсорбционного слоя воды имеет следующий вид:

$$\zeta = \frac{1}{\tau} \frac{\partial \tau}{\partial T} = \frac{1}{L} \frac{\partial L}{\partial T} - \frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial T} = \alpha - \frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial T},$$

где τ – время задержки ПАВ, L – длина звукопровода, V – скорость ПАВ. Температурный коэффициент времени задержки включает в себя температурный коэффициент изменения скорости поверхностной волны $\partial V / (V \partial T)$ и температурный коэффициент линейного расширения α [3].

Исходя из определения температурного коэффициента времени задержки акустоэлектронного устройства, для исследования его зависимости от степени влажности парогазовой среды достаточно определить изменение времени задержки акустического сигнала при вариациях температуры подложки – звукопровода. В результате адсорбции на поверхности подложки образуется тонкий слой воды, который оказывает влияние на распространение поверхностных акустических волн. Это влияние проявляется в уменьшении скорости, следовательно, в изменении времени задержки. Толщина адсорбционного слоя увеличивается с уменьшением температуры адсорбирующей поверхности (подложки), и при равенстве температур парообразующей жидкости и подложки на поверхности последней начинается конденсация. Одновременно с уменьшением температуры подложки увеличивается скорость ПАВ и уменьшаются линейные размеры звукопровода. Динамика изменения зависимых от температуры параметров приводит к тому, что характер изменения скорости ПАВ и времени задержки усложняется. Для измерения затухания и скорости ПАВ использован метод, основанный на интерференции уравновешенных противофазных сигналов: прямого сигнала, подаваемого с генератора ВЧ, и сигнала, прошедшего ПАВ-линию задержки [3]. При изменении условий распространения ПАВ, например, при адсорбции воды на поверхность звукопровода, изменяется время задержки сигнала. Эти изменения пропорционально изменению частоты интерференционного минимума – $\Delta f / f = \Delta \tau / \tau$.

Эксперименты проводились в специально разработанной измерительной ячейке. В конструкции измерительной ячейки была предусмотрена возможность регулирования температуры подложки и парообразующей жидкости для поддержания заданного давления пара [2]. Регистрация изменения частоты интерференционного минимума производилась при следующих условиях: подложка помещалась над поверхностью дважды дистиллированной воды, температура которой поддерживалась термостатом ($T_0 = 293$ К). Температуру подложки T в начале эксперимента устанавливали выше температуры парообразующей жидкости (воды) на $T - T_0 = 30$ К, затем в ходе эксперимента температуру подложки уменьшали до температуры парообразующей жидкости. Увеличение относительного давления пара в зоне адсорбции приводит к росту толщины адсорбционного слоя [2] и, соответственно, к изменению частоты интерференционного минимума [3]. При заданной разнице температур система выдерживалась в течение пяти минут до равновесного состояния. В установившемся режиме регистрировалась частота интерференционного минимума. Результаты эксперимента приведены на рис. 1.

Изменения частоты интерференционного минимума в случае свободной поверхности звукопровода линейно зависит от температуры (кривая 1). Наличие адсорбционного слоя усложняет характер данной зависимости (кривая 2), поскольку при охлаждении звукопровода на изменение времени задержки оказывают влияние два конкурирующих процесса. Время задержки уменьшается в результате увеличения скорости ПАВ и сокращения длины звукопровода при его охлаждении. Вместе с тем время задержки увеличивается вследствие уменьшения скорости ПАВ, обусловленного ростом толщины (с понижением температуры подложки) адсорбционного слоя.

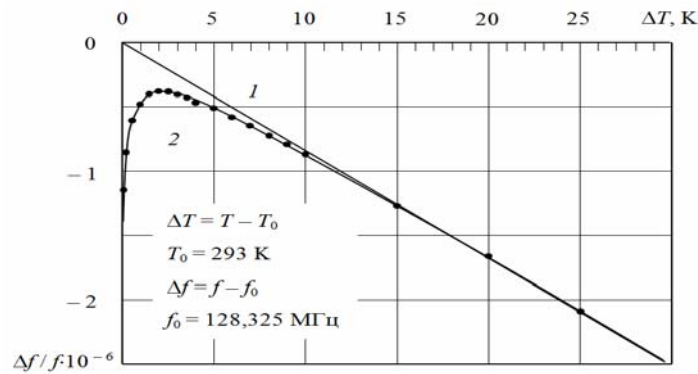


Рис. 1. Температурная зависимость изменения частоты интерференционного минимума: 1 – подложки YZ-среза LiNbO₃ (адсорбционный слой отсутствует), 2 – слоистой системы ниобат лития – адсорбированная вода

В процессе формирования адсорбционного слоя на первом этапе изменения времени задержки преобладает процесс ее уменьшения (в результате увеличения скорости ПАВ) (кривая 2). Далее, на втором этапе, действие адсорбционного слоя увеличивается настолько, что преобладающее влияние оказывает процесс увеличения времени задержки, обусловленный влиянием адсорбционного слоя.

При охлаждении подложки толщина адсорбционного слоя увеличивается, соответственно, уменьшается скорость ПАВ и при некоторой температуре изменение частоты интерференционного минимума достигает максимального значения. Очевидно, что в этом случае конкурирующие процессы уравновешены.

На основе экспериментальных данных температурной зависимости изменения частоты интерференционного минимума можно провести оценку изменения температурного коэффициента времени задержки динамически равновесной слоистой системы «адсорбированная вода – ниобат лития» из условия $\Delta f/f = \Delta\tau/\tau$. Для этого достаточно взять производную по температуре от функции, описывающей кривую 2 (рис. 1). Из характера экспериментальной кривой 2 видно, что с ростом температуры ТКЗ слоистой системы увеличивается от отрицательного до положительного значения и стремится к значению ТКЗ материала подложки. Температура нулевого значения ТКЗ совпадает с температурой максимума кривой изменения частоты интерференционного минимума.

Используя известную зависимость относительного давления пара от температуры (например, уравнение Клапейрона – Клаузиуса), можно оценить влияние влажности газовой среды на ТКЗ акустоэлектронного устройства. Результаты анализа представлены на рис. 2. С ростом относительной влажности ТКЗ акустоэлектронного устройства уменьшается от положительного до отрицательного значения. При относительной влажности ~ 88 % принимает нулевое значение (кривая 2 рис. 2).

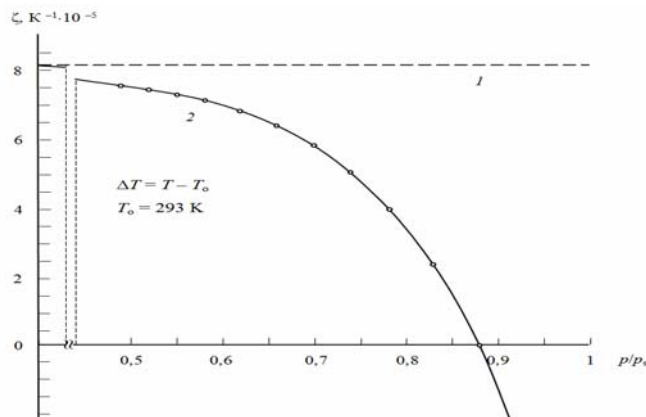


Рис. 2. Температурная зависимость ТКЗ акустоэлектронного устройства 1 – в сухой газовой среде; 2 – во влажной газовой среде

Таким образом, показано, что в условиях воздействия влажной газовой среды температурный коэффициент времени задержки акустоэлектронных устройств зависит как от степени влажности среды, так и от температуры этих устройств. Эта зависимость проявляется в том, что при увеличении влажности температурный коэффициент времени задержки ПАВ-устройства изменяется от положительного до отрицательного значения. Особенности динамики изменения параметров комплексного процесса проявляются в том, что изменение ТКЗ растет с увеличением степени влажности. Дестабилизирующее влияние температуры и влажности окружающей газовой среды необходимо учитывать при проектировании ПАВ-устройств.

Литература

1. Каринский С. С. Устройства обработки сигналов на ультразвуковых поверхностных волнах. – М.: Советское радио, 1975. – 176 с.
2. Симаков И. Г., Гулгенов Ч. Ж. Влияние полимолекулярной адсорбции воды на параметры акустоэлектронных устройств // Вестник Бурятского государственного университета. Химия. Физика. – 2009. – Вып. 3. – С. 171–175.
3. Симаков И. Г., Гулгенов Ч. Ж. Влияние адсорбированной воды на параметры поверхностных акустических волн при вариациях температуры подложки // Вестник Тюменского государственного университета. – 2009. – № 6. – С. 52–59.

References

1. Karinskii S. S. *Ustroistva obrabotki signalov na ul'trazvukovykh poverkhnostnykh volnakh* [Signal processing devices on ultrasonic surface waves]. Moscow: Sovetskoe radio, 1975. 176 p.
2. Simakov I.G., Gulgenov Ch.Zh. Vliyanie polimolekulyarnoi adsorbtsii vody na parametry akustoelektronnykh ustroystv [Influence of water multilayer adsorption on parameters of acousto-electronic devices]. *Vestnik Buryatskogo gosudarstvennogo universiteta. Khimiya. Fizika – Bulletin of Buryat State University. Chemistry. Physics.* 2009. V. 3. Pp. 171–175.
3. Simakov I. G., Gulgenov Ch. Zh. Vliyanie adsorbirovannoi vody na parametry poverkhnostnykh akusticheskikh voln pri variatsiyakh temperatury podlozhki [Influence of adsorbed water on the parameters of surface acoustic waves at substrate temperature variations]. *Vestnik Tyumenskogo gosudarstvennogo universiteta – Bulletin of Tyumen State University.* 2009. No. 6. Pp. 52–59.

УДК 535.4

**РАСЧЕТ ПРОСТРАНСТВЕННО-ЧАСТОТНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК
ДИФРАКЦИОННОГО ПОЛЯ ОТ СЕКТОРНЫХ ОТВЕРСТИЙ**

© **Батороев Анатолий Сократович**, кандидат физико-математических наук, ведущий научный сотрудник Института физического материаловедения СО РАН

Россия, 670047, г. Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6, e-mail: abatoroev@mail.ru

© **Чимитцыденов Эдуард Ринчиндоржиевич**, ведущий инженер Института физического материаловедения СО РАН

Россия, 670047, г. Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6, e-mail: edik_ch@mail.ru

На основе ранее полученных в рамках физической оптики аналитических решений проведен расчет и впервые получена трехмерная дифракционная картина от секторных отверстий. Полученная картина справедлива с заданной точностью в рамках приближения Френеля для произвольных значений углового раствора и радиуса секторного отверстия.

Ключевые слова: пространственно-частотные характеристики, секторное отверстие, дифракция Френеля, физическая оптика, дифракционное поле.

**CALCULATION OF SPATIAL-FREQUENCY CHARACTERISTICS
OF THE DIFFRACTION FIELD OF SECTOR APERTURE**

Batoroev Anatoly S., candidate physical and mathematical sciences, leading researcher, Institute of Physical Material Science SB RAS

6, Sakhyanovoy, Ulan-Ude, 670047, Russia

Chimittsydenov Eduard R., leading engineer, Institute of Physical Material Science SB RAS

6, Sakhyanovoy, Ulan-Ude, 670047, Russia

Calculation was done based on the previously obtained under physical optics analytical decision; a three-dimensional diffraction pattern of sector aperture was obtained for the first time. The resulting picture was correct up to the given accuracy in Frenel approximation for arbitrary values of the angular alignment and the radius of the sector aperture.

Keywords: spatial-frequency characteristics, sector aperture, Frenel diffraction, physical optics, diffraction field.

Дифракция Френеля, являющаяся квадратичным приближением формулы Кирхгофа и подтверждаемая многочисленными экспериментами, является одной из классических задач [1]. Дифракционное поле в зоне Френеля сводится к интегралу по области отверстия с быстро меняющейся подынтегральной функцией. В зависимости от формы отверстия такие интегралы редко явно вычисляются; с другой стороны, при больших значениях фазового параметра прямые численные методы становятся здесь непригодными. В таких случаях обычно обращаются к их асимптотической оценке, которые имеют свои границы. Поиск аналитических решений для дифракции Френеля от областей различных конфигураций является актуальным. Несмотря на то, что дифракционная задача в постановке Френеля сложилась давно, ее аналитические решения были найдены сначала в случае отверстий двух конфигураций: прямоугольных и круглых [2, 3], а затем в случае секторного отверстия [4, 5].

Аналитические решения в области оптики необходимы для получения достоверного трехмерного распределения света вблизи фокальной точки, что имеет особое значение для оценки величины допуска в требуемом положении плоскости систем, формирующих изображение. В микроволновой части радиоволн они необходимы для анализа пространственной неоднородности структуры поля от различных дифракционных систем (ослабляющие экраны, сложный рельеф местности).

Для расчета пространственно-частотных характеристик дифракционного поля от секторных отверстий будем пользоваться решениями, полученными в [4, 5]. В этих работах были найдены аналитические выражения для множителя дифракционного ослабления $\Phi = W/W_0$, где W – дифракционное поле от отверстия, а $W_0 = \exp(i\frac{2\pi}{\lambda}r_0) / r_0$ – поле прямой невозмущенной волны в точке наблюдения за отверстием на расстоянии r_0 от источника; λ – длина волны. Остальные параметры задачи приведены

на рис. 1.

Искомая функция Φ найдена как сумма (луч проходит по отверстию) или разность (луч проходит вне отверстия) результатов интегрирования по двум смежным составляющим секторам, когда луч проходит по их общему прямому краю (рис. 1):

$$\Phi(\rho_0, \varphi_0) = \Phi(\rho_0, \varphi_1) \pm \Phi(\rho_0, \varphi_2), \quad (1)$$

где

$$\Phi(\rho_0, \varphi_j) = -\frac{i}{2} \pi n \exp(i\pi n_0) \int_0^1 \exp(i\pi n u^2) u \left[\frac{2}{\pi} \int_0^{\varphi_j} \exp(-i2\pi \sqrt{n n_0} u \cos \varphi_j) d\varphi \right] du \quad (2)$$

Здесь приняты следующие обозначения: $\sqrt{n} = R/b$; $\sqrt{n_0} = \rho_0/b$ – относительные величины радиусов сектора и точки прохождения луча, где $b = \sqrt{\lambda \cdot z}$; $u = \rho/R$ – переменная интегрирования. Используются полярные координаты ρ, φ с центром, совмещенным с центром секторного отверстия: $x = \rho \cos \varphi$, $y = \rho \sin \varphi$, $\rho_0 = \sqrt{x_0^2 + y_0^2}$.

В работах [7, 8] для уравнения (2) получены следующие аналитические выражения: для области наблюдения $q/p \geq 1$

$$\begin{aligned} \Phi(\rho_0, \varphi) = & -\frac{\exp[i\pi(n_0 + n)]}{4} \cdot [V_0^-(\varphi, p) - iV_1^-(\varphi, p)] - \frac{i}{2} F(v_3) \cdot [F(v_2) - F(v_1)] + \\ & + \frac{\exp(i\pi n_0)}{4} \cdot \left[\sum_{k=0}^{\infty} (-1)^k \frac{(2\pi n_0)^{2k}}{A_{2k}} C_{2k} - i \sum_{k=0}^{\infty} (-1)^k \frac{(2\pi n_0)^{2k+1}}{A_{2k+1}} C_{2k+1} \right] \end{aligned} \quad (3)$$

и для области наблюдения $q/p \leq 1$

$$\begin{aligned} \Phi(\rho_0, \varphi) = & -\frac{\exp[i\pi(n_0 + n)]}{4} [U_2(\varphi, p) + iU_1(\varphi, p)] + \\ & + \frac{\exp(i\pi n_0)}{2} \sin \varphi \cos \varphi \sum_{k=1}^{\infty} (-1)^k G_k \cdot J_{2k-1} \end{aligned} \quad (4)$$

где

$$G_k = (iq)^{k+1} \frac{\sin^{2k} \varphi}{A_{k+1}} \quad (5)$$

$$J_k = \int_0^1 e^{i\frac{1}{2}qu^2} u^{2k+1} e^{-ipu \cos \varphi} du \quad (6)$$

Здесь по аналогии с задачей Ломмеля на круге [2] введены функции, имеющие внешнее сходство с функциями Ломмеля [6]:

$$V_S^-(\varphi, p) = \sum_{k=0}^{\infty} (-1)^k \left(\sqrt{\frac{n_0}{n}} \right)^{2k+S} \cdot E_{2k+S}^-(\varphi, p), \quad (7)$$

$$U_S^-(\varphi, p) = \sum_{k=0}^{\infty} (-1)^k \left(\sqrt{\frac{n}{n_0}} \right)^{2k+S} \cdot E_{2k+S}^-(\varphi, p), \quad (8)$$

где $E_v^-(\varphi, p)$ – неполные цилиндрические функции в форме Пуассона [7, 8], имеющие интегральное представление

$$E_v^-(\varphi, p) = \frac{2p^v}{A_v} \int_0^{\varphi} \exp(-ip \cos t) \sin^{2v} t dt \quad (9)$$

и представление в виде степенного ряда относительно переменной p

$$E_v^-(\varphi, p) = \frac{p^v}{A_v} \sum_{k=0}^{\infty} C_{k,v}(\varphi) \frac{(-ip)^k}{k!}, \quad (10)$$

где $C_{k,v}(\varphi) = 2 \int_0^{\varphi} \cos^k t \cdot \sin^{2v} t dt \quad (11)$

Для вычисления интегральной составляющей по выражению (4) в области наблюдения $q/p \leq 1$ используется рекуррентное соотношение, связывающее три последовательные члены ряда:

$$J_m = Q - (m-1)J_{m-2} + \sqrt{\frac{n_0}{n}} \cos \varphi \cdot J_{m-1},$$

где

$$Q = e^{i\pi(n - \sqrt{n_0 n} \cos \varphi)} \tag{12}$$

Таким образом, имея исходные значения J_0 и J_1 , можно вычислить все последующие значения J_m .

1. С использованием найденного решения были получены картины пространственной структуры поля для секторных отверстий с произвольными значениями радиуса и углового раствора. На рис. 1 представлена пространственная структура поля для секторного отверстия, симметрично расположенного относительно оси x и имеющего указанные параметры: $R = 10.95 \lambda$ и $\varphi = 2\pi/3$ (угловой раствор). Структура поля представлена в виде распределения Φ в трех плоскостях, удаленных от плоскости отверстия на расстояние $r_2 = 180 \lambda$, 200λ и 230λ . Расстояние от точечного источника до плоскости отверстия $r_1 = 300 \lambda$. В каждой плоскости значения Φ , соответствующие определенному значению угловой координаты φ_0 , откладываются радиально от центра в единицах. Каждая кривая соответствует определенному значению ρ_0 (удалению от центра). Кривые распределения Φ имеют асимметрию относительно оси y , что и понятно, поскольку само отверстие имеет такую же асимметрию. Все значения параметров и пропорции между ними выбраны для проведения модельных экспериментов при разработке защитных дифракционных экранов в микроволновом диапазоне радиоволн.

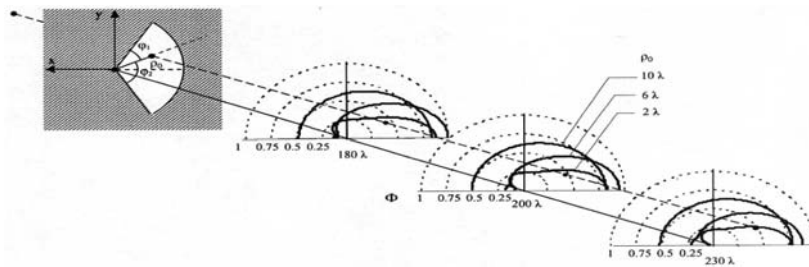


Рис. 1. Геометрия задачи и пространственная структура множителя дифракционного ослабления Φ для секторного отверстия с радиусом $R = 10,95 \lambda$ и угловым раствором $\varphi = 2\pi/3$. Расстояния от отверстия до источника $r_1 = 300 \lambda$, до плоскостей наблюдения $r_2 = 180 \lambda$, $r_2 = 200 \lambda$, $r_2 = 230 \lambda$. Каждая кривая соответствует определенной удаленности от центральной оси: $\rho_0 = 10 \lambda$, $\rho_0 = 6 \lambda$, $\rho_0 = 2$

2. В практике микроволнового радиодиапазона представляют интерес защитные экраны в виде полукруга [9] с радиусом, равным радиусу первой зоны Френеля в плоскости экрана относительно точек излучения и наблюдения, т. е. $R = b_1$. Такие экраны в точке наблюдения на центральной оси, проходящей через центр полукруга, дают ослабление поля до нуля. Представляет интерес распределение поля в окрестности этих точек. На рис. 2 представлены для экрана в виде полукруга с радиусом $R = 10.95 \lambda$ результаты расчетов дифракционной картины поля вблизи точки его минимального уровня, которые получены с использованием принципа Бабине [1] и найденного решения (3) для секторного отверстия. Для экрана с радиусом $R = 10.95 \lambda$ расчетная точка наименьшего уровня поля находится на центральной оси на удалении $r_2 = 200 \lambda$ от плоскости экрана, поэтому плоскость, в которой лежит эта точка, является главной. Структура поля представлена в виде пространственной картины распределения Φ в главной плоскости на $r_2 = 200 \lambda$ и в трех других плоскостях, удаленных от плоскости отверстия на $r_2 = 150 \lambda$, $r_2 = 180 \lambda$, $r_2 = 230 \lambda$. В каждой плоскости значения Φ , соответствующие определенному значению угловой координаты φ_0 , откладываются радиально от центра в единицах. Так как экран является ослабляющим и обеспечиваемые им уровни поля достигают очень малых величин, здесь выбраны логарифмические единицы дБ. Каждая кривая соответствует некоторой удаленности ρ_0 точки наблюдения от центра.

Как видно из дифракционных картин поля, степень ослабления поля уменьшается по мере удаления от центральной точки и по оси, и в самой плоскости наблюдения. В главной плоскости ($r_2 = 200 \lambda$) на небольшом удалении от центра $\rho_0 = \lambda$, ослабление достигает более -60 дБ, в то время как на удалении $\rho_0 = 3\lambda$ наблюдается ослабление порядка -20 дБ. То же самое можно отметить при сдвиге по оси. Дифракционная картина имеет некоторую асимметрию относительно вертикальной оси, которая усиливается при удалении от главной плоскости ослабления. Причем направление асимметрии зависит от положения точки наблюдения относительно главной плоскости ослабления.

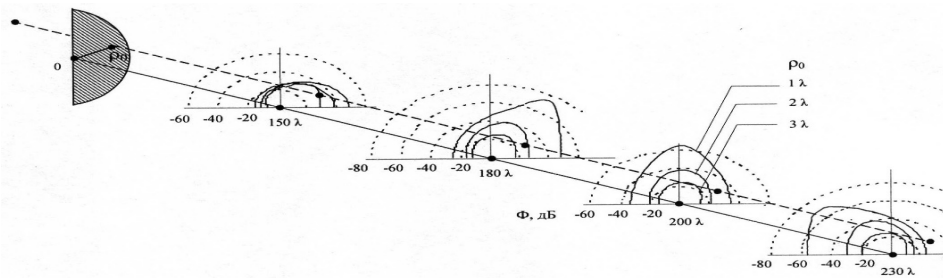


Рис. 2. Пространственные картины поля (множителя дифракционного ослабления Φ) для ослабляющего экрана в виде полуокруга с радиусом $R = 10,95\lambda$. Расстояния от отверстия до источника $r_1 = 300\lambda$, до плоскостей наблюдения $r_2 = 150\lambda$, $r_2 = 180\lambda$, $r_2 = 200\lambda$, $r_2 = 230\lambda$. Каждая кривая соответствует определенной удаленности от центральной оси: $\rho_0 = \lambda$, $\rho_0 = 2\lambda$, $\rho_0 = 3\lambda$.

Таким образом, впервые получены результаты расчетов пространственной структуры дифракционного поля от секторного отверстия и от защитного экрана в виде полуокруга. Использование в расчетах аналитических решений физической оптики [4, 5] дает возможность увеличить точность получения равномерной части дифракционного поля, что важно при решении различных практических задач, имеющих приложение в оптике и в микроволновой части радиоволн.

Литература

1. Борн М., Вольф Э. Основы оптики. – М.: Наука, 1970. – 855 с.
2. Lommel E. Die Beugungserscheinungen einer kreisrunden Oeffnung und eines kreisrunden Schirmschens theoretisch und experimentell Bearbeitet // Abh. Bayer. Akad. – 1885. – Vol. 15. – P. 233–328.
3. Lommel E. Theory and experimental investigations of diffraction phenomena at a circular aperture and obstacle // Abh. Bayer. Akad. – 1886. – Vol. 15. – P. 531–547.
4. Батороев А. С. Дифракционное поле от секторных областей в зоне Френеля // Оптика атмосферы и океана. – 2007. – Т. 20, № 12. – С. 1137–1141.
5. Батороев А. С. Дифракция Френеля на секторном отверстии // Нелинейный мир. – 2012. – № 10. – С. 692–695.
6. Градштейн И.С., Рыжик И. Н. Таблицы интегралов, сумм, рядов и произведений. – М.: Физматгиз, 1962. – 1100 с.
7. Агрест М. М., Максимов М. З. Теория неполных цилиндрических функций и их приложения. – М.: Атомиздат, 1965. – 351 с.
8. Таблицы неполных цилиндрических функций / М. М. Агрест [и др.]. – М.: Вычислительный центр АН СССР, 1966. – 321 с.
9. Батороев А. С. Ослабление отраженных полей с помощью секторных экранов // Вестник Бурятского государственного университета. – 2013. – Вып. 3. – С. 107–111.

References

1. Born M. and Wolf E. *Principles of Optics*. London: Pergamon Press Ltd, 1959.
2. Lommel E. Die Beugungserscheinungen einer kreisrunden Oeffnung und eines kreisrunden Schirmschens theoretisch und experimentell Bearbeitet. *Abh. Bayer. Akad.* 1885. V. 15. Pp. 233–328. (Ger.)
3. Lommel E. Theory and experimental investigations of diffraction phenomena at a circular aperture and obstacle. *Abh. Bayer. Akad.* 1886. V. 15. Pp. 531–547.
4. Batoroev A. S. Difraktsionnoe pole ot sektornykh oblastei v zone Frenelya [Diffraction field from sector areas in Fresnel zone]. *Optika atmosfery i okeana – Atmospheric and Oceanic Optics*. 2007. V. 20. No. 12. Pp. 1137–1141.
5. Batoroev A.S. Difraktsiya Frenelya na sektornom otverstii [Fresnel diffraction at sectoral orifice]. *Nelineinyi mir – Nonlinear world*. 2012. No. 10. Pp. 692–695.
6. Gradshtein I. S., Ryzhik I. N. *Tablitsy integralov, summ, ryadov i proizvedenii* [Tables of integrals, sums, series and products]. Moscow: Physical and mathematical literature publ., 1962. 1100 p.
7. Agrest M. M., Maksimov M. Z. *Teoriya nepolnykh tsilindricheskikh funktsii i ikh prilozheniya* [The theory of incomplete cylindrical functions and their applications]. Moscow: Atomizdat, 1965. 351 p.
8. Agrest M. M., Bekauri I. N., Maksimov M. Z. et al. *Tablitsy nepolnykh tsilindricheskikh funktsii* [Tables of incomplete cylindrical functions]. Moscow: Calculative Center of USSR Academy of Science, 1966. 321 p.
9. Batoroev A. S. Oslablenie otrazhennykh polei s pomoshch'yu sektornykh ekranov [Weakening of reflected fields using sector screens]. *Vestnik Buryatskogo gosudarstvennogo universiteta – Bulletin of Buryat State University*, 2013. No. 3. Pp. 107–111.

УДК 666.19

ИССЛЕДОВАНИЕ НАНОСТРУКТУРНЫХ ФРАГМЕНТОВ ПРОДУКТОВ ПЛАВЛЕНИЯ КВАРЦЕВОГО ПЕСКА, ПОЛУЧЕННОГО В АГРЕГАТАХ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ПЛАЗМЫ*

* Работа частично поддержана стипендией Президента РФ СП-211.2015.1

© **Волокитин Геннадий Георгиевич**, доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой прикладной механики и материаловедения Томского государственного архитектурно-строительного университета

Россия, 634003, г. Томск, Соляная пл., 2, e-mail: vgg-tomsk@mail.ru

© **Скрипникова Нелли Карповна**, доктор технических наук, профессор кафедры прикладной механики и материаловедения Томского государственного архитектурно-строительного университета

Россия, 634003, г. Томск, Соляная пл., 2

© **Волокитин Олег Геннадиевич**, кандидат технических наук, доцент кафедры прикладной механики и материаловедения Томского государственного архитектурно-строительного университета

Россия, 634003, г. Томск, Соляная пл., 2, e-mail: volokitin_oleg@mail.ru

© **Шеховцов Валентин Валерьевич**, студент Томского государственного архитектурно-строительного университета

Россия, 634003, г. Томск, Соляная пл., 2, e-mail: shehovcov2010@yandex.ru

Определены микроструктурные характеристики продукта плавления кварцевого песка, полученного в агрегатах низкотемпературной плазмы.

Ключевые слова: низкотемпературная плазма, кварцевый песок, кварцевое стекло, микроструктуры.

THE STUDY OF NANOSTRUCTURED FRAGMENTS OF QUARTZ SAND MELTING PRODUCTS OBTAINED IN THE UNITS OF LOW TEMPERATURE PLASMA

Volokitin Gennady G., Doctor Technical Sciences, Professor, Tomsk State University of Architecture and Building, Head Department of Applied Mechanics and Materials

2, Solyanaya, sq., Tomsk, 634003, Russia

Skripnikova Nelly K., Doctor Technical Sciences, Professor, Tomsk State University of Architecture and Building, Department of Applied Mechanics and Materials

2, Solyanaya, sq., Tomsk, 634003, Russia

Volokitin Oleg G., candidate of technical sciences, associate Professor, Tomsk State University of Architecture and Building, Department of Applied Mechanics and Materials

2, Solyanaya, sq., Tomsk, 634003, Russia

Shekhovtsov Valentin V., student, Tomsk State University of Architecture and Building

2, Solyanaya, sq., Tomsk, 634003, Russia

Microstructural characteristics of the melting quartz sand product obtained in the low temperature plasma units were defined.

Keywords: low-temperature plasma, quartz sand, quartz glass, microstructure.

В настоящее время интенсивно проводятся исследования процессов получения высокотемпературных силикатных расплавов из сырья с различным содержанием SiO_2 (40–60 %) с использованием энергии низкотемпературной плазмы [1–4]. Установлено, что получение расплавов сопряжено с трудностями, связанными с высокой температурой плавления материалов и высокой вязкостью получаемых из них. Для решения этих проблем предлагается использовать энергию низкотемпературной плазмы, которая позволяет, за счет резкого повышения температуры, расплавлять высококремнеземистое сырье, имеющее температуру плавления около 1700°C [4–5].

В качестве сырья для получения высококремнеземистого расплава использовались отсеvy кварцевого песка Туганского месторождения (Томская область). Высокая дисперсность используемого сырьевого материала создает дополнительные трудности при его плавлении. Под действием ударной волны потока плазмы частицы дисперсностью менее 100 мкм удаляются из зоны плавления, что негативно влияет на коэффициент полезного действия установки. Химический состав дисперсной фракции песка Туганского месторождения представлен в табл.

Таблица

Химический состав кварцевого песка

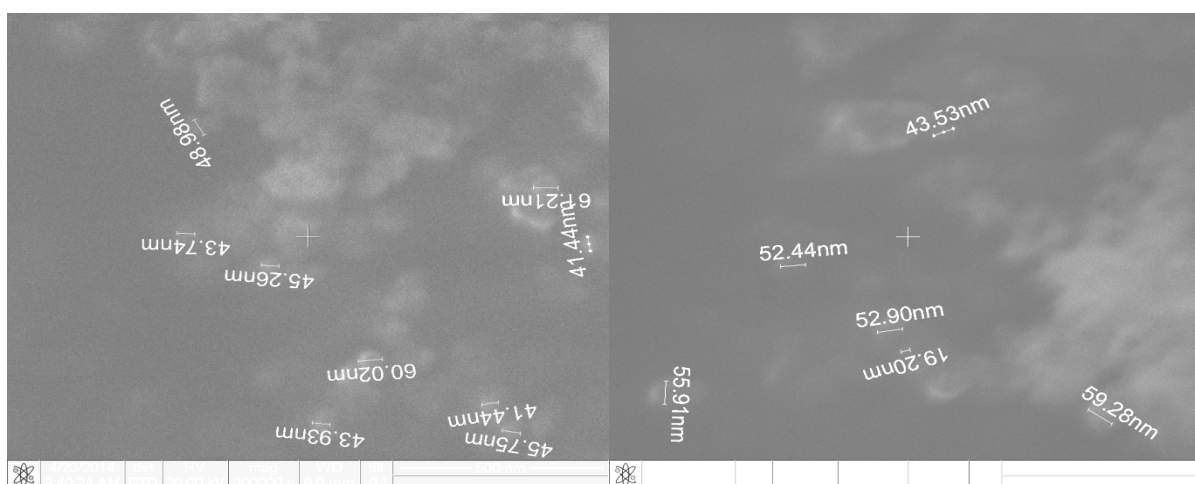
Сырьевые материалы	Содержание оксидов, мас. %					
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	п.п.п.
Песок Туганского месторождения	98,15	0,67	0,12	0,07	0,05	0,94

Анализ фазового состава исследуемых сырьевых материалов показал, что исследуемый песок является высококремнеземистым продуктом с достаточно низким содержанием примесей. Высокое значение модуля кислотности исследуемого кварцевого песка Туганского месторождения ($M_k=823,5$) значительно выше модуля кислотности силикатного сырья, ранее используемого для получения высокотемпературных расплавов. Высокий модуль кислотности положительно влияет на химическую и термическую стойкость готовых изделий. С уменьшением модуля кислотности возрастает склонность к кристаллизации – долговечность уменьшается [4]. Содержание оксида кремния Туганского песка составляет 98,15 мас. %, отсеvy песка являются высококремнеземистым продуктом с достаточно низким содержанием примесей. Средний размер зерна 80 мкм.

Эксперименты по получению силикатного расплава проводили на электроплазменной установке [5] со шнековой системой подачи сырьевого материала, исключаящей выдув плазменным потоком мелкодисперсных частиц из зоны плавления.

Высокое содержание SiO₂ предопределяет использование кварцевого песка в качестве сырьевого материала при получении силикатных расплавов с использованием энергии низкотемпературной плазмы. Исходный сырьевой материал представлен мелкодисперсной фракцией (80–120 мкм). Продукт плавления представляет собой стекловидный полупрозрачный материал с разводами углерода.

Определение микроструктурных характеристик продукта плавления кварцевого песка проводились на сканирующем электронном микроскопе JSM-7500F (JEOL, Япония) с энергодисперсионным микроанализатором EDXS (рис.).



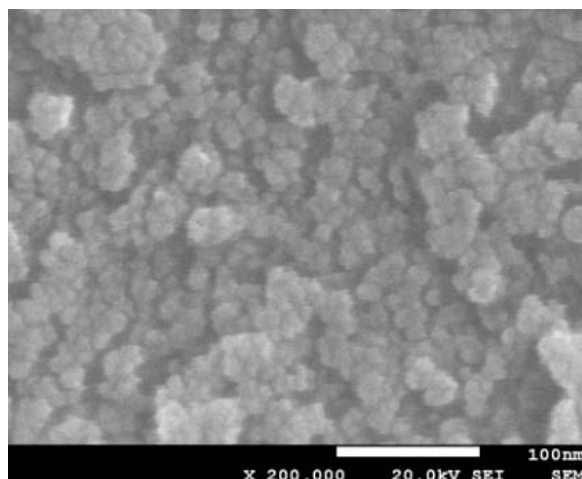


Рис. Электронно-микроскопический снимок поверхности продукта плавления кварцевого песка

Установлено, что полученный продукт плавления кварцевого песка Туганского месторождения имеет неоднородное микрогетерогенное строение, включающее как остаточный кварц, так и аморфные области. В стекловидной массе равномерно распределены элементы различной формы, частично спаянные между собой. Размеры областей находятся в пределах от 19 до 60 нм.

В общем можно сказать, что полученный с помощью энергии низкотемпературной плазмы продукт плавления кварцевого песка Туганского месторождения характеризуется структурной неоднородностью.

Литература

1. Volokitin O. G., Shekhovcov V. V., Maslov E. A. Plasma treatment technology for silicate melt used in mineral fiber production // *Advanced materials research*. – 2014. – Vol. 880. – P. 233–236.
2. Получение силикатных расплавов с высоким силикатным модулем из кварц-полевошпатсодержащего сырья по плазменной технологии / О. Г. Волокитин [и др.] // *Изв. вузов. Химия и химическая технология*. – 2014. – Т. 57, № 1. – С. 73–77.
3. Получение высокотемпературных силикатных расплавов в плазменных установках / О. Г. Волокитин [и др.] // *Техника и технология силикатов*. – 2013. – № 4. – С. 24–27.
4. Минеральное волокно, полученное в агрегатах низкотемпературной плазмы из продуктов сжигания каменного угля и горючих сланцев / О. Г. Волокитин [и др.] // *Строительные материалы*. – 2013. – № 11. – С. 44–47.
5. Пат. 2503628 Российская Федерация. Плазменная установка для получения тугоплавкого силикатного расплава / О. Г. Волокитин, Е. В. Тимонов, Г. Г. Волокитин, А. А. Никифоров, В. К. Чибирков.

References

1. Volokitin O. G., Shekhovcov V. V., Maslov E. A. Plasma treatment technology for silicate melt used in mineral fiber production. *Advanced materials research*. 2014. V. 880. Pp. 233–236.
2. Volokitin O. G., Vereshchagin V. I., Volokitin G. G., Skripnikova N. K., Shekhovtsov V. V. Poluchenie silikatnykh rasplavov s vysokim silikatnym modulem iz kvarts-polevoshpatsoderzhashchego syr'ya po plazmennoi tekhnologii [Obtaining of silicate melts with high silicate modulus from raw materials containing quartz-feldspar according plasma technology]. *Izvestiya vuzov. Khimiya i khimicheskaya tekhnologiya – High school news. Chemistry and chemical technology*. 2014. V. 57. No. 1. Pp. 73–77.
3. Volokitin O. G., Vereshchagin V. I., Volokitin G. G., Skripnikova N. K. Poluchenie vysokotemperaturnykh silikatnykh rasplavov v plazmennyykh ustanovkakh [Obtaining of high temperature silicate melts in plasma installations]. *Tekhnika i tekhnologiya silikatov – Technique and technology of silicates*. 2013. No. 4. Pp. 24–27.
4. Volokitin O. G., Skripnikova N. K., Volokitin G. G. et al. Mineral'noe volokno, poluchennoe v agregatakh nizkotemperaturnoi plazmy iz produktov szhiganiya kamennogo uglya i goryuchikh slantsev [Mineral fiber produced in low temperature plasma units from combustion products of coal and shale]. *Stroitel'nye materialy – Building Materials*. 2013. No. 11. Pp. 44–47.
5. Volokitin O. G., Timonov E. V., Volokitin G. G., Nikiforov A. A., Chibirkov V. K. *Plazmennaya ustanovka dlya polucheniya tugoplavkogo silikatnogo raspplava* [Plasma apparatus for producing refractory silicate melt]. Pat. Rus. Fed. No. 2503628.

УДК 532.133

ДИНАМИЧЕСКАЯ ВЯЗКОСТЬ БИНАРНЫХ РАСТВОРОВ*

* Работа частично поддержана грантом РФФИ (проект № 15-02-08204-а).

© **Бадмаев Бадма Банзаракцаевич**, доктор технических наук, заведующий лабораторией физики молекулярных структур Института физического материаловедения СО РАН

Россия, 670047, г. Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6, e-mail: lmf@ipms.bscnet.ru

© **Макарова Дагзама Николаевна**, научный сотрудник Института физического материаловедения СО РАН

Россия, 670047, г. Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6, e-mail: dagzama@mail.ru

© **Дембелова Туяна Сергеевна**, доктор технических наук, ведущий научный сотрудник Института физического материаловедения СО РАН

Россия, 670047, г. Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6, e-mail: tu_dembel@mail.ru

© **Гулгенов Чингис Жаргалович**, кандидат технических наук, научный сотрудник Института физического материаловедения СО РАН

Россия, 670047, г. Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6, e-mail: chingisbarga@gmail.com

Электрокинетические преобразователи находят широкую область применения в качестве чувствительных элементов в измерительной технике. Представлены результаты измерения динамической вязкости бинарных растворов пропиленкарбоната в ацетонитриле и этилацетата в абсолютном спирте в зависимости от температуры и концентрации. Полученные данные позволят подобрать рабочие жидкости с оптимальными параметрами для электрокинетических преобразователей.

Ключевые слова: вязкость, плотность, бинарные растворы, электрокинетические преобразователи, измерительная техника, плотность объемного раствора.

DYNAMIC VISCOSITY OF BINARY SOLUTIONS

Badmaev Badma B., Doctor of Technical Sciences, Institute of Physical Materials Science of the SB RAS
6, Sakhyanovoy, Ulan-Ude, 670047, Russia

Makarova Dagzama N., research, Institute of Physical Materials Science of the SB RAS
6, Sakhyanovoy, Ulan-Ude, 670047, Russia

Dembelova Tuyana S., Doctor of Technical Sciences, Institute of Physical Materials Science of the SB RAS
6, Sakhyanovoy, Ulan-Ude, 670047, Russia

Gulgenov Chingis Zh., candidate of Technical Sciences, research, Institute of Physical Materials Science of SB RAS

6, Sakhyanovoy, Ulan-Ude, 670047, Russia

Electrokinetic converters are widely used as sensitive elements in measuring techniques. The results of measuring dynamic viscosity of the binary solutions of propylene carbonate in acetonitrile and ethyl acetate in absolute alcohol depending on the temperature and concentration were presented. The data obtained will allow selecting fluids with the optimal settings for electrokinetic converters.

Keywords: viscosity, density, binary solutions, electrokinetic converters, measuring equipment, bulk density of solution.

В современном приборостроении для создания чувствительной измерительной техники разного назначения широко используются электрокинетические преобразователи (ЭКП). Принцип действия ЭКП заключается в преобразовании энергии движения жидкости в электрическую и обратно – электрической энергии в движение жидкости [1–2]. В качестве электрокинетических преобразователей используются различные типы рабочих жидкостей. К ним относятся вода, спирты, ацетонитрил, пропиленкарбонат и др. Для получения тех или иных физических свойств жидкости, например, требуемой вязкости или диэлектрической проницаемости, применяют бинарные растворы или композиционную жидкость, состоящую из нескольких компонентов [3–4]. В связи с тем, что электрокинетические явления протекают в капиллярных системах, необходимо знание вязкости и плотности рабочих жидкостей и их растворов в зависимости от температуры и процентного содержания.

В работе измерена вискозиметрическая вязкость бинарных растворов пропиленкарбоната в ацетонитриле и этилацетата в абсолютном спирте в зависимости от температуры.

Таблица

Температурная зависимость плотности объемного раствора пропиленкарбоната в ацетонитриле

t, °C	c, %								
	10	20	30	40	50	60	70	80	90
0	0,849	0,896	0,942	0,984	1,024	1,062	1,1	1,142	1,182
10	0,841	0,888	0,935	0,976	1,017	1,052	1,089	1,131	1,170
20	0,830	0,878	0,928	0,968	1,009	1,043	1,078	1,119	1,158
30	0,822	0,872	0,920	0,959	1,000	1,034	1,071	1,109	1,149
40	0,814	0,864	0,912	0,951	0,992	1,026	1,062	1,1	1,140
50	0,805	0,866	0,905	0,944	0,983	1,017	1,053	1,09	1,129

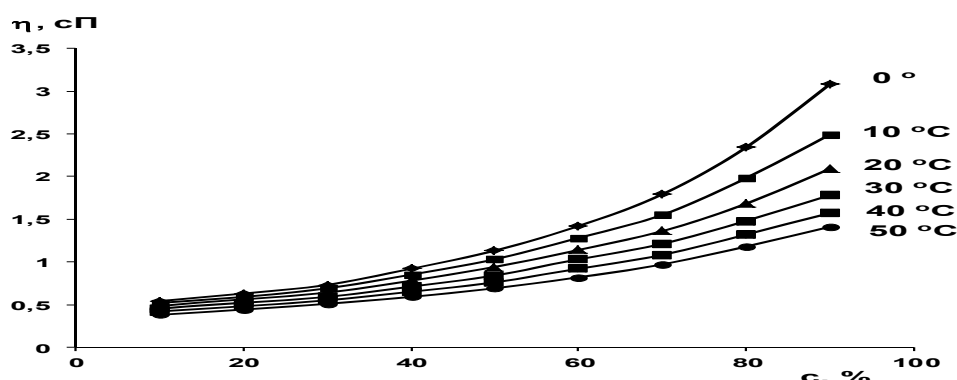


Рис. 1. Зависимость вязкости раствора пропиленкарбоната в ацетонитриле от процентного содержания при разных температурах

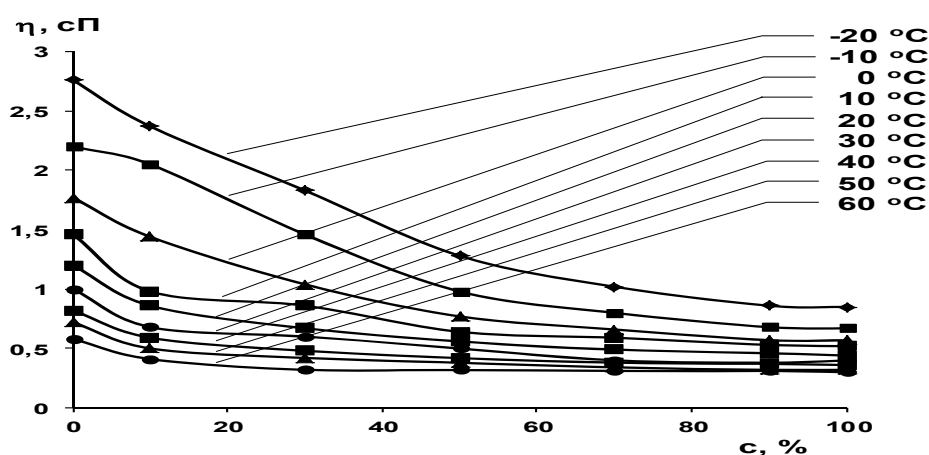


Рис. 2. Зависимость вязкости раствора этилацетата в абсолютном спирте от процентного содержания при разных температурах

Для измерения вязкости растворов при положительных температурах нами собрана установка: стеклянный вискозиметр помещается в цилиндрический сосуд, который находится внутри ультра-термостата. Термостатирующая жидкость поступает по трубке внутрь цилиндрического сосуда. В данном случае производится более надежное термостатирование – отсутствует разность температур в термостате и в камере вискозиметра при любых температурах.

Вязкость измеряется по времени истечения жидкости или раствора через капилляр вискозиметра по известной формуле: $\eta = K\rho t$, где K – постоянная прибора, t – время истечения, а ρ – плотность жидкости при данной температуре. Следовательно, для измерения вязкости необходимо знать постоянную прибора при разных температурах и температурную зависимость плотности жидкости.

Постоянная прибора определялась по известной температурной зависимости вязкости эталонной жидкости:

$$K = \frac{\eta_A}{\rho_A \cdot t_A},$$

где η_A – вязкость эталонной жидкости при данной температуре, ρ_A – его плотность, t_A – время истечения определенного объема жидкости через капилляр вискозиметра.

Вязкость исследуемой жидкости при данной температуре вычислялась по формуле

$$\eta = \frac{\eta_A}{\rho_A \cdot t_A} \cdot \rho \cdot t,$$

где ρ – плотность исследуемой жидкости при данной температуре.

Результаты температурных измерений представлены ниже в виде графиков и таблицы. В таблице приведены результаты измерения плотности объемного раствора пропиленкарбоната в ацетонитриле. На рис. 1 и 2 показаны зависимости вязкости бинарных растворов пропиленкарбоната в ацетонитриле и раствора этилацетата в абсолютированном спирте от их объемной концентрации при разных температурах.

Полученные результаты измерения могут быть использованы как справочный материал для подбора эффективных рабочих жидкостей ЭКП.

Литература

1. Соленов В. И. Электрокинетические преобразователи механических воздействий // Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. – 2006. – № 2. – С. 112–122. Сер. Приборостроение.
2. Молекулярно-электронные преобразователи в современных измерительных приборах / А. С. Шабалина [и др.] // Успехи современной радиоэлектроники. – 2014. – № 9. – С. 34–46.
3. Патент SU 1040538. – БИ 07.09.83. 3(72). Преобразующий элемент электрокинетического преобразователя / Б. Б. Кузьменко, Б. В. Кудашкин, Н. В. Петькин.
4. Патент SU 1042092. 15.09.83. – БИ. 9 34(72). Рабочая жидкость электрокинетического преобразователя механических величин / Б. Б. Кузьменко, Б. В. Кудашкин, Б. И. Ильин.

References

1. Solenov V. I. Elektrokineticheskie preobrazovateli mekhanicheskikh vozdeistvii [Electrokinetic converters of mechanical effects]. *Vestnik Moskovskogo gosudarstvennogo tekhnologicheskogo universiteta im. N.E. Baumana. Ser. Priborostroenie – Bulletin of N.E. Bauman Moscow State Technical University. Ser. Instrumentation*. 2006. No. 2. Pp. 112–122.
2. Shabalina A. S., Zaitsev D. L., Egorov E. V. et al. Molekulyarno-elektronnye preobrazovateli v sovremennykh izmeritel'nykh priborakh [Molecular electronic converters in modern measuring instruments]. *Uspekhi sovremennoi radioelektroniki – Telecommunications and Radio Engineering*. 2014. No. 9. Pp. 34–46.
3. Kuz'menko B. B., Kudashkin B. V., Pet'kin N. V. *Preobrazuyushchii element elektrokineticheskogo preobrazovatelya* [Converging element of electrokinetic transducer]. Pat. SU 1040538. Publ. 07.09.83, Bul. No. 33.
4. Kuz'menko B. B., Kudashkin B. V., Il'in B. I. *Rabochaya zhidkost' elektrokineticheskogo preobrazovatelya mekhanicheskikh velichin* [Working fluid in electrokinetic transducer of mechanical quantities]. Pat. SU 1042092. Publ. 15.09.83. Bul. No. 34.

УДК 621.387.143

**ЭКОНОМИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА ПЕРЕВОДА ТВЕРДОТОПЛИВНОГО
ОТОПИТЕЛЬНОГО КОТЛА НА СЖИГАНИЕ ГЕНЕРАТОРНОГО ГАЗА**

© **Буянтуев Сергей Лубсанович**, доктор технических наук, профессор Восточно-Сибирского государственного университета технологий и управления

Россия, 670013, г. Улан-Удэ, ул. Ключевская, 40В, e-mail: buyantuevsl@mail.ru

© **Шишулькин Станислав Юрьевич**, кандидат технических наук Бурятского государственного университета

Россия, 670000, г. Улан-Удэ, ул. Смолина, 24а, e-mail: vojn-spec@yandex.ru.

© **Старинский Иван Васильевич**, кандидат технических наук Восточно-Сибирского государственного университета технологий и управления

Россия, 670013, г. Улан-Удэ, ул. Ключевская, 40В.

© **Кондратенко Анатолий Сергеевич**, кандидат технических наук Бурятского государственного университета

Россия, 670000, г. Улан-Удэ, ул. Смолина, 24а

© **Хмелев Андрей Борисович**, аспирант Восточно-Сибирского государственного университета технологий и управления

Россия, 670013, г. Улан-Удэ, ул. Ключевская, 40В.

© **Базарсадаев Элбек Цыбенжапович**, аспирант Бурятского государственного университета

Россия, 670000, г. Улан-Удэ, ул. Смолина, 24а.

Повышение и поддержание на определенном уровне коэффициента полезного действия отопительных котлов являются основной задачей всех теплогенерирующих предприятий. В связи с чем проведены расчеты, показывающие эффективность внедрения генераторного газа, выработанного из угля. Все расчеты проведены на основании практических результатов экспериментов по газификации углей, проведенных на модульных одноступенчатой и двухступенчатой установках.

Ключевые слова: отопительный котел, газификатор, генераторный газ, уголь, синтез-газ, коэффициент полезного действия, экономический эффект.

ECONOMIC ASSESSMENT OF THE SOLID BOILER CONVERSION TO PRODUCER GAS

Buyantuev Sergey L., Doctor of Technical Sciences, Professor, East Siberian State University of Technology and Management

40B, Kluchevskaya, Ulan-Ude, 670013, Russia

Shishulkin Stanislav Yu., candidate of technical sciences, Buryat State University

40B, Kluchevskaya, Ulan-Ude, 670013, Russia

Starinskiy Ivan V., candidate of technical sciences, of the East Siberian State University of Technology and Management

40B, Kluchevskaya, Ulan-Ude, 670013, Russia

Kondratenko Anatoly S., candidate of technical sciences, Buryat State University

24a, Smolina, Ulan-Ude, 670000, Russia

Khmelev Andrei B., postgraduate, East Siberian State University of Technology and Management

40B, Kluchevskaya, Ulan-Ude, 670013, Russia

Bazarsadaev Elbek Ts., postgraduate, Buryat State University

24a, Smolina, Ulan-Ude, 670000, Russia

Improving and maintaining a certain level of efficiency of boilers is the main objective of all heat-generating enterprises. In this connection, efficiency of the implementation of the producer gas, obtained from coal was calculated. All calculations were performed on the basis of the practical results of experiments on coal gasification, conducted on a single-stage and two-stage modular units.

Keywords: boiler, gasifier, producer gas, coal, syngas, efficiency, economic effect.

Отопительные котлы малой и средней мощности в основном работают на угле. Сжигание угля в таких котлах происходит с коэффициентом полезного действия от 60 до 85 %, в то время как газовые котлы работают с коэффициентом полезного действия 90–98 %. При переводе угольных отопительных котлов на сжигание газообразного топлива можно повысить коэффициент полезного действия в среднем на 10–15 % [1; 2]. В качестве газового топлива обычно используют природный газ, но существуют и другие альтернативные горючие газовые смеси. Например, генераторный газ или синтез-газ, выработанный из угля, производство которого происходит в газогенераторах. Мы предлагаем использовать газификаторы [1–4], работающие как с использованием энергии низкотемпературной плазмы, так и в автотермическом режиме. Разработанные нами газификаторы предназначены для выработки генераторного газа из угля посредством его газификации и сжигания газа в топке газоплотного парового или водогрейного котла, работающего на угле, мазуте или природном газе. Из 1 т угля получают от 2000 до 3500 м³ генераторного газа калорийностью 1200–2000 ккал/м³ (в зависимости от угля), что эквивалентно 500–875 м³ природного газа калорийностью 8000 ккал. Сжигание генераторного газа соответствует экологическим нормам для природного газа и используется как полный его аналог. Газ выходит из аппарата с температурой около 350–500 °С и обеспечивает температуру в факеле до 1200 °С. При подогреве первичного и вторичного воздуха, используемого для сжигания газа, возможно дальнейшее повышение температуры факела.

С ухудшением качества добываемых углей, их забалластированностью на первое место выходят требования либо к повышению качества (обогащения) углей, либо к внедрению новых методов подготовки или переработки, которые учитывают важность технологии газификации углей. Нами проведен комплекс исследований по газификации углей в Республике Бурятия, Иркутской области и Забайкальском крае, а также в Монголии и Китае. Результаты некоторых из них представлены в табл. 1 и 2, рис. 1 и 2. Так, например, для Баганурского угля на основании результатов расчетов по программе «Терра» синтез-газ в среднем имеет калорийность 2025 ккал/м³, что вполне достаточно для его самостоятельного сжигания в топке котла.

Из анализа таблиц видно, что полученный генераторный газ состоит из оксида углерода и водорода. Так как в качестве окислительного агента применялся воздух, в качестве балласта мы видим диоксид углерода и азот (в таблице не показан). Для повышения теплотворной способности генераторного газа можно применять в качестве окислительного агента водяной пар. Это может быть реализовано в слоевых газификаторах [5].

Таблица 1

Состав генераторного газа, полученного из Баганурского угля расчетным методом в программе «Терра» при использовании в качестве окислительного агента воздуха

Содержание компонентов, об. %	Расход воздуха, кг/ч						
	30	45	60	75	90	105	120
H ₂	48,95	44,05	40,05	36,71	33,89	31,47	29,37
CO	34,98	34,91	34,85	34,8	34,76	34,72	34,69
N ₂	15,39	20,43	24,55	27,99	30,89	33,38	35,53
Q, ккал/м ³	2318,1	2189,6	2084,7	1997,0	1923,1	1859,5	1804,4

Таблица 2

Результаты экспериментов по получению генераторного газа в газификаторе «BSP-1»

Наименование угля	Результаты экспериментов				
	CO ₂ , %	O ₂ , %	CO, %	H ₂ , %	Q, ккал/м ³
Тугнуйский	1,8	1,5	35,5	43,3	2215,85
Баганурский	8,2	1,9	20,75	44,25	1767,4
Урейский	2,1	1,4	32,7	42,3	2112,0

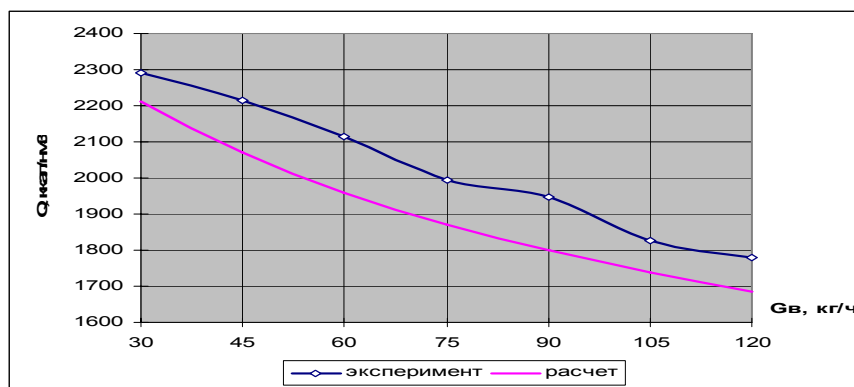


Рис. 1. Зависимость калорийности полученного синтез-газа от расхода воздуха при воздушной двухступенчатой плазменно-термической подготовке тугуйского угля

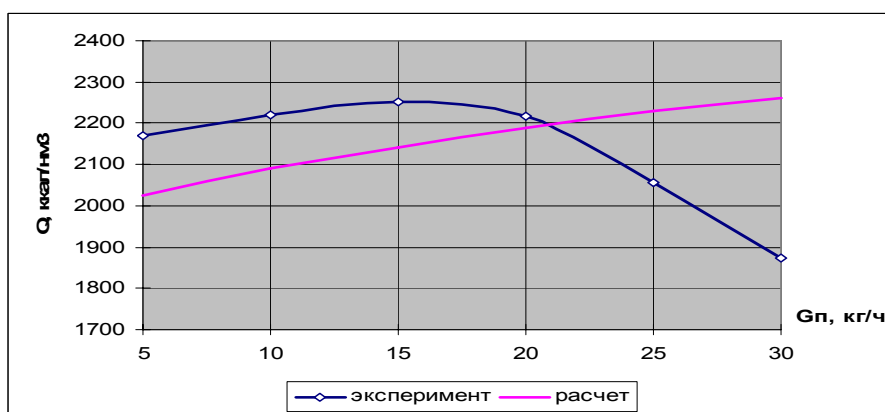


Рис. 2. Зависимость калорийности полученного синтез-газа от расхода пара при паровоздушной двухступенчатой плазменно-термической подготовке тугуйского угля

Для совместного сжигания в топке котла генераторного газа и термически подготовленного угля на основе системы плазменно-термической подготовки угля к сжиганию [3; 4] нами была разработана плазменная приставка к котлу (рис. 3). В данной приставке уголь разделяется на два потока: мелкую и крупные фракции. После разделения из соответствующих бункеров уголь подается на первую и вторую ступень соответственно. На первой ступени мелкая фракция газифицируется плазменным потоком со степенью конверсии углерода 80–95 %. Во второй ступени происходит обработка основного потока (кускового) топлива генераторным газом, полученным на первой ступени. Происходит это за счет его частичного сгорания на второй ступени. Из бункера подготовленного топлива генераторный газ откачивается и подается в топку. Ввод генераторного газа осуществляется под углом к потокам воздуха, вдуваемого в топку через сопла (7), создавая вихревые потоки, существенно увеличивающие время пребывания в топке котла пылевидных частиц угля.

В результате мы минуем первые стадии процесса горения топлива, а именно: прогрев, подсушку и начало выделения летучих. Таким образом, восстановительная зона уменьшается, температура горючей смеси увеличивается, снижаются потери с уходящими газами и химнедожогом, и, как следствие, мы наблюдаем повышение КПД котлоагрегата. Основным фактором, склоняющим чашу весов в сторону выбора того или иного решения, является экономический эффект. Ниже приведены результаты таких расчетов при замещении угля, мазута и природного газа генераторным газом.

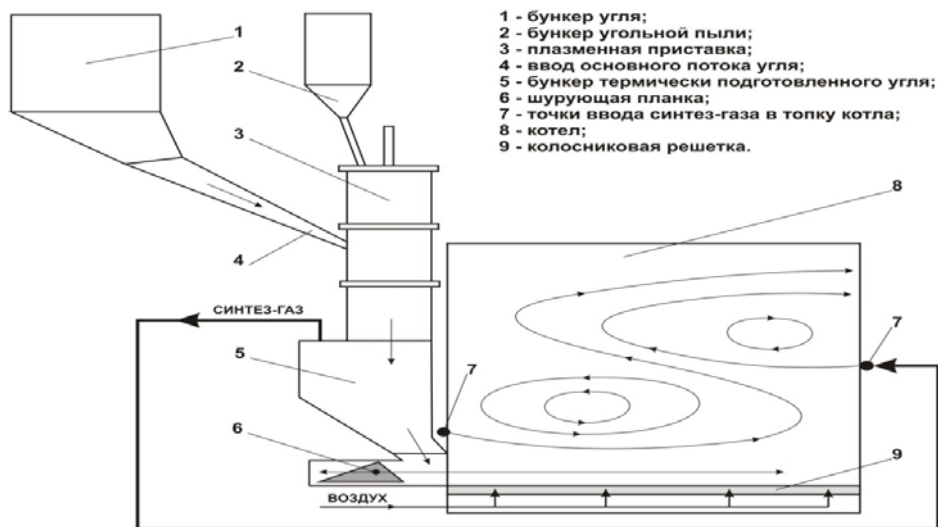


Рис. 3. Плазменная приставка

При переводе угольного котла малой мощности на сжигание генераторного газа были выбраны следующие исходные данные: цена угля – 1800 р/т (с НДС и доставкой ж/д транспортом); теплотворная способность угля – 5200 ккал/кг; коэффициент полезного действия котла при работе на угле – 60 %; коэффициент полезного действия котла при работе на газе – 90 %; производительность котла по теплу – 2 Гкал/ч; потребление угля – 0,667 т/ч; время работы котла – 5900 ч в год; среднечасовое потребление электроэнергии при работе комплекса – 15 кВт; стоимость 1 кВт·ч электрической энергии – 3,9 р (с НДС); персонал для обслуживания газификатора – 6 чел.; фонд заработной платы одного сотрудника – 20 000 р/мес.; производительность котла по теплу – 2 Гкал/ч.

В данном предложении оценки проведены из того условия, что в газификаторе будет использоваться уголь Тугнуйского месторождения. На предлагаемых углях гарантирован результат и длительная эксплуатация оборудования, что подтверждается множеством исследований данных углей на предмет газификации.

В результате проведенных расчетов затраты на производство тепловой энергии составили:

– для угля $Z_{\text{кот}} = 7788$ тыс. р/год, для генераторного газа $Z_{\text{газиф}} = 5519,401$ тыс. р/год.

Прибыль за счет эксплуатации газификатора составит:

$$\Delta Э = Z_{\text{кот}} - Z_{\text{газиф}} = 7788 - 5519,401 = 2268,599 \text{ тыс. р/год.}$$

Предлагаемые решения в зависимости от условий заказчика окупаются менее чем за три с половиной года.

Во втором варианте расчетов проведена оценка эффективности замещения мазута генераторным газом. Исходные данные: потребление мазута в год – 1180 т; теплотворная способность мазута – 9000 ккал/кг; цена мазута – 12000 р/т (с НДС); цена угля для выработки генераторного газа – 1800 р/т (с НДС и доставкой ж/д транспортом); расход угля на производство 1000 м³ генераторного газа – 473 кг; среднечасовое потребление электроэнергии газификатором – 15 кВт; стоимость 1 кВт электрической энергии – 3,9 р/кВт·ч (с НДС); персонал для обслуживания газификатора – 6 чел.; фонд заработной платы одного сотрудника – 20 000 р/мес.; время эксплуатации газификатора – 5900 ч в год.

Результаты расчета:

- затраты на приобретение мазута: $I_m = 14160$ тыс. р/год
- потребление угля: $G_y = 2513,015$ т/год
- расходы на приобретение угля: $I_y = 4523,426$ тыс. р/год
- потребление электроэнергии: $G_{\text{эл/эн}} = 88500$ кВт·ч/год
- затраты на электроэнергию: $I_{\text{эл/эн}} = 345,15$ тыс. р/год
- заработная плата обслуживающего персонала: $I_{\text{зп}} = 1440$ тыс. р/год

Прибыль за счет эксплуатации газификатора:

$$\Delta Э = I_m - (I_y + I_{\text{эл/эн}} + I_{\text{зп}}) = 7851,424 \text{ тыс. р/год}$$

Срок окупаемости во втором случае менее двух с половиной лет.

В третьем варианте расчета дано сравнение производства тепловой энергии на природном и генераторном газе, выработанном из угля.

Исходные данные: потребление природного газа 1753 тыс. м³; теплотворная способность природного газа – 8000 ккал/кг; цена природного газа – 7000 р. тыс. м³ (с НДС); цена угля для выработки генераторного газа – 1800 р/т (с НДС и доставкой ж/д транспортом); расход угля на производство 1000 м³ генераторного газа – 473 кг; среднечасовое потребление электроэнергии газификатором – 15 кВт; стоимость 1 кВт электрической энергии – 3,9 р/кВт·ч (с НДС); персонал для обслуживания газификатора – 6 чел.; фонд заработной платы одного сотрудника – 20 000 р/мес.; время эксплуатации газификатора – 8600 ч в год.

В газификаторе будет также использоваться уголь Тугнуйского месторождения.

Результаты расчета:

- затраты на приобретение природного газа: $I_{\text{пг}} = 12271$ тыс. р/год
- потребление угля: $G_{\text{у}} = 3318,5$ т/год
- расходы на приобретение угля: $I_{\text{у}} = 5973,308$ тыс. р/год
- потребление электроэнергии: $G_{\text{эл/эн}} = 129000$ кВт·ч/год
- затраты на электроэнергию: $I_{\text{эл/эн}} = 503,1$ тыс. р/год
- заработная плата обслуживающего персонала: $I_{\text{зп}} = 1440$ тыс. р/год

Экономический эффект за счет эксплуатации газификатора составит:

$$\Delta Э = I_{\text{пг}} - (I_{\text{у}} + I_{\text{эл/эн}} + I_{\text{зп}}) = 4354,592 \text{ тыс. р/год}$$

В результате проведенных расчетов видно, что внедрение генераторного газа имеет положительный экономический эффект и срок окупаемости составляет не более трех с половиной лет. Еще одним преимуществом перевода угольных котлов на сжигание генераторного газа является снижение токсичности дымовых газов и отсутствие твердых выбросов в атмосферу [1, 2].

Полученные результаты говорят о целесообразности предварительной газификации углей и последующего сжигания генераторного газа в отопительных котлах.

Литература

1. Буянтуев С. Л., Шишулькин С. Ю. Плазменно-термическая переработка и подготовка углей к сжиганию. – Улан-Удэ: Изд-во ВСГУТУ, 2013. – 176 с.
2. Плазменно-термическая переработка и подготовка углей к сжиганию в энергетике и жилищно-коммунальном хозяйстве / С. Л. Буянтуев, Г. Б. Зонхоев, С. Ю. Шишулькин, И. В. Старинский. – Улан-Удэ: Изд-во ВСГУТУ, 2014. – 164 с.
3. Патент РФ №2171431 от 27.07. 2001. Двухступенчатый способ термической подготовки пылевидного топлива и установка для его осуществления / С. Л. Буянтуев, Д. Б. Цыдыпов, А. Ц. Доржиев и др.
4. Патент РФ №2366861 от 10.09.2009. Двухступенчатый способ термической подготовки кускового топлива к сжиганию и установка для его осуществления / С. Л. Буянтуев, С. Ю. Шишулькин.
5. Буянтуев С. Л., Шишулькин С. Ю. Перспективы и проблемы использования газогенераторов угля для выработки тепловой энергии // Вестник ВСГУТУ. – 2014. – № 6. – С. 28–32.
6. Сактоев В. Е., Мантатов В. В. Цивилизационные основания и перспективы устойчивого развития Байкальского региона // Вестник ВСГУТУ. – 2010. – № 2. – С. 103–109.

References

1. Buyantuev S. L., Shishul'kin S. Yu. *Plazmenno-termicheskaya pererabotka i podgotovka uglei k szhiganiyu* [Plasma thermal processing and preparation of coal for combustion]. Ulan-Ude: East-Siberian State Technology and Management University publ., 2013. 176 p.
2. Buyantuev S. L., Zonkhoev G. B., Shishul'kin S. Yu., Starinskii I. V. *Plazmenno-termicheskaya pererabotka i podgotovka uglei k szhiganiyu v energetike i zhilishchno-kommunal'nom khozyaistve* [Plasma thermal processing and preparation of coal for combustion in power engineering and housing communal services]. Ulan-Ude: East-Siberian State Technology and Management University publ., 2014. 164 p.
3. Buyantuev S. L., Tsydyrov D. B., Dorzhiev A. Ts. et al. *Dvukhstupenchatyi sposob termicheskoi podgotovki pylevidnogo topliva i ustanovka dlya ego osushchestvleniya* [Two-stage process of pulverized fuel thermal preparation and installation for its realization]. Pat. Rus. Fed. No. 2171431. Publ. 27.07. 2001.
4. Buyantuev S. L., Shishul'kin S. Yu. *Dvukhstupenchatyi sposob termicheskoi podgotovki kuskovogo topliva k szhiganiyu i ustanovka dlya ego osushchestvleniya* [Two-stage process of lump fuel thermal preparation for combustion and installation for its implementation]. Pat. Rus. Fed. No. 2366861. Publ. 10.09.2009.
5. Buyantuev S. L., Shishul'kin S. Yu. *Perspektivy i problemy ispol'zovaniya gazogeneratorov uglia dlya vyrabotki teplovoi energii* [Prospects and problems of coal gasifiers using for heat energy production]. *Vestnik VSGUTU – Bulletin of East-Siberian State Technology and Management University*. 2014. No. 6. Pp. 28–32.
6. Saktov V. E., Mantatov V. V. *Tsivilizatsionnye osnovaniya i perspektivy ustoychivogo razvitiya Baikalskogo regiona* [Civilizational grounds and prospects for sustainable development of the Baikal region] *Vestnik VSGUTU – Bulletin of East-Siberian State Technology and Management University*. 2010. No. 2. Pp. 103–109.

СОДЕРЖАНИЕ

ХИМИЯ

<i>Павлова Э. Т., Цыренова Г. Д., Лазорьяк Б. И., Солодовников С. Ф.</i> Структура и свойства двойных серебряносодержащих молибдатов состава $Ag_2A_2(MoO_4)_3$ ($A = Mg, Mn, Cu$)	3
<i>Тушинова Ю. Л., Базаров Б. Г., Чимитова О. Д., Базарова Ж. Г.</i> Фазовые равновесия в системах $Rb_2WO_4-Ln_2(WO_4)_3-Zr(WO_4)_2$ ($Ln = La, Tb$)	8
<i>Самбуева С. Р., Кодесс Б. Н.</i> Рентгенодифракционное исследование боридов переходных металлов	12
<i>Цыретарова С. Ю.</i> Люминофоры на основе боросиликатных стекол, легированных ионами Tb^{3+}	18
<i>Кадырова Ю. М., Солодовников С. Ф., Солодовникова З. А., Басович О. М., Спиридонова Т. С., Хайкина Е. Г.</i> Новый двойной молибдат серебра-рубиния	21
<i>Шаулина Л. П., Ермакова Т. Г., Кузнецова Н. П., Прозорова Г. Ф., Андреева А. И.</i> Сорбционное концентрирование ионов серебра сетчатыми сополимерами 1-винил-1,2,4-триазола с дивинилсульфидом	26
<i>Левшенкова Л. Е., Левшенков А. И.</i> Синтез и свойства солей 5,5'-азотетразола с азотистыми основаниями	31
<i>Холхоев Б. Ч., Бурдуковский В. Ф., Субанатов А. К.</i> Кристалличность ароматических полиамидинов	36
<i>Мунхжаргал Д., Оюунсэсэг Дж., Уламбаяр Р.</i> Использование природного цеолита для удаления ионов аммония из водного раствора	40
<i>Будагаева В. Г., Устинова О. В., Бархутова Д. Д.</i> Элементный состав микробных матов гидротерм Байкальского региона	47
<i>Абидуева Е. Ю., Базаров С. М., Батоболотова Б. Б., Бурюхаев С. П.</i> Химия донных осадков и разнообразие микробного сообщества соленого озера Борзинское (Забайкалье)	51
<i>Дагурова О. П., Зайцева С. В., Гаранкина В. П.</i> Влияние сезонности на разнообразие микробного сообщества в прибрежной воде озера Байкал	53
<i>Дамбинова Е. Ц., Банзаракцаева Т. Г., Хахинов В. В.</i> Сравнительный анализ физико-химических параметров холодных источников Северного Прибайкалья	56
<i>Будагаева В. Г., Устинова О. В., Бархутова Д. Д., Намсараев Б. Б.</i> Гидрохимическая и микробиологическая характеристика гидротермы Кучигер	59
<i>Намсараев Б. Б., Дагурова О. П., Гаранкина В. П.</i> Влияние температуры на активность микробного сообщества озера Байкал	63
<i>Цыренова Д. Д., Басагаев С. Б., Намсараев З. Б.</i> Влияние содержания карбонатов и хлорида на рост и развитие культур цианобактерий из экстремальных местообитаний	67
<i>Ульзетуева И. Д., Хахинов В. В., Будаева В. С., Ванжиллов А. Ю.</i> Исследование минеральных источников кремнистого состава Баргузинской долины	70
<i>Мильхеев Е. Ю.</i> Элементный состав гуминовых кислот почв Селенгинского дельтового района	73

Ф И З И К А

<i>Бузунова М. Ю., Цыдыпов Ш. Б., Щербаченко Л. А., Безрукова Я. В., Карнаков В. А., Арская Л. И., Барышников Д. С.</i> Перенос электретенных зарядов в неравновесных мелкодисперсных системах под действием внутреннего поля	75
<i>Безрукова Я. В., Щербаченко Л. А., Цыдыпов Ш. Б., Бузунова М. Ю., Арская Л. А., Барышников Д. С.</i> Релаксационные процессы в гетерогенных мелкодисперсных системах	81
<i>Сандитов Б. Д., Дармаев М. В., Сандитов Д. С.</i> Замороженная вязкоупругая деформация стекол в модели делокализованных атомов	87
<i>Машанов А. А., Мантатов В. В., Мункуева С. Б., Сандитов Д. С.</i> Об уравнении Леонтьева для параметра Грюнрайзена твердых тел	92
<i>Дармаев М. В., Сыдыков Б. С., Сандитов Д. С.</i> Уравнение Немилова в модели делокализованных атомов	96
<i>Бадмаев С. С., Сангадиев С. Ш., Сандитов Д. С.</i> Температурно-временная зависимость молекулярной подвижности аморфных веществ в области стеклования	99
<i>Скурыдин Ю. Г., Насонов А. Д., Голубь П. Д.</i> Динамические механические свойства древесины некоторых хвойных пород	104
<i>Аграфонов Ю. В., Дамдинов Б. Б., Цыдыпов Ш. Б.</i> Поверхностные явления в жидкостях	108
<i>Романов Н. А., Номоев А. В., Калашиников С. В.</i> Установка для измерения электрооптических свойств жидких кристаллов	114
<i>Калашиников С. В., Номоев А. В., Романов Н. А., Татарникова Н. Н.</i> Некоторые замечания, касающиеся эффективности дифференциации наночастиц в поле центробежных сил	119
<i>Романов Н. А., Номоев А. В., Калашиников С. В.</i> Нанесение полимерно-дисперсных жидкокристаллических пленок в поле центробежных сил	126
<i>Симаков И. Г., Гулгенов Ч. Ж., Карпов Р. В.</i> Динамика температурного коэффициента времени задержки поверхностных акустических волн при взаимодействии с влажным воздухом	130
<i>Батороев А. С., Чимитцыденов Э. Р.</i> Расчет пространственно-частотных характеристик дифракционного поля от секторных отверстий	134
<i>Волокитин Г. Г., Скрипникова Н. К., Волокитин О. Г., Шеховцов В. В.</i> Исследование наноструктурных фрагментов продуктов плавления кварцевого песка полученного в агрегатах низкотемпературной плазмы	138
<i>Бадмаев Б. Б., Макарова Д. Н., Дембелова Т. С., Гулгенов Ч. Ж.</i> Динамическая вязкость бинарных растворов	141
<i>Буянтуев С. Л., Шишулькин С. Ю., Старинский И. В., Кондратенко А. С., Хмелев А. Б., Базарсадаев Э. Ц.</i> Экономическая оценка перевода твердотопливного отопительного котла на сжигание генераторного газа	144

CONTENTS

CHEMISTRY

<i>Pavlova E. T., Tsyrenova G. D., Lazoryak B. I., Solodovnikov S.F.</i> Structure and properties of double silver-containing molybdates $Ag_2A_2(MoO_4)_3$ ($A = Mg, Mn, Cu$)	3
<i>Tushinova Yu. L., Bazarov B. G., Chimitova O. D., Bazarova Zh. G.</i> Phase equilibria in $Rb_2WO_4-Ln_2(WO_4)_3-Zr(WO_4)_2$ ($Ln = La, Tb$) systems	8
<i>Sambueva S. R., Kodess B. N.</i> X-Ray diffraction study of borides of transition metals	12
<i>Tsyretarova S. Yu.</i> Phosphors based on borosilicate glasses doped with Tb^{3+}	18
<i>Kadyrova Yu. M., Solodovnikov S. F., Solodovnikova Z. A., Basovich O. M., Spiridonova T. S., Khaikina E. G.</i> New silver-rubidium double molybdate	21
<i>Shaulina L. P., Ermakova T. G., Kuznetsova N. P., Prozorova G. F., Andreeva A. I.</i> Sorption concentration of silver ions by cross-linked copolymers 1-vinyl-1,2,4-triazole with divinylsulfide.	26
<i>Levshenkova L. E., Levshenkov A. I.</i> Synthesis on investigation of 5,5'-azotetrazole salts	31
<i>Kholkhoev B. Ch., Burdukovskii V. F., Subanakov A. K.</i> Crystallinity of aromatic polyamidines	36
<i>Munkhjargal D., Oyuntsetseg J., Ulambayar R.</i> Use of natural zeolite for ammonium ion removal from aqueous solution	40
<i>Budagaeva V. G., Ustinova O. V., Barkhutova D. D.</i> The elemental composition of the microbial mats of the Baikal region hot springs	47
<i>Abidueva E. Yu., Bazarov S. M., Batobolotova B. B., Buryukhaev S. P.</i> Chemistry of sediments and diversity of microbial communities in the salt lake Borzinskoe (Transbaikalie)	51
<i>Dagurova O. P., Zaytseva S. V., Garankina V. P.</i> Seasonality impact on the diversity of the microbial community in the coastal waters of Lake Baikal	53
<i>Dambinova E. Ts., Banzaraktsaeva T. G., Khakhinov V. V.</i> Comparative analysis of the physical-chemical parameters in cold springs of the North Pribaikalye	56
<i>Budagaeva V. G., Ustinova O. V., Barkhutova D. D., Namsaraev B. B.</i> Hydrochemical and microbiological characteristics of Kuchiger hydrotherm	59
<i>Namsaraev B. B., Dagurova O. P., Garankina V. P.</i> Influence of temperature on the microbial communities activity of Lake Baikal.	63
<i>Tsyrenova D. D., Basagaev S. B., Namsaraev Z. B.</i> Influence of carbonates and chloride content on the growth and development of cyanobacteria cultures of extreme habitat	67
<i>Ulzetueva I. D., Khakhinov V. V., Budaeva V. S., Vanzhilov A. Yu.</i> Studies of the siliceous composition mineral springs of Barguzinskaya valley	70
<i>Milkheev E. Yu.</i> The elemental composition of humic acids from soils of the Selenga delta areas	73

PHYSYCS

<i>Buzunova M. Yu., Tsydypov Sh. B., Scherbachenko L. A., Bezrukova Ya. V., Karnakov V. A., Arskaya L. I., Baryshnikov D. S.</i> Transfer of electret charges in non-equilibrium fine systems under the influence of internal field	75
<i>Bezrukova Ya. V., Scherbachenko L. A., Tsydypov Sh. B., Buzunova M. Yu., Arskaya L. A., Baryshnikov D. S.</i> Relaxation processes in heterogeneous fine systems	81
<i>Sanditov B. D., Darmaev M. V., Sanditov D. S.</i> Frozen viscoelastic deformation of glasses in the model of delocalized atoms	87
<i>Mashanov A. A., Mantatov V. V., Mynkyeva S. B., Sanditov D. S.</i> On equations of Leontiev for Gruneisen parameters of solids	92
<i>Darmaev M. V., Sydykov B. S., Sanditov D. S.</i> Nemilov equation in the model of delocalized atoms.	96
<i>Badmaev S. S., Sangadiev S. Sh., Sanditov D. S.</i> Time-temperature dependence of molecular mobility of amorphous material in the glass transition range	99
<i>Skurydin Yu. G., Nasonov A. D., Golub P. D.</i> The dynamic mechanical properties of wood conifers	104
<i>Agrafonov Yu. V., Damdinov B. B., Tsydypov Sh. B.</i> Surface phenomena in liquids	108
<i>Romanov N. A., Nomoev A. V., Kalashnikov S. V.</i> Apparatus for measuring electro-optical properties of liquid crystals	114
<i>Kalashnikov S. V., Nomoev A. V., Romanov N. A., Tatarnikova N. N.</i> Some comment relating to the efficiency of nanoparticles differentiation in the field of centrifugal forces	119
<i>Romanov N. A., Nomoev A. V., Kalashnikov S. V.</i> The application of polymer-dispersed liquid crystal-matrix leads in the field of centrifugal force.	126
<i>Simakov I. G., Gulgenov Ch. Zh., Karpov R. V.</i> Dynamics of temperature coefficient delay of surface acoustic waves in interaction with humid air	130
<i>Batoroev A. S., Chimittsydenov E. R.</i> Calculation of spatial-frequency characteristics of the diffraction field of sector aperture	134
<i>Volokitin G. G., Skripnikova N. K., Volokitin O. G., Shekhovtsov V. V.</i> The study nanostructured fragments of quartz sand melting products obtained in units low temperature plasma	138
<i>Badmaev B. B., Makarova D. N., Dembelova T. S., Gulgenov Ch. Zh.</i> Dynamic viscosity of binary solutions	141
<i>Buyantuev S. L., Shishulkin S. Yu., Starinskiy I. V., Kondratenko A. S., Khmelev A. B., Bazar-sadaev E. Ts.</i> Economic assessment of burning generator gas in the solid boilers	144

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 2015 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. Атанов Николай Иванович – тел. 21-37-44

эл. адрес: vestnik_econom@bsu.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_biolog@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: gailia@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. Имixelова 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. Рецензенты должны являться признанными специалистами по тематике рецензируемых материалов и иметь в течение последних 3 лет публикации по тематике рецензируемой статьи.

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. Аннотация (авторское резюме) должна заключать от 100 до 250 слов. После аннотации дать ключевые слова (не менее семи слов) на русском и английском языках. Несоответствие между русскоязычным и англоязычным текстами не допускается. Выполнить транслитерацию русского текста литературы латиницей
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)	Краткие сообщения – до 3 с., статьи на соискание ученой степени кандидата наук – 8–12 с., на соискание ученой степени доктора наук – 10–16 с. Название статьи должно содержать не более 10 слов
Сведения об авторах	Указываются фамилия, имя, отчество (полностью), ученая степень, звание, должность и место работы, страна, 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. Все статьи проходят проверку в системе «Антиплагиат. ВУЗ».

• Решение о публикации статьи принимается редакционной коллегией выпуска «Вестника БГУ». Корректурa авторам не высылается, 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.

• Рисунки и графики должны иметь четкое изображение. Фотографии и рисунки в формате *.tif или *.jpg должны иметь разрешение не менее 300 dpi. Диаграммы, рисунки, графики должны прилагаться отдельными файлами, чтобы издательство имело возможность ввести в них правки. Математические формулы в текстах должны быть выполнены в MathType. Если работа содержит примеры на старославянском языке или языках народов, то отправить соответствующие символы.

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.

Факс (301-2)-21-05-88

Оплата производится при получении счета от бухгалтерии БГУ.