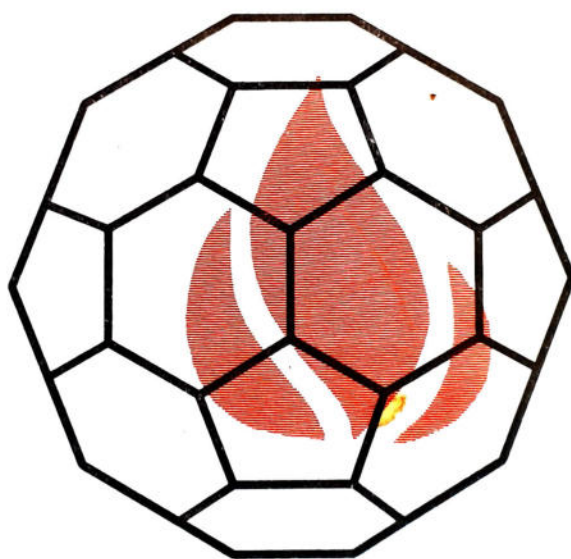


РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
УРАЛЬСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ
УДМУРТСКИЙ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР

ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА И МЕЗОСКОПИЯ



Том 2, № 2

Ижевск – 2000

Главный редактор: академик. РАН А.М. ЛИПАНОВ.

Члены редакционной коллегии:

проф. РАН В.П. Бегишев (Пермь)

чл.-корр. РАН А.А. Берлин (Москва),

акад. А.Л. Бучаченко (Москва),

проф. В.А. Журавлёв (Ижевск),

д.ф.-м.н. Ю.Ф. Кисаров (Ижевск),

проф. В.И. Кодолов (зам. гл. ред.-Ижевск),

проф. А.В. Косточко (Казань),

проф. В.И. Корнев (Ижевск),

проф. А.А.Малыгин (С.-Петербург),

чл.-корр. РАН В.И. Нефёдов (Москва),

доц. С.С.Савинский (отв. секретарь-Ижевск)

проф. В.А.Трапезников (Ижевск),

проф. И.Н. Шабанова (Ижевск),

проф. Н.А. Халтуринский (Москва),

чл.-корр. РАН А.И. Холькин (Москва),

акад. РАН О.Н. Чупахин (Екатеринбург),

проф. Ю.В. Фролов (Москва),

проф. С.А. Цыганов (Москва).

***Журнал издается Удмуртским научным центром
Уральского отделения Российской академии наук.***

Тематика журнала:

- 1. Процессы горения и взрыва.**
- 2. Математическое моделирование физико-химических процессов.**
- 3. Кластеры, кластерные системы и материалы.**
- 4. Межфазные слои и процессы взаимодействия в них.**
- 5. Квантово-химические расчёты.**
- 6. Нелинейные кинетические явления.**
- 7. Нанозлектронные приборы и устройства.**

ISBN 5-89238-043-2

© ИПМ УрО РАН

© Изд. Дом "Удм. ун-т"

СОДЕРЖАНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ РЕДАКТОРА	134
ПРОЦЕССЫ ГОРЕНИЯ И ВЗРЫВА	
Косточко А.В., Фомичева Л.К., Агниева Н.Ю. ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ И ГОРЕНИЯ НОВЫХ ЭНЕРГОЕМКИХ МАТЕРИАЛОВ В ВИДЕ БЛОЧНЫХ ИЗДЕЛИЙ	135
МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ	
Сафонцева Н.Ю., Никифоров И.Я. ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ БЛИЖАЙШЕЙ ТОНКОЙ СТРУКТУРЫ Fe-K-КРАЕВ ПОГЛОЩЕНИЯ В ФЕРРИТЕ $Mn_{0.8}Fe_{0.2}[Fe_{1.8}Mn_{0.2}]O_4$	144
Гайнутдинов Р.Ш. КРИТИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ ТЕПЛООВОГО ВЗРЫВА ПЛОСКОГО СЛОЯ ПРИ НЕСИММЕТРИЧНЫХ ГРАНИЧНЫХ УСЛОВИЯХ ТРЕТЬЕГО РОДА	152
КЛАСТЕРЫ, КЛАСТЕРНЫЕ СИСТЕМЫ И МАТЕРИАЛЫ	
Беленков Е.А., Байтингер Е.М., Пермьяков В.О. О СТРОЕНИИ УГЛЕРОДНОГО ДЕПОЗИТА, СОДЕРЖАЩЕГО НАНОТРУБКИ	155
Кодолов В.И., Николаева О.А., Кузнецов А.П., Шаяхметова Э.Ш., Макарова Л.Г., Волков А.Ю., Волкова Е.Г. ПОЛУЧЕНИЕ УГЛЕРОДМЕТАЛЛСОДЕРЖАЩИХ ТУБУЛЕНОВ ИЗ ПОЛИМЕРОВ, СОДЕРЖАЩИХ ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ГРУППЫ, В АКТИВНЫХ СРЕДАХ	162
МЕЖФАЗНЫЕ СЛОИ И ПРОЦЕССЫ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В НИХ	
Клюшников О.И., Стрекаловский В.Н., Вакарня С.В. ИЗУЧЕНИЕ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ ВИСМУТА И ЭРБИЯ МЕТОДОМ РЕНТГЕНОЭЛЕКТРОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ	171
Клюшников О.И., Сальников В.В., Богданович Н.М. ИЗУЧЕНИЕ ЭЛЕКТРОННЫХ СПЕКТРОВ ПЕРОВСКИТОВ $La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$ и $La_{0.7}Ca_{0.3}Mn_{0.97}Cu_{0.03}O_3$	179
Баранова Н.В., Богданова С.А., Смола Е.Б., Косточко А.В. СВОБОДНАЯ ПОВЕРХНОСТНАЯ ЭНЕРГИЯ ПЛАСТИФИЦИРОВАННЫХ НИТРАТОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ	187
КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЕ РАСЧЁТЫ	
Santiago Melchor Ferrer POSSIBLE METAL-CATALYSED REACTION PATHWAY FROM BENZENE TO BIPIHENYL	195
Илясов В.В., Жданова Т.П., Никифоров И.Я., Илясов А.В. ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА И ПРИРОДА ХИМИЧЕСКОЙ СВЯЗИ В ПОЛИТИПАХ КАРБИДА КРЕМНИЯ: 2H, 3C SiC. СХОДСТВО И РАЗЛИЧИЕ	199

Khokhriakov N.V., Yakovlev G.I., Kodolov V.I. MODELLING OF HYDRATATION OF CALCIUM SULFATE HEMHYDRATE	205
Сафонцева Н.Ю., Никифоров И.Я., Лешева О.А. ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА И S K –СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ В ХРОМОВЫХ ХАЛЬКОГЕНИДНЫХ ШПИНЕЛЯХ $CdCr_2S_4$ И $CuCr_2S_4$	214
РЕФЕРАТЫ СТАТЕЙ	222
КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ ПО ДОКЛАДАМ 18 НАУЧНОЙ ШКОЛЫ-СЕМИНАРА «Рентгеновские и электронные спектры и химическая связь»	
Кочур А. Г. КАСКАДНЫЙ РАСПАД «ПУСТЫХ» АТОМОВ АРГОНА И КРИПТОНА	226
Курмаев Э.З. РЕНТГЕНОВСКИЕ ФЛУОРЕСЦЕНТНЫЕ СПЕКТРЫ НОВЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ	227
Галахов В. Р., Шамин С. Н., Курмаев Э. З. РЕНТГЕНОВСКАЯ ЭМИССИОННАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ ГРАНИЦ РАЗДЕЛА ТВЕРДЫХ ТЕЛ	228
Шабанова И.Н., Кормилец В.И., Терехова Н.С. ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА СИСТЕМ FE-X (X=C, Si, Ge, Sn, Al, P)	229
Лаврентьев А.А., Габрельян Б.В., Дубейко В.А., Никифоров И.Я. РАСЧЕТ ПОЛНЫХ ПЛОТНОСТЕЙ ЭЛЕКТРОННЫХ СОСТОЯНИЙ И ОЦЕНКА ПО НИМ ШИРИН ЗАПРЕЩЕННЫХ ПОЛОС В ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ $CuGa(SxSe_{1-x})_2$	229
Бабанов Ю.А., Каменский И.Ю., Ряжкин А.В., Повстугар В.И., Михайлова С. С. ИСПРАВЛЕНИЕ ФОТОЭЛЕКТРОННЫХ СПЕКТРОВ НА ШИРИНУ ВОЗБУЖДАЮЩЕЙ ЛИНИИ И АППАРАТУРНОЕ РАЗМЫТИЕ	230
Шулаков А. С. РЕНТГЕНОВСКАЯ ЭМИССИОННАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ С РАЗРЕШЕНИЕМ ПО ГЛУБИНЕ	231
Кузнецов М.В., Шалаева Е.В., Медведева Н.И., Ивановский А.Л. РЕНТГЕНОВСКАЯ ФОТОЭЛЕКТРОННАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ И ФОТОЭЛЕКТРОННАЯ ДИФРАКЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ РАЗДЕЛА ТИТАН-ГАЗ:	231
Shchukarev A.V. XPS IN WOOD CHEMISTRY	232
Козинкин А. В., Губин С. П. ИССЛЕДОВАНИЕ ХИМИЧЕСКОЙ СВЯЗИ НАНОЧАСТИЦ МЕТАЛЛОВ В РАЗЛИЧНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТРИЦАХ	233
Крайzman В.Л., Ведринский Р. В., Новакович А.А., Козаченко А. В., Мазниченко И.В., Эльяфи Ш. ОДНОЭЛЕКТРОННОЕ ОПИСАНИЕ XANES В K-PCP D-АТОМОВ В ПАРАМАГНИТНЫХ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ КРИСТАЛЛАХ	234
Ведринский Р.В., Кривицкий Е.В. ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ МНОГОЭЛЕКТРОННЫХ ЭФФЕКТОВ В ВАЛЕНТНОЙ ПОЛОСЕ НА ЭЛЕКТРОННУЮ СТРУКТУРУ И СПЕКТРЫ D АТОМОВ В ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ КРИСТАЛЛАХ	234
Козырев В.Э., Ведринский Р.В., Новакович А.А. КАК ОПРЕДЕЛИТЬ ТЕНЗОР ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОНИЦАЕМОСТИ ИЗ ЭКСПЕРИМЕНТОВ ПО ПРОХОЖДЕНИЮ ЧЕРЕЗ НИЗКОСИММЕТРИЧНЫЙ КРИСТАЛЛ РЕНТГЕНОВСКОГО ИЗЛУЧЕНИЯ В ОБЛАСТИ АНОМАЛЬНОЙ ДИСПЕРСИИ	235

Мазалов Л.Н. ФРАГМЕНТАРНОСТЬ В РЕНТГЕНОВСКИХ СПЕКТРАХ	235
Маратканова А.Н., Рац Ю.В., Сурнин Д.В., Деев А.Н. ИССЛЕДОВАНИЕ ЛОКАЛЬНОЙ АТОМНОЙ СТРУКТУРЫ УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИХ МАТЕРИАЛОВ МЕТОДОМ EELFS СПЕКТРОСКОПИИ	236
Гай Д.Е., Воронина Е.В. ОПРЕДЕЛЕНИЕ N - АТОМНЫХ КОРРЕЛЯЦИОННЫХ ФУНКЦИЙ ИЗ EXAFS - СПЕКТРОВ	237
Мазалов Л.Н., Эренбург С.Б., Бауск Н.В., Фомин Э.С., Жаркова Г. И., Игуменов И.К. ИЗУЧЕНИЕ XANES И EXAFS СПЕКТРОВ РАСТВОРОВ ХЕЛАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ	237
Гай Д.Е., Гребенников В.И., Сурнин Д.В., Рац Ю.В. ПРИБЛИЖЕНИЕ ПСЕВДОПОТЕНЦИАЛА ПРИ ОПИСАНИИ ПРОТЯЖЕННЫХ ТОНКИХ СТРУКТУР СПЕКТРОВ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ПОТЕРЬ ЭЛЕКТРОНОВ (EELFS)	238
Сивков В.Н., Виноградов А. С. РАСПРЕДЕЛЕНИЕ СИЛ ОСЦИЛЛЯТОРОВ В ОБЛАСТИ РЕЗОНАНСНОЙ СТРУКТУРЫ K - СПЕКТРА ПОГЛОЩЕНИЯ МОЛЕКУЛЯРНОГО АЗОТА	239
Валеев Р.Г., Деев А.Н., Бабанов Ю.А., Рац Ю.В. ЛОКАЛЬНАЯ АТОМНАЯ СТРУКТУРА НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО GAAS: EXAFS ИССЛЕДОВАНИЯ В СРАВНЕНИИ С МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИМ GAAS	240
Эренбург С.Б., Бауск Н.В., Якимов А.И., Ненашев А.В., Степина Н.П., Никифоров А.И., Мазалов Л.Н. МИКРОСКОПИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ Ge- КВАНТОВЫХ ТОЧЕК НА 81(001)	241
Эренбург С. Б., Бауск Н.В., Наумов Н.Г., Федоров В.Е., Мазалов Л.Н. ИЗМЕНЕНИЕ СТРУКТУРЫ СЛОЖНЫХ КЛАСТЕРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ПРИ ОТЖИГЕ В ВАКУУМЕ ..	242
Мигаль Ю.Ф., Ковалева В.С. ПРОБЛЕМА ПОСТРОЕНИЯ ВНУТРИАТОМНЫХ ПОТЕНЦИАЛОВ В НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ТВЕРДЫХ ТЕЛАХ ПО ДАННЫМ XANES ...	243
Фомин Э.С., Худорожко Г.Ф. ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА И ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ В НИЗКОРАЗМЕРНЫХ СОЕДИНЕНИЯХ MoS₄ И MoS₃	244
Деев А.Н., Валеев Р.Г., Бабанов Ю.А., Рац Ю.В., Крылов П.Н., Кобзиев В.М. EXAFS ИССЛЕДОВАНИЯ ЛОКАЛЬНОЙ АТОМНОЙ СТРУКТУРЫ КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО И РАЗУПОРЯДОЧЕННОГО ГЕРМАНИЯ	245
Ефремова Н.Н., Лобачевская Н.И., Финкельштейн Л.Д. ИССЛЕДОВАНИЕ ВАЛЕНТНОСТИ ЦЕРИЯ В МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СОЕДИНЕНИЯХ СО СТРУКТУРОЙ ГРАНАТА	245
Галахов А. В., Галахов В. Р., Анисимов В. И., Курмаев Э. З., Леонюк Л. И., Нойманн М. ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА CuGeO₃:ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРОННЫХ КОРРЕЛЯЦИЙ	246
Овечкина Н. А., Галахов В. Р., Курмаев Э. З., Лобачевская Н. И., Деметер М., Нойманн М. РЕНТГЕНОВСКИЕ ЭМИССИОННЫЕ СПЕКТРЫ И ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА R_{1-x}A_xMnO_{3-δ} (R=LA, A=BA, SR)	247
Галахов В. Р., Овечкина Н. А., Деметер М., Курмаев Э. З., Нойманн М. ЭЛЕКТРОННАЯ КОНФИГУРАЦИЯ ДОПИРОВАННЫХ МАНГАНИТОВ: Mn 3s-СПЕКТРЫ	248

ПРЕДИСЛОВИЕ РЕДАКТОРА

Редколлегия журнала "Химическая физика и мезоскопия" выражает признательность руководителям 18-й школы-семинара "Рентгеновские и электронные спектры и химическая связь", представившим тезисы докладов школы для опубликования в нашем журнале, а также авторам статей, приславшим свои работы. Для участников 18-й школы-семинара, чьи работы не попали в данный номер из-за ограниченного объема, сообщаем, что тезисы их докладов в виде кратких сообщений будут опубликованы в 3 томе журнала.

По многочисленным просьбам авторов редколлегия приняла решение о введении новых разделов журнала (т. 3, номера 1 и 2), в которых будут публиковаться методические работы по тематике журнала и дискуссионные статьи.

Данный номер посвящен работам исследователей из Ижевска, Екатеринбурга, Челябинска, а также из городов-участников 18-й школы, проходившей в 2000 г. в г. Воронеже.

Редколлегия поздравляет своего коллегу, члена редколлегии, ректора Удмуртского государственного университета, д.ф.-м.н., профессора ЖУРАВЛЕВА Виталия Анатольевича с юбилеем и желает юбиляру творческого долголетия.

Редколлегия журнала отмечает, что без финансовой поддержки Центра "Интеграция" осуществление этого выпуска было бы едва ли возможным.

ПРОЦЕССЫ ГОРЕНИЯ И ВЗРЫВА

УДК 662.311:531.57

ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ И ГОРЕНИЯ НОВЫХ ЭНЕРГОЕМКИХ МАТЕРИАЛОВ В ВИДЕ БЛОЧНЫХ ИЗДЕЛИЙ

А.В.КОСТОЧКО, Л.К.ФОМИЧЕВА, Н.Ю.АГНИЕВА

Казанский государственный технологический университет, Казань, Россия

АННОТАЦИЯ. Изучены блочные пороховые заряды, содержащие термопластичные и жесткоцепные компоненты в составе связующего. Исследовано влияние рецептурно-технологических и структурных особенностей на закономерности горения различных типов блочных зарядов. Установлены взаимосвязи структуры и характеристик горения. Определены пути снижения температурной зависимости скорости горения. Рассмотрены практические аспекты использования энергоемких блочных изделий для различных отраслей народного хозяйства.

ВВЕДЕНИЕ

Совершенствование пороховых зарядов связано с улучшением их баллистических характеристик и, прежде всего, с повышением начальной скорости полета снаряда (V_n).

Экспериментальными и теоретическими исследованиями показано, что для реального увеличения V_n необходимо одновременное увеличение “силы” пороха, прогрессивности горения заряда и плотности заряжания. В рамках конструкций существующих артиллерийских зарядов обычно решались отдельные задачи, комплексное решение этих проблемных вопросов было затруднительным.

Увеличение “силы” пороха достигалось, главным образом, рецептурными построениями за счет повышения температуры горения до 3500-4000°C и этот способ достаточно хорошо изучен.

Увеличение прогрессивности горения порохов достигается такими путями как флегматизация, создание многоканальных и многослойных порохов и т.д., однако прирост начальной скорости при этом оказывается ограниченным ($\Delta V_n \approx 3-5\%$).

При увеличении плотности заряжания возникла проблема нестабильности работы зарядов, связанная, в первую очередь, с неодновременностью их воспламенения.

В последние десятилетия исследователи от рецептурных построений порохов перешли к новым конструкциям зарядов в виде моноблоков конвективного горения. При использовании зарядов такого типа возможно одновременное решение поставленных выше задач, направленных на увеличение V_n .

1. КРАТКИЕ СВЕДЕНИЯ О БЛОЧНЫХ ЗАРЯДАХ КОНВЕКТИВНОГО ГОРЕНИЯ

Лабораторно-теоретические исследования, начатые в 80-е годы в ИХФ АН СССР, связанные с горением высокоплотных зарядов блочного типа обнаружили высокую прогрессивность горения этих зарядов, которая обеспечивалась замедленным конвективным воспламенением заряда в целом и прогрессивным горением отдельных пороховых элементов, имеющий флегматизирующий слой. В процессе распространения пламени происходило диспергирование заряда с распадом на исходные элементы, которые воспламенялись с задержкой, а затем сгорали прогрессивно в широкой зоне догорания. Высокие прогрессивность горения и плотность зарядов обеспечивали при неизменном максимальном давлении выстрела увеличение массы пороха и, следовательно концентрацию энергии в единице объема зарядной камеры, которая для стрелковых и малокалиберных систем может составлять 20-40% в сравнении с традиционными зерненными зарядами насыпной плотности. Рассмотренный подход к организации процесса горения высокоплотных зарядов дает возможность повышать начальную скорость метания за счет получения при выстреле кривой давления платообразной формы, когда в течение определенного времени максимальное давление поддерживается практически постоянным / 1 /.

Существенным недостатком такого типа блочных зарядов, является низкая стабильность (воспроизводимость) баллистических характеристик выстрела, что может быть связано с неполным сгоранием заряда. Малая прочность блока как целого приводит вероятно, к непрерывному распаду гранул, вследствие механических разрушений.

Другим перспективным вариантом является использование пористых моноблоков конвективного горения, в которых частицы наполнителя (мелкие пороховые элементы, гранулы или частицы окислителя) располагаются в среде связующего, содержащего термопластичный компонент. / 2-5 /. Присутствие последнего обеспечивает достаточно хорошую технологичность прессуемой массы, и, следовательно создает возможность изготовления зарядов проходным прессованием, обеспечивающим, как известно, большую однородность топливной массы, однообразие свойств по длине заряда и как следствие, улучшение воспроизводимости баллистических характеристик заряда.

2. ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ БЛОЧНЫХ ЭНЕРГОЕМКИХ ЗАРЯДОВ

Разрабатываемые композиции являются гетерогенными системами, представляющими собой смесь технологически совместимых компонентов горюче-связующего материала (ГСМ) и частиц наполнителя, взаимодействующих на уровне макроструктур по адгезионному механизму.

В настоящей работе исследовались высоконаполненные пороховые композиции на основе двух типов ГСМ. В первом случае для изготовления блочного порохового заряда (БПЗ) использовали смеси нитратов целлюлозы (НЦ) и промышленных термопластов на основе поливинилацеталей, обладающих высокой адгезионной способностью. В качестве наполнителя в БПЗ использовались мелкие марки порохов. Другой тип связующего был выбран с целью достижения высокого уровня термостойкости, разрабатываемых термостойких блочных пороховых зарядов (ТБПЗ). Многочисленными исследованиями термического разложения составов в динамических и изотермических режимах нагревания показано, что наибольшей термостойкостью обладают составы на основе дивинилстирольных каучуков /2/. Для придания заряду необходимой жесткости в состав связующего могут вводиться жесткоцепные полимеры, например, полистирол. В качестве наполнителя в ТБПЗ применяли термостойкие окислители.

В структурно-морфологическом отношении разрабатываемые заряды отличаются физической и химической неоднородностью, поэтому изучение структурных особенностей, оказывающих существенное влияние на закономерности горения является важной задачей, особенно при создании физической и математической моделей процесса горения.

Исследования образцов БПЗ с различными видами наполнителя с помощью электронного микроскопа показали, что наиболее равномерное распределение ГСМ вокруг наполнителя обеспечивается при использовании сферических элементов. Более сложное распределение ГСМ наблюдается в образцах на основе зерненных порохов: отмечаются деформационные изменения зерен и более рыхлая структура межэлементного пространства. Хорошо прослеживается влияние технологических режимов прессования: проходного и глухого, холодного (при нормальной температуре) и горячего (при температуре порядка 80°C). При проходном прессовании заметна ориентация элементов по течению массы; при горячем прессовании наблюдается растекание термопластичного горюче-связующего и более обозначенными становятся жгуты НЦ. Исследовались также образцы БПЗ после гашения в условиях манометрической бомбы с вышибной мембраной при давлениях порядка 20-50 МПа и при атмосферном давлении. Поверхности образцов, погашенных при низких давлениях – без прогаров; при более высоких давлениях наблюдаются прогары, причем, с увеличением, например, размеров частиц наполнителя

наблюдаются крупные прогары, что очевидно связано с размером пор. С помощью метода ртутной порометрии определяли характер пористости образцов, ее величину и распределение пор в образцах БПЗ, изготовленных по различным режимам прессования: методом глухого холодного прессования (обр.1), глухого горячего прессования с растворителем (обр.2) и методом глухого горячего прессования без растворителя (обр.3).

В таблице приведены интегральные характеристики пористой структуры исследуемых образцов: удельный объем открытых пор (W_0), удельная поверхность открытых пор (A), медиальный радиус по объему (M_{DV}), медиальный радиус пор по поверхности (M_{DA}), средний радиус пор (R_{cp}).

Достаточно полную информацию о характере пористой структуры исследуемых образцов БПЗ дают дифференциальные кривые распределения объема пор по радиусам (рис. 1). Проведенные исследования показали что все образцы содержат поры, размеры которых колеблются в диапазонах от десятков ангстрем до сотен тысяч. Обнаруженные поры можно классифицировать на три группы: микропоры (средний диаметр – десятки ангстрем), мезопоры (средний диаметр – десятки и сотни ангстрем), макропоры (средний диаметр – тысячи и десятки тысяч ангстрем). По-видимому микропоры – это поры в горюче-связующем, а именно в НЦ, мезопоры образуются в образцах при удалении растворителя, а макропоры представляют собой несплошности разнообразной формы, пустоты между наполнителем (пороховыми элементами, в данном случае сферическими) и ГСМ, образовавшиеся при формовании образцов БПЗ. В образцах, изготовленных методом горячего прессования, уменьшается количество макропор, а в образцах, изготовленных методом горячего прессования без растворителя, практически отсутствуют мезопоры, что является свидетельством связи количества мезопор с технологическим параметром удаления растворителя в процессе изготовления образцов БПЗ.

Таблица. Интегральные характеристики пористой структуры образцов БПЗ

Образцы	W_0	ρ_k	A	M_{DV}	M_{DA}	R_{cp}
	см ³ /г	г/см ³	м ² /г	$\overset{\circ}{A}$	$\overset{\circ}{A}$	$\overset{\circ}{A}$
1	0,2252	1,1450	16,4449	7130	51	274
2	0,1149	1,3059	10,3217	3463	48	223
3	0,0798	1,4008	11,9983	1641	46	133

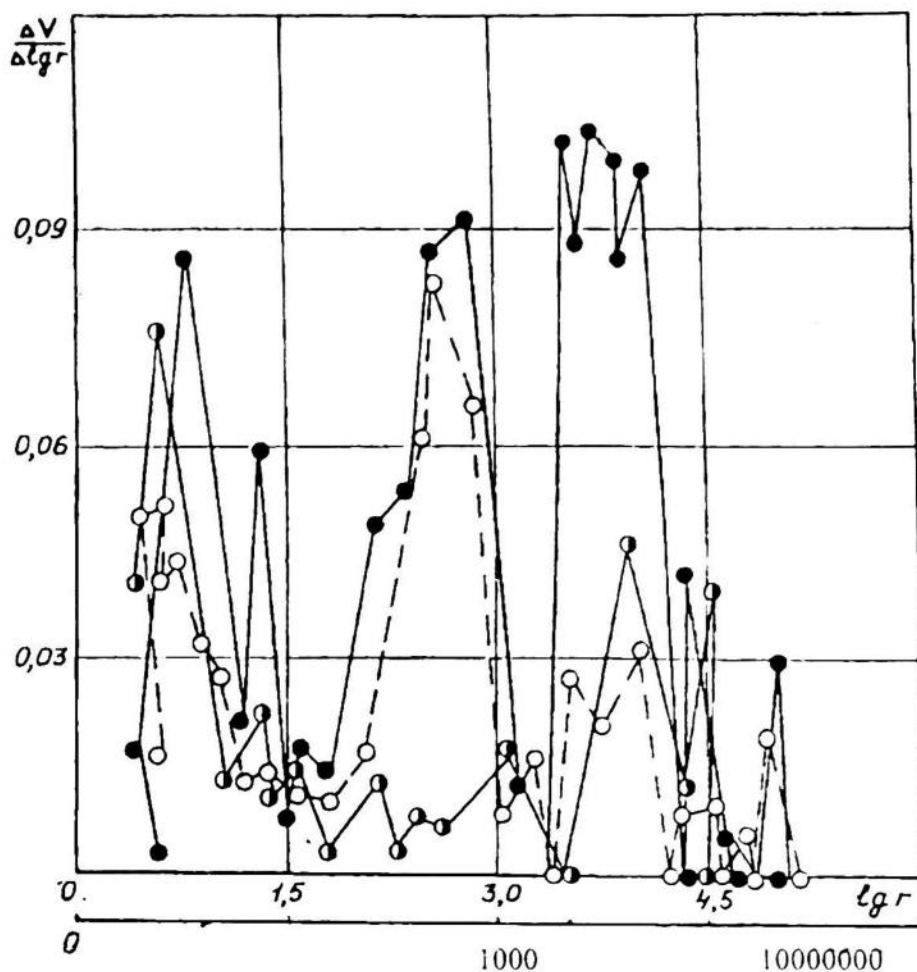





Рис.1. Дифференциальные кривые распределения объема пор по радиусам для образцов блочного порохового заряда, изготовленных по различным режимам прессования

-  — глухое холодное
-  — глухое горячее с растворителем
-  — глухое горячее без растворителя

В образцах БПЗ, изготовленных методом холодного прессования, преобладают в основном макропоры. Поры этих размеров отчетливо наблюдаются и при рассмотрении образцов БПЗ на оптическом микроскопе, наличие именно этих пор приводит к образованию прогаров в образцах БПЗ.

Интересная картина наблюдалась при изучении погашенных при давлении 20-50 МПа поверхностей термостойких блочных зарядов на основе перхлората аммония и перхлората калия. Рассмотрение их под микроскопом показало, что для всех исследуемых составов, характерным является гетерогенное выгорание компонентов. Для композиций на основе ПХА заметно выгорание контактного слоя у поверхности частиц окислителя, причем наблюдается различный характер прогорания образцов в зависимости от

содержания компонентов в ГСМ: для образцов с большим содержанием дивинилстирольного каучука характерна округлость неровностей поверхности горения, связующее как-бы "подтекает" под кристаллы перхлората аммония, удерживая их на горячей поверхности; для образцов с большим содержанием полистирола эти неровности имеют острые очертания.

На погашенных поверхностях образцов на основе ПХК по всей поверхности отчетливо просматриваются пузырьки плавящегося хлорида калия. в этом случае разница в структуре поверхности образцов отличающихся содержанием компонентов в ГСМ не проявляется. Развитость поверхности горения последнего значительно меньше в сравнении с образцами на основе перхлората аммония.

Полученные результаты по изучению структуры и пористости оказались полезными при регулировании газопритока разрабатываемых зарядов.

3. ВЛИЯНИЕ РЕЦЕПТУРНО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ФАКТОРОВ НА ЗАКОНОМЕРНОСТИ ГОРЕНИЯ

Процесс горения исследуемых блочных зарядов, представляющих собой гетерогенные системы различен также, как различен характер и величина их пористости и каждый тип заряда имеет свои структурные особенности. Горение БПЗ не подчиняется геометрическому закону, в связи с чем при изучении закономерностей их горения следует использовать основные положения физического закона горения, оперируя величиной интенсивности или быстроты газообразования. ТБПЗ по составу близки к составам смесевых топлив, для которых увеличение содержания окислителя возможно лишь до определенного предела, после чего система горит неустойчиво с переходом от послойного характера горения в конвективное. Для этих типов зарядов при устойчивом характере горения можно использовать геометрический закон горения и при изучении закономерностей горения уместно применение величины скорости горения.

Закономерности горения в лабораторных условиях изучали, по результатам испытаний в условиях манометрической бомбы. Для образцов, отличающихся природой и содержанием наполнителя, связующего, а также технологическими режимами изготовления проводили сравнительный анализ характеристик горения: зависимости интенсивности газообразования от сгоревшей части заряда (Γ, Ψ), скорости горения и ее зависимости от температуры.

Анализ зависимостей Γ, Ψ показал, что для всех образцов блочных зарядов, отличающихся содержанием наполнителя, соотношением компонентов в ГСМ, характерным является прогрессивный характер горения до значений $\Psi - 0,4 \div 0,6$.

Зависимость Γ , Ψ для образцов ТБПЗ, содержащих 90% перхлората аммония имеет явно выраженный максимум при $\Psi = 0,2$. Этот факт указывает на то, что горение исследуемых образцов происходит с вероятным прогоранием по порам в конвективном режиме.

Для образцов ТБПЗ установлено, что применение глухого или горячего проходного прессования вместо холодного проходного прессования может существенно уменьшить зависимость скорости горения от содержания наполнителя и объясняется это изменением величины и характера пористости. При проходном холодном прессовании в структуре образцов преобладает открытая (сквозная) пористость, а при глухом или горячем проходном – закрытая. При температуре горячего прессования (80°C) связующее ТБПЗ находится в вязкотекучем состоянии, и в макроструктуре образцов достигается лучшая упаковка частиц наполнителя. Значения пористости образцов, изготовленных горячим прессованием оказались примерно в 2 раза ниже, чем для образцов изготовленных холодным прессованием.

При изучении закономерностей горения обращает на себя внимание температурная зависимость скорости горения. Температурная чувствительность скорости горения оцениваемая, как правило, температурным коэффициентом скорости горения (β_T) может определяться различными факторами. Проведенными исследованиями показано, что низкий β_T можно получить за счет подбора компонентов ГСМ с определенным комплексом термомеханических характеристик и пористости [2].

Пористые пороха при быстро увеличивающемся в процессе горения давлении могут в большей или в меньшей степени уплотняться, что во многом определяется температурой текучести компонентов ГСМ. Физическая сущность этого эффекта заключается в том, что естественное приращение скорости газообразования при горении порохового состава с ростом температуры компенсируется соответствующим уменьшением суммарной поверхности горения за счет изменения исходной пористости в процессе динамического обжатия пор и затекания термопластичного связующего в поры непосредственно в процессе выстрела. Температурные коэффициенты скорости горения для ТБПЗ и быстроты газообразования для БПЗ определялись в различных интервалах температур $-50 \div 200^{\circ}\text{C}$ и $-50 \div 100^{\circ}\text{C}$, соответственно. В отличие от ПП для тех и других характерным является некоторое снижение роста β_T в области повышенных температур, (рис.2) что объясняется поведением термопластичного компонента. Значения β_T для разрабатываемых блочных зарядов оказались на порядок ниже по сравнению с β_T для ПП. Малая температурная зависимость скорости горения является бесспорным преимуществом новых зарядов, позволяющим обеспечивать требуемую скорость полета пули при неизменной массе заряда.

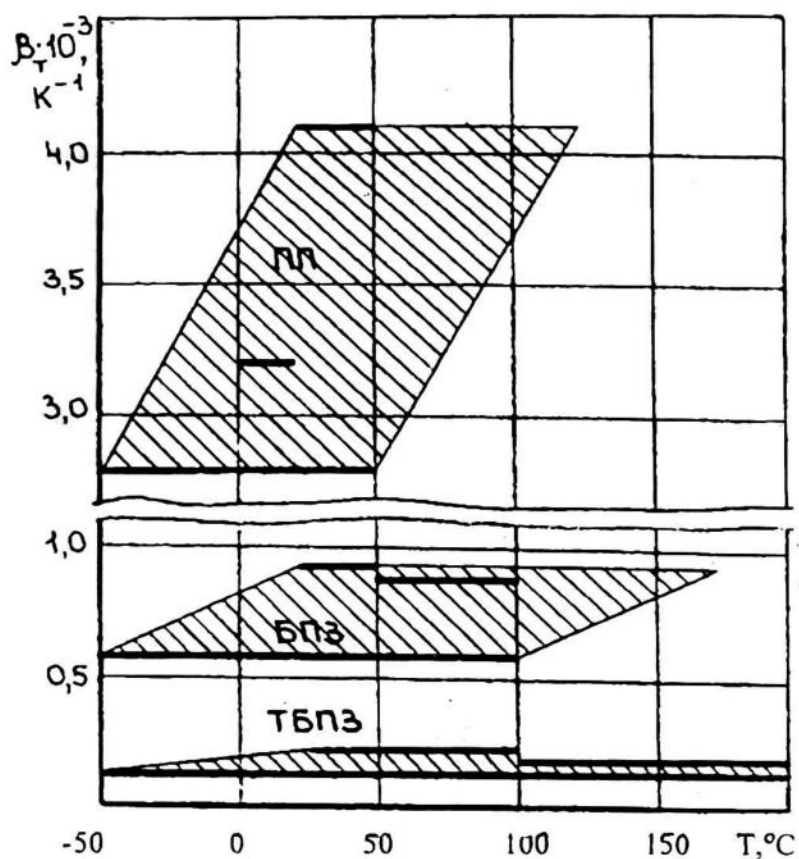


Рис.2. Влияние природы пороховых зарядов на температурную чувствительность скорости горения

4. ЭНЕРГОЕМКИЕ БЛОЧНЫЕ ИЗДЕЛИЯ В РЕШЕНИИ ПРОБЛЕМНЫХ ВОПРОСОВ КОНВЕРСИИ

Возможность применения огромного, накопленного десятилетиями опыта в области пороходелия, а также необходимость сохранения научно-технического потенциала в этой области в связи с конверсией оборонной промышленности, привели к разработкам блочных изделий для различных нужд народного хозяйства. Основанием для выбора рецептуры и технологии их изготовления явились данные, полученные при разработке и исследовании основных свойств, рассматриваемых выше, блочных пороховых зарядов. Использование полученных результатов, их умелое сочетание, позволили создать блочные изделия для нефтяных скважинных систем, для импульсных установок порошкового пожаротушения, для спортивного и охотничьего оружия, а также топливные брикеты [6 - 8].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сулимов А.А.// В кн.: Краткий энциклопедический словарь "Энергетические конденсированные системы". М.: Янус-К, 1999. С.232.
2. Косточко А.В.// В кн.: Специальные полимеры и композиции. Казань, 1999. С.197-216.
3. Патент № 3485901 США Способ получения зарядов, состоящих из капсулированных гранул нитроцеллюлозы.
4. Патент № 3576926 США. Высокопрочных пороховых зарядов без оболочки методом сольватации.
5. Патент № 1244231 Англии. Получение пороховых зарядов без оболочек.
6. Заявка №2000116200 от 19.06.00. Россия. Состав для термостойкого блочного заряда и способ его изготовления./ Косточко А.В., Фомичева Л.К., Агниева Н.Ю. и др./
7. Патент № 2091429 Россия. Состав для топливного брикета и способ его изготовления. /Косточко А.В., Фомичева Л.К., Васильев В.Ф. и др./, 1997.
8. Патент РФ № 2091446. Россия. Топливный брикет /Косточко А.В., Фомичева Л.К., Рыбаков С.Г. и др./, 1997.

SUMMARY. Unit powder charges containing thermoplastic and rigid chained components included as binder component are studied. Influence of formula-technological factors and structural features of different unit charge types on burning laws is investigated. Interconnected structures and burning characteristics are set up. Ways of decrease of time dependence on burning rate are determined. Practical aspects to use power – intensive unit articles in different branches of national economy are considered.

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

УДК 539.184

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ БЛИЖАЙШЕЙ ТОНКОЙ СТРУКТУРЫ Fe-K-КРАЕВ ПОГЛОЩЕНИЯ В ФЕРРИТЕ

$Mn_{0.8}Fe_{0.2}[Fe_{1.8}Mn_{0.2}]O_4$

Н.Ю. САФОНЦЕВА, И.Я. НИКИФОРОВ

Донской государственный технический университет, Ростов - на - Дону, Россия

АННОТАЦИЯ. С использованием программы FEFF8, произведен расчет теоретических K-спектров поглощения Fe в соединении $Mn_{0.8}Fe_{0.2}[Fe_{1.8}Mn_{0.2}]O_4$ со структурой шпинели как без учета, так и с учетом ориентации спинов переходных металлов Mn и Fe. Применялись различные схемы расчетов, в которых кристаллические потенциалы строились без использования самосогласования и при наличии последнего. Проведено сравнение полученных теоретических FeK-спектров поглощения с экспериментальными данными и показано их хорошее соответствие. Расчет электронной энергетической структуры $Mn_{0.8}Fe_{0.2}[Fe_{1.8}Mn_{0.2}]O_4$ показал, что формирование вершины валентной полосы связано с гибридизацией p-состояний кислорода и 3d-состояний ионов переходных металлов. Показано, что расположение ионов Mn и Fe в одних и тех же координационных сферах атома железа приводит к расщеплению 3d-состояний последнего и изменению формы кривых плотностей p-состояний ионов переходных элементов с различной ориентацией спина.

1. ВВЕДЕНИЕ

Последние три десятилетия окислы с химической формулой $MeFe_2O_4$, стали важными материалами электротехники, сочетающими магнитные свойства с высоким электросопротивлением. Основные физические свойства ферритов со структурой шпинели обусловлены валентностью металлических ионов и их расположением в тетраэдрической и октаэдрической подрешетках.

Поскольку положение K-края поглощения и его тонкая структура позволяют сделать определенные выводы о зарядности ионов, природе химической связи и ее влиянии на магнитные свойства веществ, то изучение основных особенностей теоретических FeK-краев и сравнение их с экспериментом представляет значительный интерес.

Настоящая работа посвящена исследованию влияния типов металлических ионов и их расположения в тетраэдрических и октаэдрических позициях шпинельной структуры на электронную энергетическую структуру (ЭЭС) и природу химической связи в моноферритах с использованием программы FEFF [1,2].

2. МЕТОДИКА РАСЧЕТА

В настоящей работе рентгеновские K-спектры поглощения железа, расчеты их околоразрывной структуры вплоть до 40 eV выше края поглощения (XANES), для которой характерно сильное рассеяние фотоэлектронов, производились с помощью новой программы FEFF8 [1,2]. Последняя основана на приближении многократного рассеяния высокого порядка, в котором рассчитывается сечение рентгеновского фотопоглощения. Все теоретические рентгеновские спектры получены *ab initio* в дипольном приближении без подгоночных параметров. Положение уровня Ферми E_0 определялось с точностью 0.001 eV. Однако, несмотря на отсутствие подгоночных параметров, схемы расчета Fe K-спектров поглощения могут быть различными. Поскольку главные особенности рентгеновских спектров поглощения обусловлены процессами упругого рассеяния фотоэлектронной волны в сложном потенциальном рельефе ближнего окружения поглощающего атома, построение кристаллических потенциалов является одной из важнейших задач расчета. При этом построение кристаллических muffin-tin (mt) потенциалов можно производить используя самосогласование, по значению энергии Ферми с точностью до 0.001 eV. Помимо этого, возможно использовать различные приближения при учете обменного взаимодействия в кристаллическом потенциале. При расчете рентгеновских краев поглощения в XANES-области также существуют различные схемы: 1) учитываются только двухсторонние пути рассеяния на атомах кластера определенных размеров; 2) принимаются во внимание некоторые многократные пути рассеяния; 3) используется полное многократное рассеяние; 4) учитывается различная ориентация спина у поглощающего атома железа, а также у всех магнитоактивных атомов, входящих в исследуемый кластер.

В качестве исследуемого соединения была выбрана марганцевая шпинель с химической формулой $Mn_{0.8}Fe_{0.2}[Fe_{1.8}Mn_{0.2}]O_4$, в которой восемь тетраэдрических пустот, приходящихся на элементарную ячейку шпинели, занимают не только катионы марганца, но и катионы железа в соотношении $Mn_{0.8}Fe_{0.2}$ в расчете на один тетраэдр. Соответственно, шестнадцать октаэдрических пустот элементарной ячейки занимают не только катионы железа, но и марганца в соотношении $Fe_{1.8}Mn_{0.2}$ в расчете на оба октаэдра. Параметр кубической элементарной ячейки шпинели, состоящей из 56 атомов, 32 из которых - это анионы кислорода, образующие ГЦК решетку [3,4], составляет 8.512 Å, а анионный параметр, определяющий положение атомов кислорода и учитывающий их смещения из идеальных позиций равен 0.385 [4,5].

При расчете FeK-спектров поглощения атомов Fe, в которых учитывались магнитные спиновые моменты, рассматривалось шесть типов атомов: поглощающий атом Fe со спином вверх или атом Fe со спином вниз, находящийся в центре кластера, а также по два атома Mn и Fe с антипараллельными ориентациями спина, расположенными в различных координационных сферах рассматриваемого кластера, состоящего из 27 атомов, а также атомы кислорода. При этом расположении учитывалось, что согласно теории Нееля [3], в ферритах со структурой шпинели существует отрицательное взаимодействие между ионами, находящимися в тетраэдрических и октаэдрических узлах. Это означает, что между магнитными моментами тетраэдрических ионов А и октаэдрических ионов В существует антипараллельная ориентация, а магнитные моменты атомов в узлах одного типа параллельны между собой, то есть например, если в А-узлы помещались атомы Mn со спином вверх и атомы Fe со спином вверх, то в В-узлы помещались атомы Mn со спином вниз и атомы Fe со спином вниз или наоборот. При этом также предполагалось, что взаимодействия AA и BB малы по сравнению со взаимодействием АВ [3,4].

3. РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис.1(а-г) представлены теоретические Fe K-края, полученные с использованием различных приближений, сравнение которых с экспериментальным Fe K-краем [5] позволяет оценить согласие теории и эксперимента.

За ноль энергий на рис.1 выбрано положение главного максимума поглощения (а). Данный выбор обусловлен тем, что положение Fe K-края, а именно его середины, как и любых переходных элементов, является неопределенным из-за наличия предкраевой области поглощения (ПКО), положение же главного максимума поглощения можно оценить достаточно точно. При всех расчетах теоретических Fe K-краев использовался кластер, содержащий 981 атом.

На рис.1а представлен Fe K-край, полученный при учете только двухсторонних путей рассеяния на атомах кластера указанного размера. При этом длина максимального пути рассеяния была равна 13.79Å , что составляет $1.618a$. В этом случае учитывается 41 путь рассеяния, амплитуды которых составляют не менее 4% от максимальной амплитуды из всех путей рассеяния.

На рис.1б показан теоретический Fe K-край, при построении которого, помимо 2-х сторонних путей рассеяния, учитывались также значимые 3-х и 4-х кратные пути рассеяния. При этом количество учитываемых путей рассеяния увеличилось до 91.

На рис.1с представлен теоретический Fe K-край, рассчитанный с использованием полного многократного рассеяния, учесть которое возможно только в новых версиях программы FEFF, начиная с FEFF8. Полное многократное рассеяние проводилось на кластере, содержащем 27 атомов (6 координационных сфер). Максимальная длина пути

рассеяния составила 3.75 Å. За пределами 27-атомного кластера, вплоть до 79 координационной сферы (кластер 981 атом) по-прежнему учитывались значимые пути 2-х –6-ти кратности, количество которых составило 250, а амплитудный фильтр соответствовал 4%.

Расчет кристаллического потенциала при построении теоретических Fe K-краев, представленных на рис.1(a-c), как и на рис.1(d-f), проводился с учетом обменного взаимодействия в приближении Хедина-Лунквиста. Однако, на рис.1(a-c) не производилось самосогласование кристаллического потенциала.

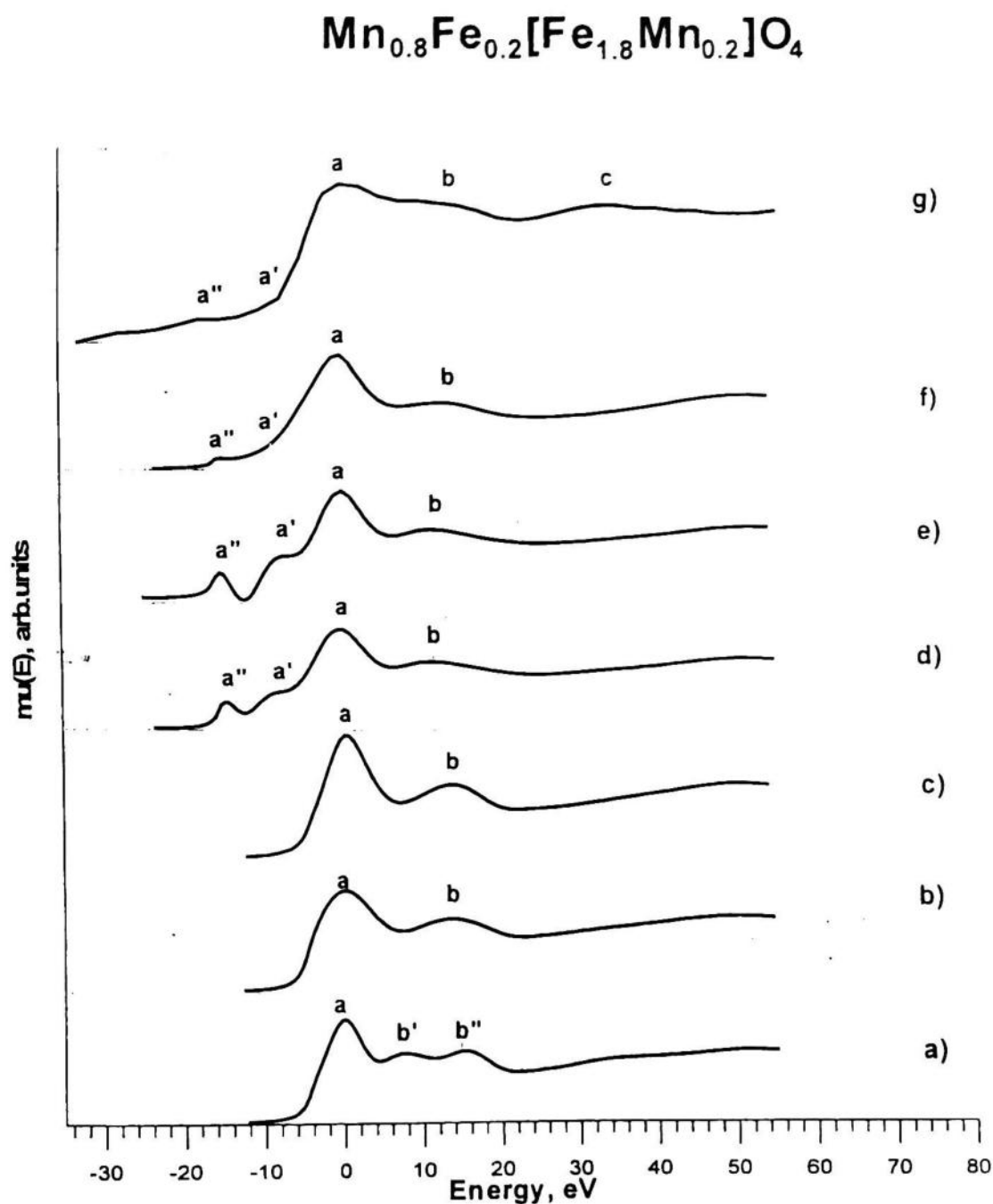


Рис.1. К-края поглощения железа, рассчитанные в различных приближениях

На рис.1d, как и на рис.1e,f произведено самосогласование кристаллического потенциала на кластере, содержащем 27 атомов. Здесь учтены также 139 путей рассеяния на полном 981-атомном кластере. Полное многократное рассеяние в этом случае не учитывалось.

На рис.1e представлен теоретический Fe K-край при построении которого на 27-атомном кластере производилось не только самосогласование кристаллического потенциала, но и учитывалось полное многократное рассеяние. При этом на оставшихся атомах 981-атомного кластера учитывались 2-х-6-ти кратные 379 путей рассеяния. Количество итераций при самосогласовании равно 19.

Выбор указанных размеров кластеров (27 и 981 атом) обусловлен возможностями программы FEFF8, где максимальный размер анализируемого кластера не должен превышать 1000 атомов, а размер кластера для процедуры самосогласования -30 атомов. Про этом в указанных пределах бралось некоторое число полных координационных сфер. Процедура полного многократного рассеяния возможна на кластере до 87 атомов, однако, в данном случае количество атомов, участвующих в полном многократном рассеянии также принималось равным 27. Это обстоятельство связано с тем, что сходимость метода была достигнута уже на 27 атомах, и Fe K-края, рассчитанные на 27-и на 83-х атомных кластерах оказались эквивалентными.

Поскольку марганцевые ферриты являются антиферромагнетиками, то представляет интерес расчет теоретического Fe K-края с учетом различной ориентации магнитных моментов. Для сравнения теоретических Fe K -краев поглощения с экспериментом необходимо учесть, что экспериментальные Fe K -края представляют собой усредненные спектры поглощения ионов железа с различной ориентацией спина [5]. По этой причине теоретический Fe K -край, приведенный на рис.1f, также представляет собой суперпозицию Fe K -краев различных типов ионов железа, усредненных с учетом нормировочного коэффициента для различных ориентаций спина поглощающего атома. При этом использовался самосогласованный кристаллический потенциал и учитывалось полное многократное рассеяние на кластере.

Анализ рис.1(a-f), где изображены теоретические Fe K-края, и сравнение их с экспериментальным Fe K-краем, представленным на рис.1g [5], показывает, что при XANES расчетах ферритов определяющим является самосогласование кристаллического потенциала, без которого не удалось получить основные особенности a' и a'' в предкраевой области поглощения, имеющиеся на экспериментальном Fe K-крае, характерные для переходных элементов и отражающие переходы 1s-электронов в незанятые 3d-состояния. Данное утверждение подтверждается настоящим расчетом, в котором рассчитаны локальные парциальные плотности (LDOS) 3d-состояний железа, основной максимум которых располагается в той же энергетической области, что и указанные особенности (рис.2). Появление 2-х особенностей a' и a'' можно связать с существованием двух типов атомов железа, расположенных в тетраэдрических и

октаэдрических неэквивалентных позициях. Наиболее интенсивной особенностью a' является на рис.1e, где при теоретическом расчете Fe K-края используется не только самосогласование кристаллического потенциала, но и полное многократное рассеяние на кластере. Поскольку основные особенности XANES, включая и ПКО, связаны с рассеянием фотоэлектронной волны в сложном потенциальном рельефе атомов ближайшего окружения поглощающего атома, то учет полного многократного рассеяния на 27 атомах ближайших 4-х координационных сфер по отношению к поглощающему атому железа, способствует увеличению вкладов соответствующих переходов. Наиболее согласующимся с экспериментом по величине наплывов и их энергетическому расположению (см. табл.1) является Fe K-край поглощения, полученный с учетом различной ориентации спинов и изображенный на рис.1f.

Таким образом, на основании проведенного исследования можно сделать следующий вывод: для наибольшего согласия теоретического Fe K-края с экспериментальным в магнитных оксидах сложного состава, примером которых является марганцевый феррит, необходимо использовать не только процедуры самосогласования кристаллического потенциала и полного многократного рассеяния, но и учитывать различную ориентацию магнитных моментов атомов переходных элементов, входящих в соединение. Данный вывод подтверждается не только наибольшим сходством Fe K-края, изображенного на рис.1f, с экспериментальным, показанным на рис. 1g, но и энергетическим расположением XANES особенностей a' , a'' , b, относительно главного края поглощения а, представленного в табл.1 и наиболее согласующихся с экспериментом именно в этом случае. Этот вывод позволяет сделать заключение о корреляции между магнитными свойствами и особенностями краев поглощения переходных элементов.

На основании проведенного исследования с использованием различных моделей при построении теоретических Fe K-краев, в шпинели $Mn_{0.8}Fe_{0.2}[Fe_{1.8}Mn_{0.2}]O_4$, за основную была принята следующая схема расчета [1,2]:

1. Максимальный размер кластера не превышал 1000 атомов.
2. Процедура полного многократного рассеяния проводилась на кластере до 30 атомов.

Таблица 1. Энергетическое расположение основных XANES особенностей теоретических, изображенных на рис.1(a-f), и экспериментального (рис.1g) Fe K-краев относительно главного края поглощения (eV)

рис.	1a	1b	1c	1d	1e	1f	1g
a'	-	-	-	7.8	7.5	9.7	9.5
a''	-	-	-	14.6	15.3	15.5	17.0
b	7.7	13.4	13.2	11.1	11.3	13.1	13.8
	15.5						

3. В пределах наибольшего пути рассеяния, длина которого ограничивалась максимальными размерами кластера, учитывались только значимые пути рассеяния с восьмерной кратностью вплоть до 13,79 Å.
4. В данных расчетах использовался обменный потенциал Хедина –Лунквиста, причем процедура самосогласования кристаллического потенциала также проводилась на кластере до 30 атомов, а число итераций достигало 10.
5. При расчете FeK-спектров поглощения атомов Fe учитывались магнитные спиновые моменты всех переходных атомов, входящих в исследуемый кластер.

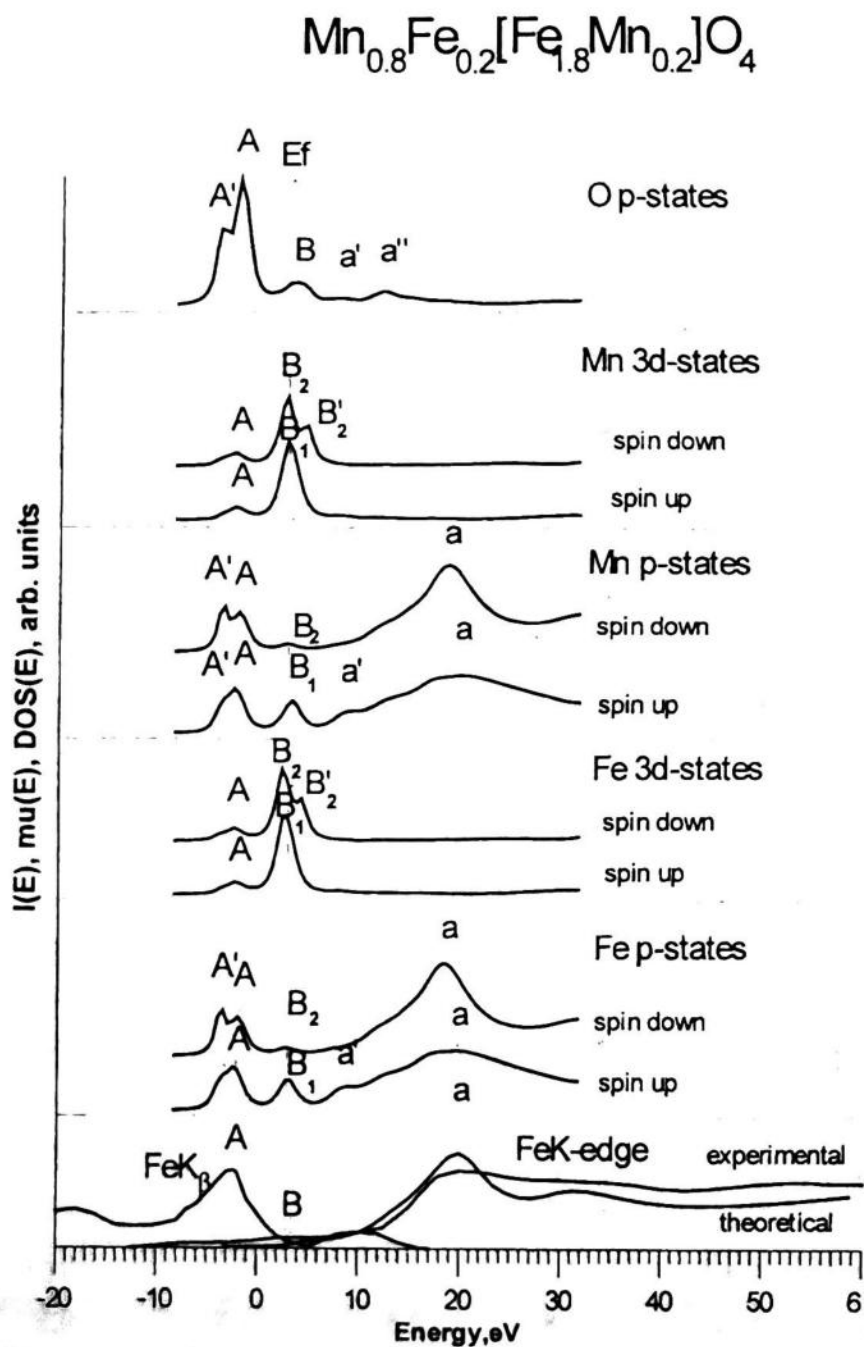


Рис.2. Рентгеновская эмиссионная Fe K β -полоса [4], экспериментальный [4] и теоретический Fe K- спектры поглощения, локальные парциальные плотности электронных состояний, рассчитанные с помощью FEFF8, шпинели $Mn_{0.8}Fe_{0.2}[Fe_{1.8}Mn_{0.2}]O_4$

Одновременно с расчетами рентгеновских спектров поглощения, в программе FEFF8 рассчитывается электронная структура, такая как плотности электронных состояний и зарядовые электронные плотности, а также переносы зарядов между атомами исследуемых соединений. В связи с этим на рис.2 помимо теоретического и экспериментального Fe K-спектров представлены локальные парциальные плотности электронных состояний марганца, железа и кислорода. Анализируя p-состояния на ионах железа с различной ориентацией спиновых магнитных моментов видно, что форма этих кривых различна для разных типов ионов Fe. Такая же ситуация наблюдается и для Mn p-состояний, повторяющих форму кривых Fe p-состояний с соответствующей ориентацией спина. Расщепление 4p-полосы ионов переходных элементов на максимумы A и A' полностью совпадает по энергетическому расположению с максимумами p-состояний кислорода, на основании чего можно говорить об усилении взаимодействия Fe-O и Mn-O, где p-состояния кислорода гибридизуются не только с 3d-, но и с 4p-состояниями Fe и Mn. Появление дополнительных наплывов A' на кривых Mn и Fe 3d-состояний может быть связано как с внутриатомной гибридизацией p- и d-состояний Mn или Fe, так и межатомной гибридизацией соответствующих состояний близких ионов Mn и Fe. Такое расщепление можно объяснить усилением обменного взаимодействия между соседними магнитоактивными ионами Mn и Fe, связанного с появлением прямого взаимодействия этих ионов, расположенных в одной координационной сфере.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ankudinov A.L., Ravel B., Rehr J.J., Conradson S.D. // Phys. Rev. B. -1998.- 58, № 2. - P.7565 - 7576.
1. Rehr J.J, Albers R.C. // Phys. Rev. B.-1990.- 41, № 12.- P. 8139 - 8149.
2. Гортер Е.В. // УФН.- 1955.-57, № 2. -P. 279 - 315 .
3. Таланов В.М. Энергетическая кристаллохимия многоподрешеточных кристаллов. - Изд-во Ростовского университета, 1986.- 157с.
4. Жураковский Е.А., Киричок П.П. Электронные состояния в ферримагнетиках. - Киев: Наукова думка, 1985.- 280 с.

SUMMARY. The theoretical form of K-absorption spectrum of iron in the compound $Mn_{0.8}Fe_{0.2}[Fe_{1.8}Mn_{0.2}]O_4$ with spine structure is calculated using the program FEFF8 both taking into account the spin orientation of transition metal atoms Mn and Fe or without it. The various schemes of calculations were applied including the self-consistent field approach. The calculated theoretical XANES of Fe K-edge is compared with the experimental spectrum. It has been shown that the formation of the upper part of the valence band is connected with the hybridization of the oxygen p-states and 3d-states of the transition metal ions. It was shown that actual distribution of the ions of Mn and Fe in atomic shells of the absorbing Fe-atom influences the form of the energy distribution of the p-electron states of the transition metal ions with different spin orientation and can induce the 3d-states splitting.

КРИТИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ ТЕПЛООВОГО ВЗРЫВА ПЛОСКОГО СЛОЯ ПРИ НЕСИММЕТРИЧНЫХ ГРАНИЧНЫХ УСЛОВИЯХ ТРЕТЬЕГО РОДА

Р.Ш.ГАЙНУТДИНОВ

Казанский государственный технологический университет, Казань

АННОТАЦИЯ. Исследованы критические условия теплового взрыва третьей граничной задачи в общей постановке и предложены аппроксимирующие функции для определения критического параметра Франк - Каменецкого.

Третья граничная задача теплового взрыва, представляемая следующей системой уравнений

$$\lambda d^2 T / dx^2 + Q k_0 \exp(-E / RT) = 0, \quad (1)$$

$$\lambda dT / dx = \alpha_0 (T - T_0) \text{ при } x = 0, \quad (2)$$

$$\lambda dT / dx = \alpha_1 (T - T_1) \text{ при } x = h, \quad (3)$$

рассмотрена во многих работах. В [1] определен критический параметр теплового взрыва при $T_0 = T_1$ и $\alpha_0 = \alpha_1 = \infty$. Симметричная задача при $T_0 = T_1$ и $\alpha_0 = \alpha_1$ решена в [2 , 3]. Некоторые несимметричные случаи системы (1) - (3) приближенным методом термических сопротивлений исследованы в [4]. Общее решение рассматриваемой задачи обратным методом дано в работе [5], в которой критические условия теплового взрыва, соответствующие исходным данным, определяются итерационным способом. В связи с этим, чтобы освободиться от итерационного процесса в работе предпринята попытка определить критический параметр теплового взрыва непосредственно аппроксимирующими функциями, представляющими обобщение большого количества расчетных данных, полученных обратным методом. В (1,2,3)и далее λ - коэффициент теплопроводности; T - температура; x - координата; Q - тепловой эффект реакции; k_0 - предэкспонент; E - энергия активации; R - универсальная газовая постоянная; α_0, α_1 - коэффициенты теплоотдачи; T_0 и T_1 - температуры окружающей среды h - ширина слоя.

Идея обратного метода в данной работе заключается в том, что предварительно задаются значения температур на поверхностях пластины $T(0)$ и $T(h)$, затем вычисляются значения Bi_0 и Bi_1 , соответствующие этим температурам. Пусть $T(0) = k T_0$, $T(h) = k_1 T_1$ и $n = T_1 / T_0$, где $k > 1$, $k_1 > 1$, $n < 1$. Здесь $T(0)$ как более высокая температура принимается в качестве масштабной температуры T .

Искомые значения Bi_0 и Bi_1 определяются из граничных условий (2) и (3), которые в безразмерной форме имеют вид

$$Bi_0 (T_s - T_0) E / RT_s^2 = d\theta / d\xi \quad \text{при } \xi = 0, \quad (4)$$

$$Bi_1 (T(h) - T_1) E / RT_1^2 = -d\theta / d\xi \quad \text{при } \xi = 1. \quad (5)$$

Если использовать вышеприведенные коэффициенты k , k_1 и n , уравнения (4) и (5) приобретут вид

$$Bi_0 (k - 1) U / k^2 = d\theta / d\xi \quad \text{при } \xi = 0, \quad (6)$$

$$Bi_1 (k_1 - 1) n U / k^2 = -d\theta / d\xi \quad \text{при } \xi = 1. \quad (7)$$

где $Bi_0 = \alpha_0 h / \lambda$, $Bi_1 = \alpha_1 h / \lambda$ - числа Био; $U = E / RT_0$ - безразмерный параметр; $\theta = E (T - T_s) / RT_s^2$ - безразмерная температура; $\xi = x / h$ - безразмерная координата. Градиенты температур, входящие в (6) и (7), определяются из решения системы уравнений

$$d^2\theta / d\xi^2 + \delta \exp\theta = 0, \quad (8)$$

$$\theta = 0 \quad \text{при } \xi = 0, \quad (9)$$

$$\theta_0 = (k_1 n - k) U / k^2 \quad \text{при } \xi = 1, \quad (10)$$

где δ - параметр Франк - Каменецкого. При переходе от (1) к (8) использовано преобразование экспоненты по Франк - Каменецкому [1]. Система (8) - (10) решена в [1]. Из этого решения можно получить уравнения для градиентов температур

$$d\theta / d\xi = 2 \ln(pq) (p - 1/p) / (p + 1/p) \quad \text{при } \xi = 0, \quad (11)$$

$$d\theta / d\xi = -2 \ln(pq) (q - 1/q) / (q + 1/q) \quad \text{при } \xi = 1, \quad (12)$$

где $p = y + (y^2 - 1)^{0.5}$; $y = a^{0.5}$; $q = z + (z^2 - 1)^{0.5}$; $z = (a \exp(-\theta_0))^{0.5}$;

Критическое значение параметра Франк - Каменецкого из решения системы (8) - (10) определяется формулой [1]

$$\delta_* = 2 \ln(pq)^2 / a. \quad (13)$$

Определив δ_* из (13), по уравнениям (6), (7), (11), (12) вычисляются значения Bi_0 и Bi_1 , соответствующие заданным температурам. Результаты расчетов по определению критического параметра δ обобщены и представлены в виде аппроксимирующих функций

$$\delta_{кр} = \delta_* \varphi(Bi_0) \varphi(Bi_1) f(Bi_0), \quad (14)$$

где δ_* - критическое значение критерия Франк - Каменецкого для задачи о тепловом взрыве при $Bi_0 = Bi_1 = \infty$. Значение $\delta_{кр}$ зависит от U и n по аппроксимирующим функциям

$$\delta_* = 800,62 n^2 - 1655,5 n + 858,49 \quad \text{при } U = 40,$$

$$\delta_* = 1250,6 n^2 - 2569,4 n + 1322,3 \quad \text{при } U = 50,$$

$$\delta_* = 1800,8 n^2 - 3683,3 n + 1886,2 \quad \text{при } U = 60,$$

$$\delta_* = 2450,3 n^2 - 4996,6 n + 2549,8 \quad \text{при } U = 70,$$

$$\delta_* = 3199,2 n^2 - 6509 n + 3313,2 \quad \text{при } U = 80.$$

$$\varphi (Bi_0) = Bi_0 ((Bi_0^2 + 4)^{0.5} - Bi_0) \exp ((Bi_0^2 + 4)^{0.5} - Bi_0 - 2) / 2.$$

$$\varphi (Bi_1) = Bi_1 ((Bi_1^2 + 4)^{0.5} - Bi_1) \exp ((Bi_1^2 + 4)^{0.5} - Bi_1 - 2) / 2.$$

Функция $\varphi (Bi)$, учитывающая влияние конвективного охлаждения на критический параметр плоского слоя в симметричных условиях, впервые предложена в [3]. В этой работе она распространена и на несимметричные условия. В [5] показано, что прямой и обратный методы определения критического параметра в третьей граничной задаче теплового взрыва плоского слоя дают практически одинаковые результаты при $Bi > 7$, а при $Bi < 7$ появляется расхождение в расчетных данных. Функция $f (Bi_0)$ в (14) учитывает это расхождение. Относительная ошибка определения $\delta_{кр}$ по (14) составляет не более 4%. Действующее значение параметра Франк - Каменецкого вычисляется при температуре T_0 .

Таким образом, решение третьей граничной задачи плоского слоя, полученное обратным методом в общей постановке, доведено до инженерных расчетов. Показано, что функция $\varphi (Bi)$ В.В. Барзыкина и А.Г. Мержанова, ранее примененная для симметричной задачи, с хорошей точностью может быть использована и в несимметричных граничных условиях.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Франк-Каменецкий Д. А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М.: Наука, 1987.
2. Гришин А. М., Тодес О. М. Об определении условий воспламенения // ПМТФ. 1965. № 1. С. 68 - 75.
3. Барзыкин В. В., Мержанов А. Г. Краевая задача в теории теплового взрыва // Докл. АН СССР. 1958. Т. 120, № 6. С.1271-1973.
4. Дик И. Г. Решение задачи о критических условиях самовоспламенения // Физика горения и взрыва. 1986. Т. 22, № 5. С. 3 - 9.
5. Гайнутдинов Р. Ш. Тепловой взрыв неограниченной пластины при несимметричных граничных условиях третьего рода // Физика горения и взрыва. 1998. Т. 34, № 3. С. 88 - 91.

SUMMARY. The critical conditions for thermal explosions with nonsymmetric boundary conditions of the third kind are studied. The results of a numerical analysis are presented and approximate functions are given for determining the critical Frank-Kamenetskii parameter.

КЛАСТЕРЫ, КЛАСТЕРНЫЕ СИСТЕМЫ И МАТЕРИАЛЫ

УДК 546.26:548.735

О СТРОЕНИИ УГЛЕРОДНОГО ДЕПОЗИТА, СОДЕРЖАЩЕГО НАНОТРУБКИ

Е.А. БЕЛЕНКОВ¹, Е.М. БАЙТИНГЕР², В.О. ПЕРМЯКОВ¹

¹ Челябинский государственный университет, г. Челябинск, Россия

² Челябинский государственный педагогический университет, г. Челябинск, Россия
e-mail: belenkov@cgu.chel.su

АННОТАЦИЯ. Кристаллическая и фазовая структуры углеродных отложений, содержащих углеродные нанотрубки, исследованы с помощью рентгеноструктурного анализа. Установлено, что углеродные отложения состоят из турбостратного углерода, углеродных нанотрубок и карбида ванадия. Игольчатая форма кристаллов карбида ванадия обусловлена первоначальным возникновением внутренних нанотрубок.

ВВЕДЕНИЕ

Новые каркасные формы углерода - фуллерены и нанотрубки были открыты в 1985 и 1991 году, соответственно [1,2]. Примером углеродного материала, содержащего каркасные формы углерода, может служить сажа, получаемая при термическом распылении графита, которая представляет собой смесь многослойных фуллеренов, нанотрубок и конусов [2]. Рентгеноструктурные методы исследования кристаллического строения дают некоторые усредненные характеристики параметров кристаллической структуры. Однако присутствие в исследуемых веществах одновременно нескольких структурных форм углерода ставит вопрос о правильности интерпретации картин рентгеновской дифракции. Задачей работы явилось исследование методами рентгеноструктурного анализа кристаллической структуры и фазового состава углеродного депозита, представлявшего собой смесь различных форм углерода.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве образцов для исследования был использован порошкообразный углеродный материал – депозит, полученный при термическом распылении графитового электрода. Пробы углеродного депозита были взяты с поверхности катода. Рентгеноструктурные

исследования выполнены на дифрактометре ДРОН-3 ($\text{Cu } k_{\alpha}$ - излучение с $\lambda=0.15418$ нм). Съемка профилей дифракционных максимумов выполнялась со скоростью 0.25° в минуту. Межплоскостные расстояния (d) рассчитывали по центру тяжести линий [3]. Средние размеры областей когерентного рассеяния (ОКР) (L) определяли по интегральной ширине дифракционных линий (β) [3], в качестве эталонов использовали кремний и карбид кремния. Кроме того, были выполнены расчеты средних размеров ОКР (D) и микродеформаций ($\Delta d/d$) методом четвертого момента [4,5], который позволяет определять эти параметры, используя единственную дифракционную линию. Для других методов, например, гармонического анализа и аппроксимаций, требуются кратные дифракционные линии, зафиксировать которые в углеродных материалах из-за слабой интенсивности часто затруднительно. Разделение перекрывающихся дифракционных максимумов на компоненты выполнено по методам описанным в [6].

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рентгенограммах углеродного материала (рис.1), наблюдаются дифракционные максимумы, характерные для турбостратного углерода (фаза $\text{C}(4\text{H})$), а также максимумы слабой интенсивности, характерные для бинарных фаз кубической структуры (структурный тип NaCl). Последние наилучшим образом соответствуют картине рентгеновской дифракции для карбида ванадия (см. картотеку ASTM, где приведены данные о шести разновидностях карбидов ванадия - V_2C , $\text{V}_4\text{C}_{2,67}$, V_4C_3 , $\text{VC}_{0,88}$, V_8C_7 (I), V_8C_7 (II)). Наилучшее соответствие наблюдается для фаз V_8C_7 . В таблице 1 приведены экспериментальные результаты и данные из ASTM.

Структурные характеристики углерода, полученные в ходе эксперимента, приведены в таблице 2.

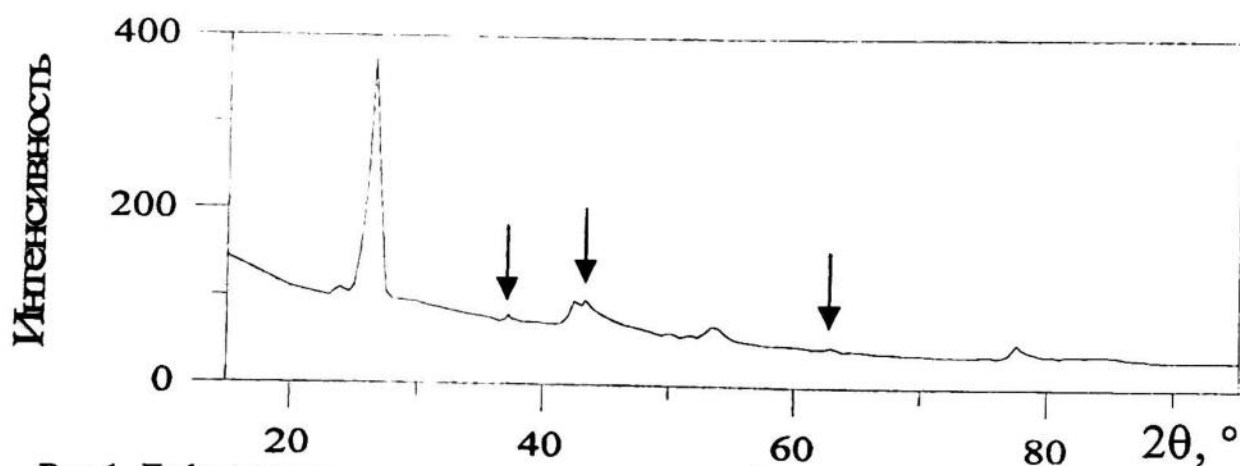


Рис.1. Дифрактограмма углеродного депозита. Стрелками указаны дифракционные максимумы, характерные для карбида ванадия

Таблица 1. Экспериментальные результаты и сведения из ASTM

№	Экспериментальные данные			Данные ASTM								
	2θ, °	I, отн. ед.	d, нм	V ₈ C ₇ (60C) (I) 19-1394			V ₈ C ₇ (60C) (II) 25-1002			C (4H) 25-284		
				d, нм	hkl	I, %	d, нм	hkl	I, %	d, нм	hkl	I, %
1	24.8	6	0.373	0.372	210	40						
2	26.1	280	0.3422							0.3348	002	100
3	37.3	6	0.2408	0.2409	222	100	0.2409	222	95			
4	42.45	32	0.2127	0.231	320	40				0.2127	100	3
5	43.3	31	0.2058	0.2085	400	100	0.2085	400	100	0.2027	101	15
-	-	-	-							0.1795	102	3
6	53.7	16	0.1705							0.1674	004	6
-	-	-	-	0.1547	520	40				0.154	103	4
					432							
7	62.95	4	0.1474	0.1472	440	100	0.1472	440	55			
-	-	-	-	0.1256	622	80	0.1256	622	35			
-	-	-	-	0.1242	630	40						
					542							
8	77.6	15	0.1229	0.1203	444	40	0.1203	444	17	0.1228	110	4
9	84	4	0.1151							0.1153	112	6

Они были определены по дифракционным линиям 002, 004, 110, 100 и 101, приведенным на рисунках 2-4. Вследствие 'перекрывания дифракционных максимумов 110 турбостратного углерода и 444 карбида ванадия (рис.3.а), по методике [6] было выполнено разделение на компоненты (рис.3.б). Аналогично было выполнено разделение перекрывающихся дифракционных линий 100, 101 турбостратного углерода и 400 карбида ванадия (рис.4). Сначала была выделена линия карбида ванадия (рис.4.б), а затем произведено разделение по методике [6], оставшегося сложного дифракционного максимума (рис.4.б), дополнительно на компоненты 100 и 101 (рис.4.в).

Дифракционные линии углерода асимметричны. Например, максимумы 002 и 004, соответствующие кристаллографическому направлению «с», имеют размытие в сторону малых углов (рис.2). Наоборот дифракционные максимумы 100 и 110 размыты в сторону больших углов (рис.3.б,4.в). Это свидетельствует о значительных вариациях межслоевых расстояний в кристаллитах, составляющих исследуемый депозит.

Соотношение интенсивности дифракционных линий значительно отличается от характерного для графита и соответствует турбостратному углероду (табл. 2).

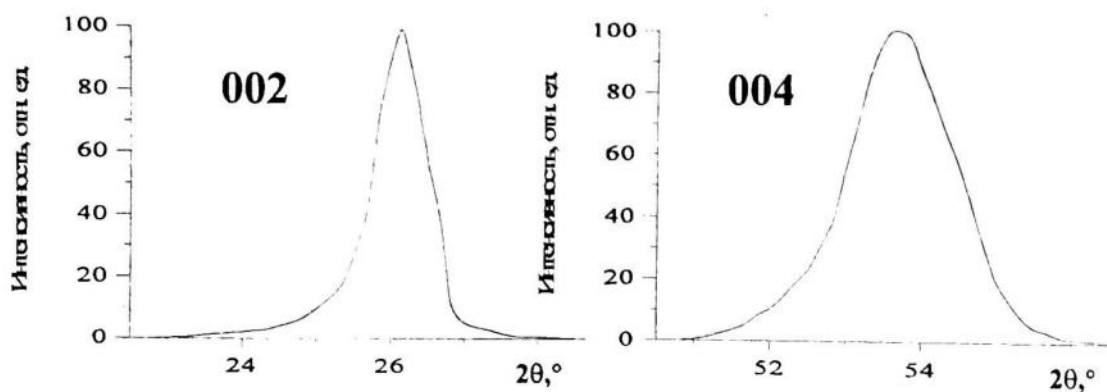


Рис.2. Рентгеновские дифракционные максимумы углеродного депозита аналогичные дифракционным линиям 002 и 004 графита

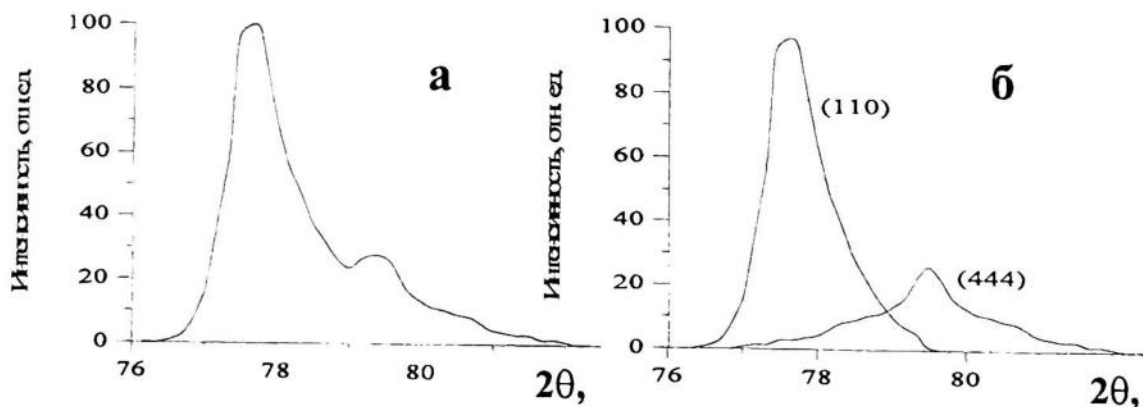


Рис.3. Фрагмент рентгенограммы углеродного депозита: а-экспериментально наблюдаемая дифракционная кривая; б - результат разделения на дифракционные максимумы, соответствующие углероду отражению от плоскостей 110 в углероде и 444 в карбиде ванадия

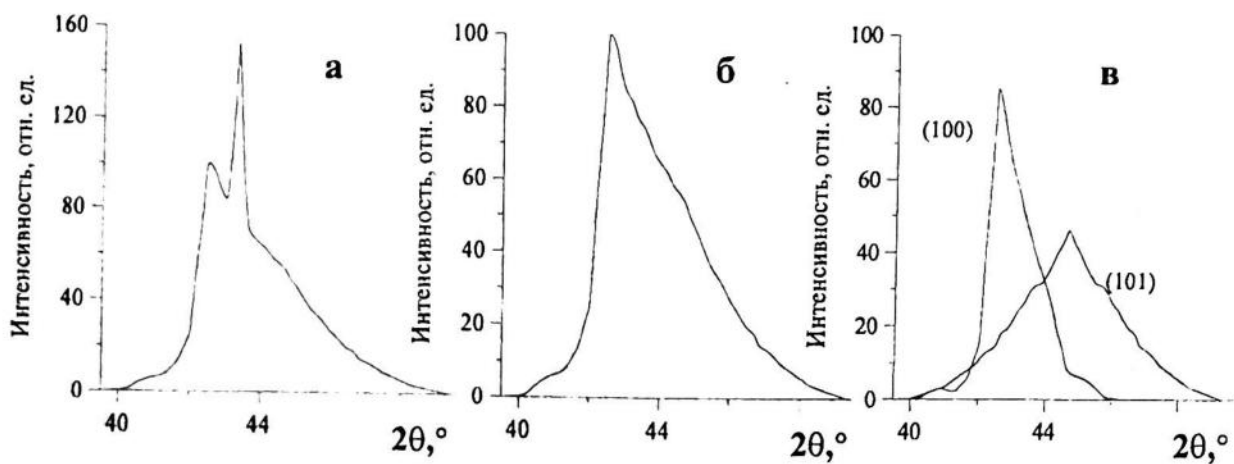


Рис.4. Фрагмент рентгенограммы углеродного композита: а - экспериментально наблюдаемая картина; б - результаты вычитания из суммарного дифракционного максимума линии 400, соответствующей карбиду ванадия; в - разделение дифракционного максимума (рис.4.б) на дифракционные максимумы соответствующие дифракционным линиям 100 и 101 графита

Отклонение в соотношении интенсивностей как от характерного для графита, так и турбостратного углерода наблюдается для дифракционного максимума 100. Его относительная интенсивность 13,5 %. Это несколько больше чем у графита (10%), хотя ожидаемое значение должно быть близко к значению, характерному для турбостратного углерода (3%) (табл.2). Это свидетельствует о наличии в образце текстуры.

Средние размеры ОКР, определенные по разным дифракционным рефлексам, существенно отличаются. Так величина средних размеров ОКР, определенная по интегральной ширине линии 002 составляет $L_{002}=11$ нм, в то время как $L_{004}=6$ нм. Аналогично для размеров ОКР в плоскости графитоподобных слоев $L_{110}=13$ нм и $L_{100}=7$ нм. Расхождение наблюдается также для межплоскостных расстояний (табл.2). Еще большее расхождение получено методом четвертого момента, который дает существенно более высокие значения средних размеров ОКР, а также микродеформации. Диапазон изменения средних относительных микродеформаций в различных кристаллографических направлениях от 0.55×10^{-2} до 1.77×10^{-2} (табл.2). Такое значение микродеформаций превышает предел растяжения при котором возможно разрушение углеродных материалов (исходя из предела прочности при растяжении $\sigma_a=3 \div 17.5$ МПа [7]).

Таблица 2. Структурные характеристики углерода, входящего в состав депозита

hkl	d, нм	Экспериментальные данные				Данные ASTM		
		Средние размеры ОКР и микродеформации				I, отн.ед. (I,%)	d, нм (I,%) графит	d, нм (I,%) C (4H)
		Метод 4 момента		По интегральной ширине линии				
		D, нм	$\Delta d/d \times 10^2$	$\beta, ^\circ$	L, нм			
002	0.34216	12	1.37	0.795	11	10550 (100%)	0.336 (100%)	0.348 (100%)
004	0.17048 (0.34096)	58	1.28	1.58	6	938.5 (9%)	0.1678 (80%)	0.1674 (6%)
110+444	0.12194	-	-	-	-	647	-	-
110	0.12255	540	.553	.883	13	465 (4%)	0.1232 (30%)	0.1228 (4%)
444 V_8C_7	0.12042	-	-	1.38	8	182	-	-
100+101	0.20583	-	-	-	-	3102	-	-
100	0.20976	99	1.78	1.34	7	1420,6 (13,5%)	0.213 (10%)	0.2127 (3%)
101	0.20264	1.7	0.138	3.20	3	1682.8 (16%)	0.203 (50%)	0.2027 (15%)

Причина этого, по-видимому, заключается в неадекватности применения традиционных методик рентгеноструктурного анализа для определения размеров ОКР и микродеформаций в каркасных углеродных материалах, из-за их многокомпонентности и имеющейся зависимости межслоевых и межатомных расстояний от размеров и формы микрокристаллов [7,8].

Наиболее сильный дифракционный максимум карбида ванадия 400 имеют малое уширение – его интегральная ширина соответствует интегральной ширине эталонных образцов (рис.4.а), что свидетельствует о незначительности физического уширения дифракционной линии. Следовательно, средние размеры ОКР карбида ванадия вдоль кристаллографического направления 400 более 100 нм и микродеформации менее 0.01 %. Однако средние размеры ОКР карбида ванадия, определенные по интегральной ширине рефлекса 444 составляют всего 8.3 нм (табл.2), что свидетельствует об игольчатой форме кристаллов карбида ванадия. Причина этого может заключаться в преимущественном формировании кристаллов VC внутри и вблизи нанотрубок, аналогично тому, как наблюдается заполнение нанотрубок в случае их каталитического синтеза с помощью добавок Cr, Yb, Dy, S, Ge, Ni, Co [9]. На это также указывает соотношение интенсивности рефлексов карбида ванадия: наибольшая интенсивность у дифракционного максимума 400, а для линий 222, 444 значительно меньше. Образование соразмерных фаз углерода и карбида обусловлено близостью межслоевых расстояний d_{400} VC и d_{100} в углеродных нанотрубках (0.20963 нм и 0.20976 нм соответственно). Это и является, по нашему мнению, причиной каталитического роста нанотрубок. Например, межслоевые расстояния $d_{110}=0.1232$ нм графита близки к $d_{320}=0.12318$ нм TaC, поэтому добавка примеси тантала при синтезе углеродного депозита, возможно, приведет к преимущественному формированию нанотрубок с ориентацией углерод-углеродных связей, соответствующих zigzag структурному типу [2].

ВЫВОДЫ

1. Исследованный углеродный депозит представляет смесь турбостратного слоевого углерода, нанотрубок и карбида ванадия.
2. Кристаллы карбида ванадия имеют игольчатую форму, что обусловлено их преимущественным формированием внутри нанотрубок.
3. Корректное определение размеров ОКР и микродеформаций углерода, входящего в состав депозита, традиционными методиками не возможно, так как дифракционные максимумы углеродной компоненты представляют собой суперпозицию дифракционных линий турбостратного углерода и нанотрубок.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Керл Р.Ф. Истоки открытия фуллеренов: эксперимент и гипотеза. // Успехи физических наук. 1998. Т.168, №3. С. 331-344.
2. Елецкий А.В. Углеродные нанотрубки // Успехи физических наук. 1997. Т.167, №9. С. 945-972.
3. Уманский Я.С., Скаков Ю.А., Иванов А.Н., Расторгуев Л.Н. Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия. М.: Металлургия. 1982. 632 с.
4. Каган А.С., Сновидов В.М. Анализ формы дифракционных линий низкоотпущенного мартенсита // ФММ 1965. Т.19. №2. С.191-198.
5. Беленков Е.А. Субатомное строение углеродных материалов. Челябинск: ЧелГУ, 2000. 104 с.
6. Беленков Е.А., Тюменцев В.А., Фотиев А.А. Особенность перехода содержащего серу углерода в графит // Неорганические материалы. 1995. Т. 31. №5. С.651-654.
7. Шулепов С.В. Физика углеродных материалов. Челябинск: Металлургия, 1990. 334 с.
8. Iwashita N., Inagaki M. Relations between structural parameters obtained by X-ray powder diffraction of various carbon materials // Carbon. - 1993. - Vol.31. No.7. pp. 1107-1113.
9. Demoncey N., Stephan O., Brun N., Colliex C., Loiseau A., Pascard H. Filling carbon nanotubes with metals by the arc-discharge method: the key role of sulfur // European Physical Journal B. 1998. №4, pp. 147-157.

SUMMARY. Crystal and phase structures of carbon deposits containing carbon nanotubes are investigated by X-ray structure analysis. It is found out that carbon deposit consists of turbostratic carbon nanotubes and vanadium carbide. The needle shape of a vanadium carbide crystals is caused by their primary formation inner nanotubes.

ПОЛУЧЕНИЕ УГЛЕРОДМЕТАЛЛСОДЕРЖАЩИХ ТУБУЛЕНОВ ИЗ ПОЛИМЕРОВ, СОДЕРЖАЩИХ ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ГРУППЫ, В АКТИВНЫХ СРЕДАХ

В.И. КОДОЛОВ, О.А. НИКОЛАЕВА, А.П. КУЗНЕЦОВ,
Э.Ш. ШАЯХМЕТОВА, Л.Г. МАКАРОВА,
А.Ю.ВОЛКОВ*, Е.Г. ВОЛКОВА*

Научно-образовательный центр химической физики и мезоскопии,
Удмуртский научный центр, УрО РАН, Ижевск

* Институт физики металлов УрО РАН, Ижевск

kodol@istu.udm.ru

АННОТАЦИЯ. Исследовались возможности получения углеродметаллсодержащих тубуленов из поливинилового спирта в слоистых минеральных средах. В качестве таких сред использовались хлориды переходных металлов, полифосфорную и поливанадиевую кислоты. По данным РФЭ-спектроскопии в образцах, полученных в среде хлоридов марганца и никеля, содержится углерод, связанный с металлом. При исследовании образцов с помощью просвечивающей электронной микроскопии наблюдали тубулярные и мелкокристаллические структуры.

Ранее [1,2] были рассмотрены возможности получения углеродметаллсодержащих тубуленов из ароматических углеводородов в активных минеральных средах. Вместе с тем достаточно хорошо изучены процессы получения углеродных волокон из полимеров, содержащих функциональные группы, таких как полиакрилонитрил, поливинилхлорид, поливиниловый спирт [3,4]. В связи с этим целесообразно изучить возможность получения углеродметаллсодержащих тубуленов из функциональных полимеров в слоистых минеральных средах. К таким средам относятся такие оксидные системы, как полифосфорные и поливанадиевые кислоты. Известны реакции дегидрополиконденсации ароматических аминов в ванадийоксидных системах с образованием тубуленов [5,6]. Поэтому представляет интерес исследовать возможность получения тубуленов в таких средах на примере поливинилового спирта.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследовались продукты термической обработки поливинилового спирта в активных минеральных средах. В качестве стимуляторов карбонизации использовали хлориды

переходных 3d –металлов, поливанадиевую кислоту и ее производные, содержащие Cr, Mo, полифосфорную кислоту, а также их смеси. Соотношение поливинилового спирта и минеральной среды (в расчете на звено ПВС) составляет 1:1-1:3.

Синтез проводили двумя способами. При использовании в качестве активной среды хлоридов металлов и полифосфорной кислоты смесь тонкодисперсных порошков полимера и минеральной фазы нагревали при температуре 300⁰С в течение 4-12 часов. Процесс заканчивали после прекращения выделения газообразных продуктов реакции и устойчивого окрашивания реакционной смеси в чёрный цвет. Для удаления избытка непрореагировавшей среды и продуктов гидролиза солей реакционную массу промывали соляной кислотой и дистиллированной водой. Полученные продукты представляли собой мелкодисперсные порошки чёрного цвета не растворимые в воде, кислотах и органических растворителях. При нагревании до температур свыше 700⁰С они полностью разрушаются.

Когда в качестве среды применяли поливанадиевую кислоту и ее производные, процесс осуществляли в водном растворе. После совмещения ПВС с раствором кислоты смесь помещали между угольными электродами и подвергали воздействию электрического поля (напряжение 12 В). Затем реакционную массу нагревали до температуры 100⁰С. В результате получалась твердая черная пленка, не растворимая в воде и органических растворителях.

Исследование полученных продуктов проводилось с использованием рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, просвечивающей электронной микроскопии и микроэлектронной дифрактометрии. Спектры были получены на рентгеновском фотоэлектронном магнитном спектрометре с AlK α - излучением. Вакуум в камере спектрометра 10⁻⁵Па. Разрешение прибора 1,2 эВ, точность измерения положения пиков 0,2эВ. Образцы для получения РФЭ-спектров наносили на медную подложку. Электронные микрофотографии образцов и микродифрактограммы получены на просвечивающем электронном микроскопе JEM-200СХ при ускоряющем напряжении 160 кВ.

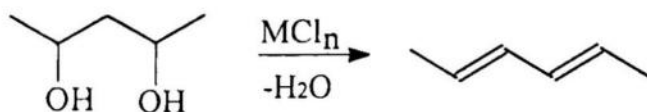
МЕХАНИЗМ ОБРАЗОВАНИЯ ТУБУЛЕНОВ ИЗ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА В АКТИВНЫХ МИНЕРАЛЬНЫХ СРЕДАХ

Известно, что за счет введения при переработке полиэтилена в изделия фосфорилированного поливинилового спирта существенно снижается горючесть основного материала [7]. Это связано с тем, что введенный полимер мигрирует при переработке в поверхностные слои полиэтилена, образуя сетчатые структуры, а при воздействии огня на полученный материал способствует образованию поверхностного карбонизированного слоя. Образование углеродного слоя происходит благодаря стимулированной карбонизации ПВС в присутствии образующейся полифосфорной

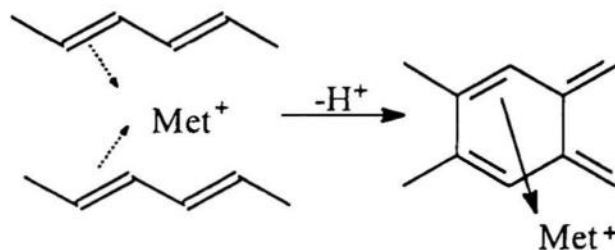
кислоты. Процесс карбонизации может быть представлен через формирование полиеновой цепи за счет дегидратации, затем сворачивание этой цепи в спираль. Благодаря наличию системы сопряжения происходит структурирование полимера по реакции Дильса—Альдера с образованием ароматических колец. При дальнейшей дегидратации полимера происходит взаимодействие между витками спирали с формированием тубулярных углеродных структур.

Более сложным по количеству конкурирующих реакций и условиям их регулирования является процесс карбонизации поливинилового спирта в среде хлоридов переходных металлов

На первой стадии происходит дегидратация полимера с образованием полиеновых структур.



Поскольку реакция проводится в активной минеральной среде энергетически выгодно сворачивание полимерных цепочек в спираль. Причём вполне вероятно образование бифиллярных спиралей за счет образования водородных связей между полярными $-\text{OH}$ группами. Поскольку внутри спиралей создается повышенная электронная плотность за счет делокализации электронов на сопряженной системе связей, ионы металла взаимодействуют с двойными связями полиеновой цепи.



Образование связей C-Met оказывает ослабляющее влияние на прочность C-H связей. Благодаря этому облегчается отрыв протонов и их уход в среду. В результате дегидрирования происходит шивка между ветвями спиралей и возможно образование углеродных тубуленов, включающих металл. Предложенный механизм подтверждается экспериментальными данными.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При исследовании с помощью РФЭ-спектроскопии образцов, полученных из ПВС в среде хлоридов металлов отмечены следующие особенности строения. Согласно обзорным спектрам, наблюдаются интенсивные пики для углерода и кислорода.

На рис.1 представлен спектр C_{1s} продуктов термической обработки ПВС в среде хлорида марганца. Спектр состоит из четырех составляющих, которые отражают

различное окружение атома углерода. Основной максимум ($E_{сн} = 285$ эВ) соответствует С-Н связям. Второй по величине максимум ($E_{сн} = 282$ эВ) отражает содержание углерода, связанного с марганцем. Третья составляющая ($E_{сн} = 284$ эВ) относится к углероду в графитоподобных структурах. Четвертый пик соответствует по энергиям связи ($E_{сн} = 286-287$ эВ) карбонильным и карбонатным группам.

На рис. 2 представлен $C1s$ спектр образца, синтезированных в среде хлорида никеля. Спектр также состоит из четырех составляющих, соответствующих связям Ni-C (282.5 эВ), С-С (284 эВ), С-Н (285 эВ) и CO_2 (287 эВ). Сравнивая этот спектр со спектром на рис.1 обнаруживаем увеличение составляющей, соответствующей С-С связям.

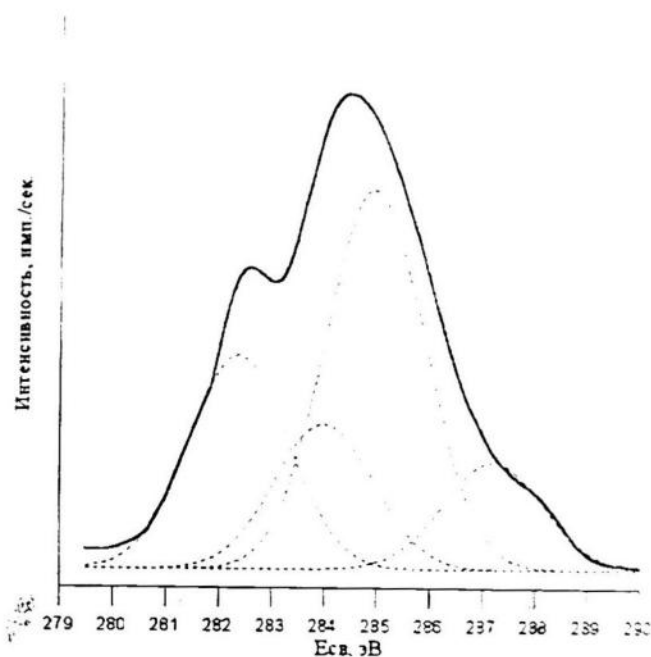


Рис.1. Рентгеновский фотоэлектронный спектр ($C1s$) образца, полученного из ПВС в среде хлорида марганца

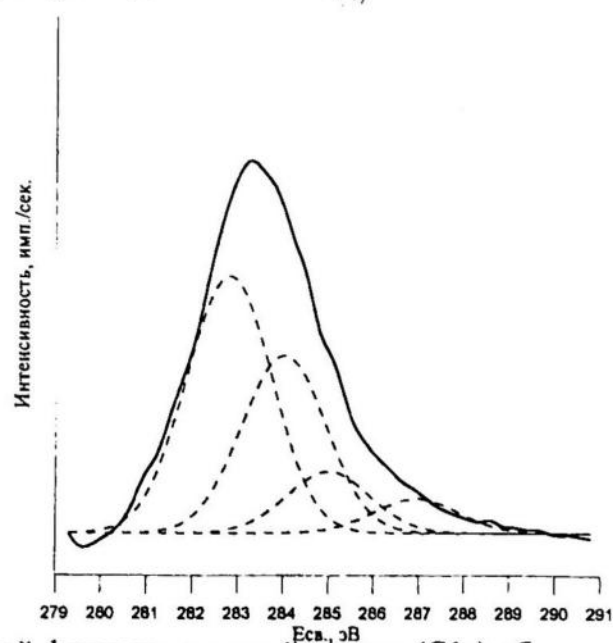


Рис.2. Рентгеновский фотоэлектронный спектр ($C1s$) образца, полученного из ПВС в среде хлорида никеля

Интенсивность пика, соответствующего С-С связям в этом случае примерно в 2.5 раза больше, чем С-Н. Карбидная составляющая для этого образца также больше, чем для образца, полученного в среде хлорида марганца.

Увеличение содержания углеродных связей в присутствии ионов никеля можно объяснить на основании предложенного нами механизма карбонизации поливинилового спирта. Степень дегидрирование полимера зависит от энергии взаимодействия ионов металла с сопряженной системой π -связей. Поскольку связь С-Ni более прочная, чем С-Mn, соответственно уменьшается энергия связи С-Н. Следовательно, присутствие ионов никеля в большей степени облегчает отрыв протона и стимулирует процесс карбонизации ПВС. Таким образом, состав продуктов зависит от заполнения d-оболочки переходного металла, находящегося в среде.

Присутствие металлов в оболочке тубуленов, полученных в среде хлоридов металлов подтверждается также данными микроэлектронной дифрактометрии. Согласно дифрактограммам структура образцов весьма неоднородна. В образцах, полученных в среде хлорида марганца основное состояние – мелкокристаллическое. На дифрактограммах видно большое количество точечных рефлексов, которые образуют концентрические окружности (рис.3). Оценка параметров решеток, проведенная по этим кольцам показала, что наблюдаемые отражения принадлежат графиту и алмазу, что характерно для нанотрубок [9].



Рис.3. Микродифрактограмма образца, полученного из ПВС в среде хлорида марганца

В образцах, полученных в среде полифосфорной кислоты, зафиксировано смешанное состояние. Одно из них - аморфное. Но значительно чаще встречается очень мелкая структура, которая дает удивительные картины микродифракций, состоящих из ярких и слабых пятен, которые в совокупности формируют картинку типа "шестиконечных звезд" (рис.4). Такие сложные отражения наблюдаются от квазикристаллов, состоящих из совокупности пяти- и шестиугольников.

Согласно данным электронной микроскопии для образца, полученного в среде хлорида никеля, наблюдаются слоистая структура, с включениями очень мелких кристаллических частиц. Эти частицы размером порядка нескольких нанометров находятся внутри аморфной матрицы. Такие же структуры наблюдать в образцах, полученных в среде хлорида марганца (рис.5). Можно предположить, что мелокристаллические частицы представляют собой кластеры металла, образующиеся в результате окислительно-восстановительной реакции $C=C^{6+} - Me^{5+}$. Такое предположение согласуется с данными [8] об образовании нанотрубок на металлических катализаторах. Полученные углеродметаллсодержащие структуры имеют значительную дефектность. Это связано с тем, что температура плавления поливинилового спирта (около 230°C) ниже температуры плавления используемых хлоридов. Поэтому формирование углеродных частиц из расплава полимера происходит в пространстве между неплавающими частицами соли. Вероятно, на поверхности кристаллов соли образуются растворы внедрения и процесс карбонизации протекает в тонком хемосорбированном слое. Поэтому дефектность сформировавшихся углеродных образований определяется структурой кристаллов и дисперсностью среды. В связи с этим более перспективным является способ получения тубуленов в расплавах или растворах, имеющих слоистую структуру.

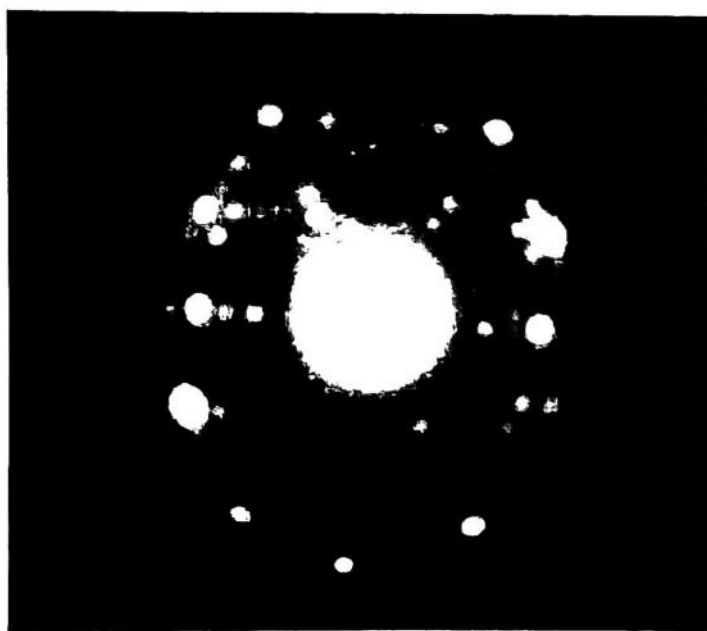


Рис.4. Микродифрактограмма образца, полученного из ПВС в расплаве полифосфорной кислоты



Рис.5. Микрофотография образца, полученного из ПВХ в среде хлорида марганца

При исследовании с помощью просвечивающей электронной микроскопии образца, полученного в растворе поливанадиевой кислоты, интеркалированной Mo, отмечено сильное отклонение электронного пучка. Обнаружены цилиндрические структуры, имеющие разветвленную структуру, напоминающую дендриты (рис.6). Образование таких структур может быть связано с влиянием активной минеральной среды. Слоистая структура поливанадиевой кислоты приводит к ускорению процессов образования тубуленов и значительному количеству центров их роста. Это приводит к формированию дефектных структур, состоящих из сросшихся в разных направлениях трубок. Отдельные трубки сформированы по типу свитков (рис.7). Наблюдается сходство этих образований со строением нанотрубок, полученных в работе [10]. Однако размер наблюдаемых нами структур на порядок больше. Формирование таких протяженных структур с диаметром до нескольких мкм можно объяснить тем, что макромолекулы поливинилового спирта образуют слоистые агрегаты. Сильное межмолекулярное взаимодействие полярных ОН-групп способствует укладыванию цепей полимера в пачки. Пачка намного длиннее макромолекулы, поскольку пачка может состоять из нескольких рядов цепей. При дегидрировании ПВХ происходит ослабление межмолекулярного взаимодействия, в результате макромолекулы, уложенные в пачки, могут изгибаться. Перестройка промежуточных образований, происходящая с уменьшением поверхностной энергии, приводит к образованию достаточно протяженных тубулярных структур.

Таким образом, открывается новое перспективное направление, связанное с синтезом тубулярных структур из полимеров, помещенных в межслойные пространства



Рис.6. Микрофотография дендритоподобной структуры, полученной в среде поливанадиевой кислоте, интеркалированной молибденом

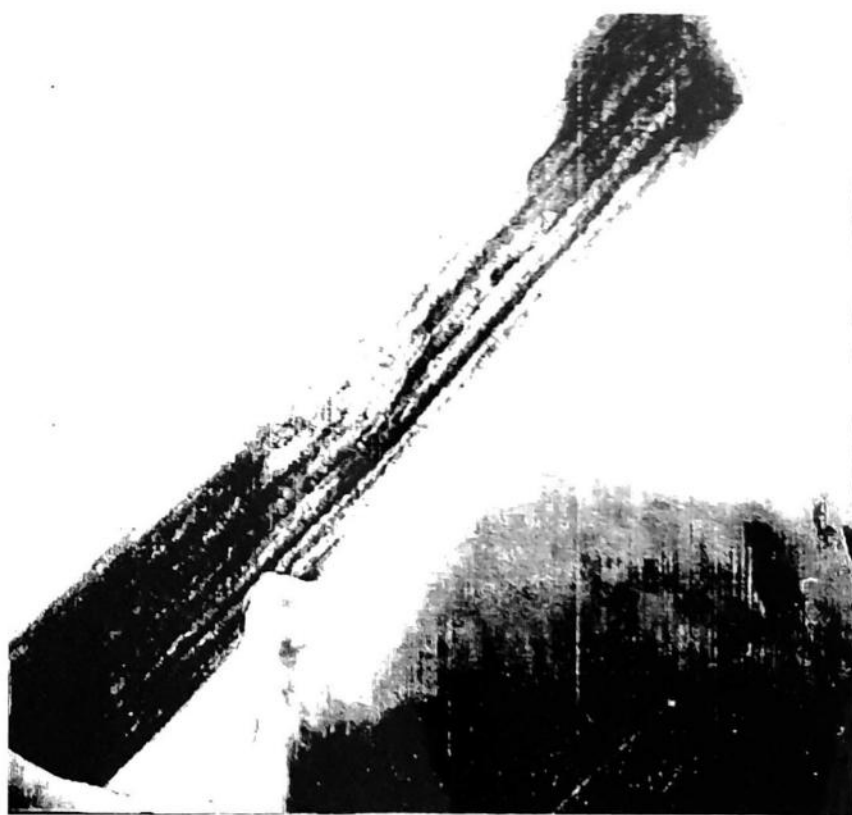


Рис.7. Микрофотография тубулярной структуры, полученной в среде поливанадиевой кислоте, интеркалированной молибденом

расплавов солей, а также полифосфорной и поливанадиевой кислот. Перспективы развития данного направления связаны с установлением закономерностей влияния среды на структуру образующихся тубуленов. Дефектность получаемых углеродметалл-содержащих структур может иметь преимущества при введении их в полимерные композиционные материалы и при использовании в качестве добавок, снижающих горючесть во вспучивающихся огнезащитных полимерных покрытиях.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кодолов В.И., Хохряков Н.В. и др. Аналитика и контроль, № 4, 1999, с. 18-25.
2. Кодолов В.И., Хохряков Н.В. и др. Структурная химия (принято к печати).
3. Конкин А.А. Углеродные и другие жаропрочные волокнистые материалы. М.: Химия, 1974
4. Булгаков В.К., Кодолов В.И., Липанов А.М.. Моделирование горения полимерных материалов. М.: Химия, 1990.
5. Krumeich F., Muhr H.J. et.al. J. Am. Chem. Soc., v.121, №36, p. 8324-8333.
6. Muhr H.J., Krumeich F. et.al. Adv. Mater., v.12, №3, p.231-236
7. Михайлов В.И., Быстров С.Г. и др. Комп. полимер. материалы, вып. 46 (1990), с.49-52.
8. Bethune D.S., Klang C.H., M.S. de Vries et.al. Nature, **363** (1993), 605
9. Iijima S.. Nature, **354** (1991), 56.
10. Solid. State. Com., 1998, v.105, №3, p.145-149.

SUMMARY. The possibility of the formation of carbon-metal containing tubulenes from polyvinyl alcohol in lamellar mineral media is studied. Polyphosphoric acid, polyvanadium acid and transition metal chlorides are used as such media. In accordance with X-ray photoelectron spectroscopy data in products obtained in melt of manganese and nickel chlorides carbon-metal bonds is contained. The investigation of the samples by transmission electron microscopy show that tubulenes and small-crystal structures occur.

МЕЖФАЗНЫЕ СЛОИ И ПРОЦЕССЫ ВЗАМОДЕЙСТВИЯ В НИХ

УДК 620.193.43

ИЗУЧЕНИЕ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ ВИСМУТА И ЭРБИЯ МЕТОДОМ РЕНТГЕНОЭЛЕКТРОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

О.И.КЛЮШНИКОВ, В.Н.СТРЕКАЛОВСКИЙ, С.В.ВАКАРИН

Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург

АННОТАЦИЯ. Исследованы твердые растворы $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x}(\text{Er}_2\text{O}_3)_x$ методом рентгено-электронной спектроскопии. Определены энергии связи внутренних уровней $\text{Bi}4f_{7/2}$, $\text{Er}4d$ и особенности изменения энергии связи $\text{O}1s$ в зависимости от состава. Наблюдаемые изменения объяснены в рамках многозарядового состояния анионов.

В последнее десятилетие электрохимиков интересуют системы твердых растворов на основе Bi_2O_3 с добавками редкоземельных элементов, из которых наибольшей ионной проводимостью обладает система $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{Er}_2\text{O}_3$ в области существования твердых растворов.

Цель работы – изучение изменения зависимости энергии связи ($E_{св}$) внутренних уровней и $\text{O}1s$ в оксидах $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x}(\text{Er}_2\text{O}_3)_x$ с разной концентрацией (x) добавляемой примеси Er_2O_3 и установление взаимосвязи рентгено-электронных характеристик оксидов с их физико-химическими свойствами. Общая зависимость изменений в структуре спектральной линии $\text{O}1s$ от природы катиона (Er, Bi) и изменения состава твердых растворов $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x}(\text{Er}_2\text{O}_3)_x$ ранее не исследовалась.

Методика эксперимента

Исходными веществами для синтеза исследованных оксидов служили порошки оксидов Bi_2O_3 и Er_2O_3 по ГОСТ 10216–62 и РЭТУ 1083–63. Продукты исследования приготовлены методом твердофазного синтеза при длительном отжиге (десять часов) при температуре 750°C . Как показал рентгенофазовый анализ, образцы, содержащие до 0,4 моль Er_2O_3 , были однофазными. При больших содержаниях добавки присутствовали две фазы – флюоритовый твердый раствор с наименьшим значением параметра элементарной ячейки для исследованных образцов и индивидуальный оксид эрбия.

Образцы готовили в виде мелкодисперсных порошков, нанесенных на медную подложку.

В работе получены рентгеноэлектронные спектры атомов от (Bi_2O_3), (Er_2O_3) и смесей, изготовленных методом спекания из этих компонентов, смешанных в пропорциях с различной концентраций (x) добавляемой примеси (Er_2O_3) в диапазоне (0,2-0,8) моль. Для калибровки энергетической шкалы и учета влияния заряда, образующегося на поверхности образца, который влияет на положение экспериментальной линии, использовали $\text{C}1s$ –линию (284,5эВ) от графитового порошка, введенного в образец.

Измерения были выполнены на рентгеноэлектронном спектрометре фирмы ОМИКРОН (ФРГ) с возбуждающим излучением от алюминиевого анода. Рабочие параметры: давление $2 \cdot 10^{-9}$ тбар; напряжение на аноде рентгеновской трубке 10кВ; рабочая мощность трубки 70 Вт. Погрешность определения энергий связи составляла величину $\pm 0,1$ эВ.

Исследованы фотоэлектронные спектры внутренних уровней атомов Bi, O, Er и Оже- спектры Er.

Результаты и обсуждение

Экспериментальные значения энергий связи электронов для некоторых линий элементов исходных оксидов и синтезированных соединений приведены в таблице 1, а изменения в форме линии $\text{O}1s$ отражены на рисунке 1.

Таблица 1. Параметры $\text{Er}4d$ и $\text{Bi}4f_{7/2}$ - в исследованных образцах $(\text{Er}_2\text{O}_3)_x(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x}$

Содержание Er_2O_3 в Bi_2O_3 , моль.(x)	1,0	0,8	0,6	0,4	0,2	0
$\text{Er}4d$						
$E_{св}$, эВ	168,5	167,9	167,9	167,7	166,7	-
ΔE , эВ	0	-0,6	-0,6	-0,8	-1,8	-
$\text{Bi}4f_{7/2}$						
$E_{св}$, эВ	-	158,4	158,4	158,0	158,0	158,6
ΔE , эВ	-	-0,2	-0,2	-0,6	-0,6	0
ШПВ, эВ	4,6	-	4,6	4,6	4,0	2,95

Изменения в энергии связи исследованных уровней измерены относительно положения линий, соответствующих чистым оксидам исходных материалов.

Несмотря на высокий вакуум, при исследовании возникают трудности методического характера, связанные с наличием загрязнений на поверхности образцов. Загрязнения образуются от воздействия на поверхность образца атомов кислорода и групп OH , H_2O и O_2 , которые находятся в окружающей атмосфере.

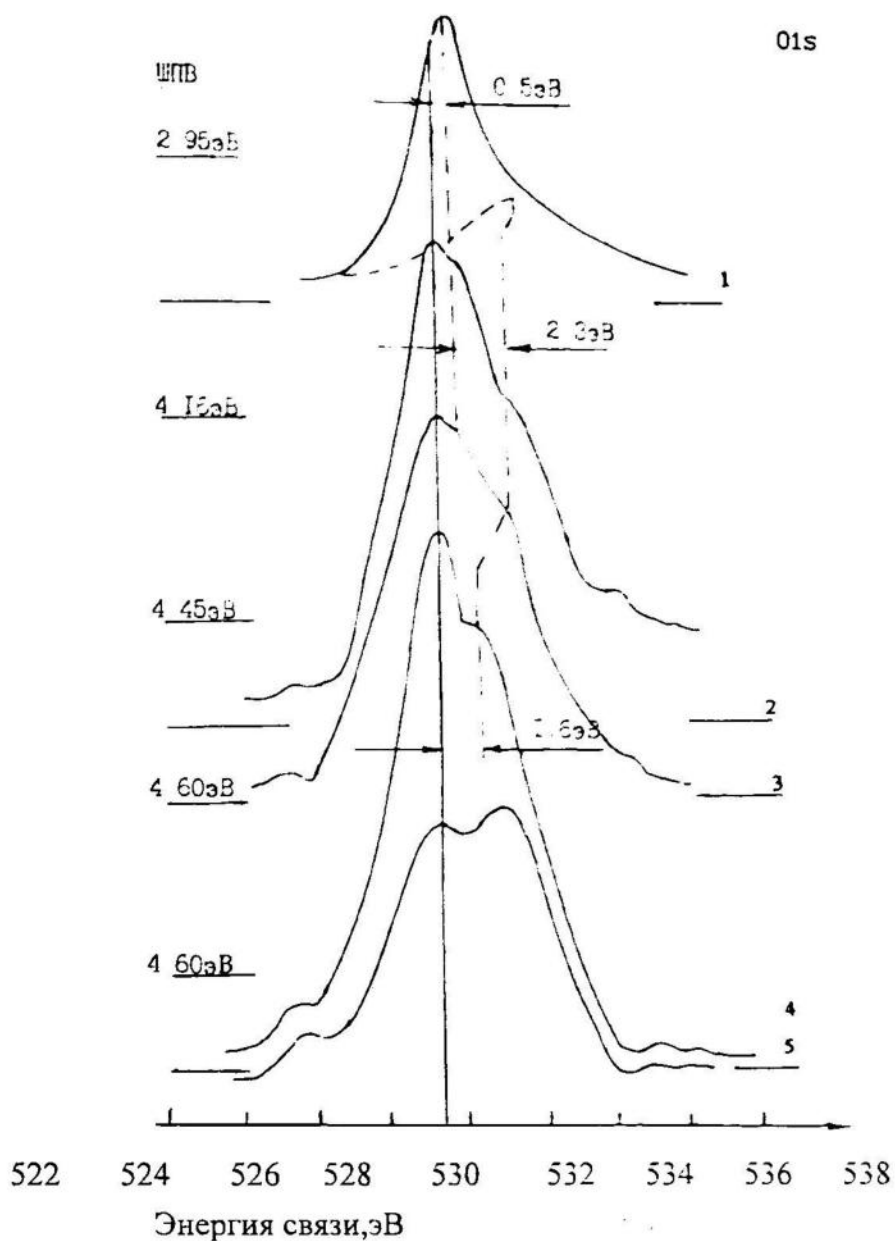


Рис.1. Рентгеноэлектронные спектры O1s-уровня в образцах твердых электролитов с разным содержанием примеси (Er_2O_3)
 1 – $(\text{Bi}_2\text{O}_3)(2,95\text{эВ})$; 2 – $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{08}(\text{Er}_2\text{O}_3)_{02}(4,16\text{эВ})$; 3 – $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{06}(\text{Er}_2\text{O}_3)_{04}(4,45\text{эВ})$; 4 – $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{04}(\text{Er}_2\text{O}_3)_{06}(4,60\text{эВ})$; 5 – $(\text{Er}_2\text{O}_3)(4,6\text{эВ})$

Эти загрязнения дают добавочные линии O1s, расположенные в области больших энергий связи относительно основной линии [2;3].

Из таблицы 1 следует, что положение пиков $\text{Er}4d$ и $\text{Bi}4f_{7/2}$ зависит от состава оксидов, в которые входят изучаемые атомы. Прежде всего наблюдается систематическое смещение максимума $\text{Er}4d$ –линии в коротковолновую область с увеличением содержания добавки Er_2O_3 в соединениях. Ввод добавки $x=0,2$ моль снижает энергию этих электронов до $166,7\text{эВ}$, что, в согласии с общепринятой интерпретацией рентгеноэлектронных спектров, свидетельствует о смещении распределения электронной плотно-

сти на линии $Eg - O$ в сторону эрбия (по сравнению с распределением в исходном оксиде). С увеличением вводимой добавки (x) энергия связи $Eg4d$ линии увеличивается, что свидетельствует о смещении рассматриваемой электронной плотности в сторону кислорода.

По данным таблицы, при вводе добавки в 0,2 моль Eg_2O_3 значения энергии связи $Bi4f_{7/2}$ пика линии атомов висмута в твердых растворах уменьшается (по сравнению с чистым Bi_2O_3), т.е. наблюдается смещение распределения электронной плотности на линии $Bi - O$ в сторону висмута. С увеличением вводимой добавки до 0,4 моль величина смещения не меняется. Дальнейшее увеличение добавки снижает величину смещения ΔE , что говорит об увеличении смещения электронной плотности в сторону атомов кислорода.

По результатам рентгенофазового анализа [4÷7] структура твердых растворов представляет δ -фазу Bi_2O_3 , т.е. гранцентрированную кубическую фазу типа флюорита, лишь в некотором интервале концентраций вводимой добавки. На рис.2 приведены экспериментальные значения параметров решетки соединений **a**, полученных авторами [5]. Из рисунка следует, что δ -фаза сохраняется в диапазоне концентраций вводимой примеси 0,175 ÷ 0,47 моль. Она представляет собой ГЦК решетку из катионов Bi^{3+} и кубическую подрешетку из кислорода со статистическим заполнением анионами кислорода (75%), т.е. в решетке кислорода имеется две незаполненные вакансии, расположенные по диагонали куба. Возможность заполнения анионами узлов подрешетки в соединениях со структурой типа флюорита по оптимальному направлению (111), из-за возникающих искажений от ввода примеси, менее вероятна и, согласно [5- 6], дает фактор заполнения ионами кислорода равный 3/16 (вместо 3/4). Методом спектроскопии нейтронного рассеяния [8] доказано, что δ -фаза имеет структуру, в которой лишь 43% регулярных узлов подрешетки кислорода оптимально занято ионами кислорода вдоль (111), т.е. на элементарную ячейку приходится 1.28 ионов кислорода (вместо 2). Это высокий уровень беспорядка, которым объясняют причину создания высокой ионной проводимости δ -фазы.

Из рисунка 2 видно, что с увеличением вводимой концентрации добавки параметр решетки **a** уменьшается. При этом величина параметра в соединениях меньше, чем в исходной фазе.

По линиям $O1s$ изучались изменения их формы и полуширин. Исходными величинами для сравнения служили спектры линий $O1s$ чистых оксидов Bi_2O_3 , Eg_2O_3 . Согласно данным авторов [7] энергия связи $O1s$ - линии равна 530,0 эВ, для Bi_2O_3 , и 529,5 эВ, для Eg_2O_3 . Наблюдаемые пики при 531,4 эВ и при 531,9 эВ, в спектрах обоих оксидов, авторы [2÷7] относят к атомам кислорода гидроксила (ОН). Они связывают присутствие этого пика только с загрязнениями, образуемыми на поверхности образцов. Таким обра-

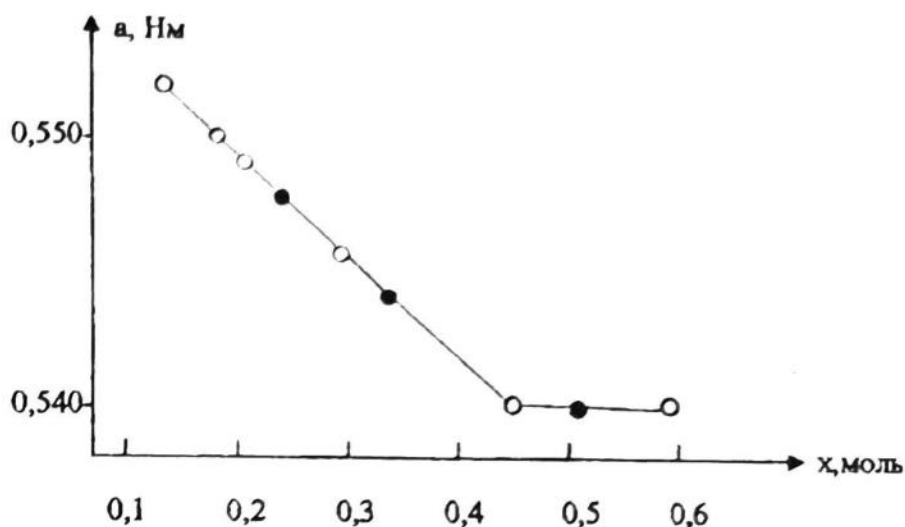


Рис.2. Изменение постоянной решетки a твердых растворов $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x}(\text{Er}_2\text{O}_3)_x$ в зависимости от концентрации (x) вводимой примеси (Er_2O_3)
 ° - литературные данные; • - эксперимент

зом, спектр $\text{O}1s$ -линии в оксиде висмута, который представлен ассиметричным пиком, можно разложить на 2 пика с разной величиной максимума интенсивности: интенсивность от гидроксила ниже, чем от кислорода решетки.

В оксиде эрбия наблюдается дублет с разницей в энергиях 2,4 эВ. Интенсивность пика от атомов гидроксила выше, чем от атомов кислорода решетки.

При рассмотрении изменений спектров $\text{O}1s$ -линий в соединениях, связанных с изменением концентрации вводимой добавки, видно, что форма линии характеризует различную связь ($\text{Me}-\text{O}$) кислорода с металлом ($\text{Me}-\text{Er}; \text{Bi}$) и одинаковую - в ($\text{Me}-\text{OH}$) взаимодействии.

Каждую кривую можно представить в виде суммы трех пиков с разной максимальной интенсивностью, которые соответствуют различным зарядовым состояниям кислорода. Положение основного пика, представляющего связь $\text{Bi}-\text{O}$, остается неизменным и соответствует положению пика в оксиде Bi_2O_3 . Положение основного пика, представляющего связь $\text{Er}-\text{O}$, соответствует положению пика в оксиде Er_2O_3 . В спектрах образцов с добавкой менее 0,6 моль наблюдается высокоэнергетический наплыв на расстоянии 2,2 эВ от основного пика, появление которого, согласно [2;6], связано с наличием в образце групп (OH) . При концентрациях добавки 0,6 моль наблюдается исчезновение этого наплыва и появление пика на расстоянии 1,6 эВ. Появление нового пика относительно основного пика и переход структуры спектра к кривой с двумя максимумами говорит о изменении величины связи $\text{Er}-\text{O}$, $\text{Bi}-\text{O}$, что подтверждается изменением энергии связи

электронов уровней атомов Er и Bi в соединениях. Из сравнения спектров (3;4) и (1;5) следует, что в образцах присутствует связь, которую можно отнести к гидроксильным группам (существование наплывов при энергиях 532,3 эВ. Относительное (и абсолютное) увеличение интенсивности наплыва одновременно с ростом вводимого количества примеси указывает на связь атомов Er с гидроксильной группой. Меняется полуширина линий, увеличиваясь до 4,6 эВ.

Исходные вещества, и продукты их взаимодействия, представляют ионные композиции, в которых имеются катионы Me^{3+} (Me -Er,Bi), анионы O^{2-} и две незаполненные вакансии V^o в кислородной подрешетке. Согласно [1], электроотрицательность (ЭО) элементов составляет: для(O) -3,5; (Er) -0,7 и (Bi)-2,2. Расчеты ионности связи кислород – металл показали, что ионность связи (Bi-O) составляет 38%, а (Er-O) –73%, т.е. связь эрбия с кислородом в оксиде сильнее (локализация электронной плотности на атомах кислорода в связи с эрбием выше по сравнению с плотностью, образующейся при связи с атомом висмута). Разная величина плотности электронов у атомов приводит к разности в величинах ионных радиусов катионов и анионов, таблица 2 [1].

Таблица 2. Ионные радиуса

Ион	Er	Bi	O	OH
г,Å	0.90	1.20	1,35	1,35

Изменения в энергии связи катионов ΔE_k связаны с изменением эффективного заряда на катионах q_k и изменением потенциала, создаваемого зарядом q_a ближайших атомов-анионов решетки на узле, в котором размещен катион

$$\Delta E_k = q_k + \sum q_a / R_{ak} \tag{1}$$

где q_a / R_{ak} - постоянная Маделунга; R_{ak} –межатомные расстояния катион-анион; q_k и q_a - заряды катиона и аниона.

Так как заряд аниона отрицательный, то величина ΔE_k уменьшается с увеличением расстояния(длины связи) R_{ak} между катионом и анионом. Замена одного катиона (Bi) на другой (Er) не изменяет величины q_k (заряды одинаковы), поэтому можно предположить, что изменения ΔE_k связаны с изменением R (т.е. $\Delta E_k \sim 1/R_{ak}$).

Характер изменения энергии связи внутренних уровней катионов показывает: изменения энергии вероятно преимущественно связаны со связью(Er-OH), что следует из постоянства положения максимумов пиков линии O1s, отвечающих за связь с атомами висмута и эрбия, и изменения положения максимумов линий r4d и Bi4f_{7/2}. Подтверждением предположения могут служить данные рентгеноструктурного анализа

[8]. из которого следует, что ионы O^{2-} размещаются в направлении катионов редкоземельных элементов.

Изменения в форме линии $O1s$ при разной концентрации вводимой добавки показывают, что в соединениях сохраняются связи ионов Er^{3+} с ионами O^{2-} и OH . При вводе $0,6$ моль Er_2O_3 положение высокоэнергетического максимума сдвигается в сторону меньших энергий связи. Наличие второго максимума и его сдвиг относительно исчезнувшего третьего позволяют предположить, что в соединениях гидроксил OH присутствует не только как загрязнение, но и входит в состав соединения наравне с O^{2-} , т.е. имеется в решетке соединения, либо в решетке появилось новое зарядовое состояние кислорода с локализацией электронной плотности при энергиях близких к состоянию промежуточному между состояниями O^{2-} и OH .

В подтверждение такого предположения можно сказать, что изменение интенсивности максимума пика $O1s$, наблюдаемого от групп OH [2], связано не только с молекулами воды (загрязнение), но и с группами OH , расположенными в узлах решетки. Можно предположить, что образование связей ($Er-OH$) менее устойчиво, чем связь $Er-O$ (разные q_a) и поэтому она более подвержена температурному влиянию. Вероятно, с повышением температуры происходит процесс диссоциации аниона на кислород и водород, что приводит к уменьшению интенсивности пика. Наличие связи $Me-OH$ в окислах редкоземельных элементов (La, Er) также приводит к снижению интенсивности, но не исчезновению. Можно предположить, что при понижении температуры в атмосфере происходит восстановление распавшейся OH -группы.

В работе [10] приведены исследования по изучению протонной проводимости в соединении оксида эрбия с окислом кальция. Предполагаемый механизм переноса включает в себя атомы водорода, которые, в результате реакций, образованы из молекул воды, входящих в состав соединения. Содержание этой работы говорит в пользу предположения о возможности присутствия гидроксида в составе соединений оксидов эрбия с другими окислами.

Таким образом, рассматривая вероятность существования многозарядового состояния анионов, можно предположить, что изменения в электронной плотности анионов связаны с изменением связей ($Er-O$) и ($Er-OH$) (или другим зарядовым состоянием). Последнее указывает на возможную роль гидроксильных групп при формировании ионной проводимости кислородсодержащих электролитов.

Изменение величины связи $Me-O$ в твердых растворах, вероятнее всего связано с появлением неупорядоченности в структуре решетки из-за искажений вносимых при вводе ионов эрбия. Во-первых: появляется δ -фаза отличная от исходной структуры, т.е. изменился тип решетки. Во-вторых: замещение атомов висмута на атомы эрбия с меньшим ионным радиусом приводит к эффекту сжатия, что должно привести к изменению длин связи $Me-O$. В-третьих: в решетке существуют свободные вакансии по кислороду, которые приводят к перераспределению длин связи между Me^{+3} и оставшимися атомами ки-

слорода, окружающими катион. Можно предположить, что появление смещения у высокоэнергетической особенности (с 2,2эВ до 1,6эВ) связано не с исчезновением вакансий (структура типа флюорита частично сохранилась и после ввода 0,47 моль. добавки), а с появлением решетки индивидуального оксида эрбия. Это может служить основанием для предположения, что в оксидах РЗМ кислород существует в нескольких разных зарядовых состояниях.

Выводы:

- исследованы рентгеноэлектронные спектры Bi 4f_{7/2}, Er 4d_{5/2} и O1s линий в обожженных при 750°С образцах системы Bi₂O₃-Er₂O₃;
- установленная сложная форма спектра O1s –спектра в соединениях, указывает на наличие в образцах неэквивалентных энергетических состояний атомов кислорода, изменение связей катион-анион и искажения структуры флюоритовой фазы;
- наблюдаемый высокоэнергетический пик в спектре O1s –линии в области кубических твердых растворов, характеризующих связь катиона с группой OH (или иным зарядовым состоянием атомов кислорода) и смещение этого пика по энергетической шкале в зависимости от количества вводимой добавки позволяет предположить, что в оксидах РЗМ кислород существует в нескольких разных зарядовых состояниях (одно из которых, вероятно, обусловлено наличием в оксиде связи типа Me –OH).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Зигбан К., Нордлинг К. и др. Электронная спектроскопия.- М: Мир, 1971.
2. Нефедов В.И., Гати Д. и др.// Журн.неорг.хим.-1975.-Т.XX, №.9. С.2307-2314.
3. J.S.Brinen and J.E.McClure, //Anal.Lett., 1972. –№.5. –P.737.
4. Dharadhikan V., Sankar S/R. et al.,// J.Electr.Spec.Rel.Phen. 1982. -V.25. –P.181.
5. Verkerk M.J.,Keiser K.,Burggraaf A.J.,//J.Appl.Electrochem. 1980. -№.10. -P81-90.
6. Willis B.T.M., //Acta Crystallgr. 1965. –№.18. –P.75.
7. Shuck P.,Wiemhofer H.D. et al.,//Sol.State Ionics. 1966. -№.89. -P.179-196.
8. Verkerk M.J.,Burggraaf A.J., //Sol.State Ionics. 1981. - №.4. – P.463 –467.
9. Verkerk M.J. et al., //Phys.Chem.Solids. –1982. –№.43. – P. 1129.
- 10.Balakireva V.B., Gorelov V.P.,// Solid State Ionics. 1989. –№.36. –P.217 –218.

SUMMARY. Solid solutions (Bi₂O₃)_{1-x}(Er₂O₃)_x are investigated by X-ray photoelectron spectroscopy. The binding energies of internal levels Bi4f_{7/2}, Er4d as well as the peculiarities of O1s binding energy changes depending on composition are determined. The changes observed are explained within the framework of anions polyvalent state.

ИЗУЧЕНИЕ ЭЛЕКТРОННЫХ СПЕКТРОВ ПЕРОВСКИТОВ

$\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ и $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Mn}_{0.97}\text{Cu}_{0.03}\text{O}_3$

О.И. КЛЮШНИКОВ, В.В. САЛЬНИКОВ, Н.М. БОГДАНОВИЧ

Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН. Екатеринбург

АННОТАЦИЯ. Методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФС) исследован состав поверхности манганитов лантана кальция, изучено зарядовое состояние катионов, входящих в состав элементарной ячейки, а также изменения распределения электронов в электронных спектрах сложных оксидов $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ и $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Mn}_{0.97}\text{Cu}_{0.03}\text{O}_3$ в зависимости от вводимого 3d-элемента переходного металла. Определены энергии связи La4d; Ca2p; Mn2p; O1s –внутренних уровней элементов в этих соединениях. Рассмотрены изменения формы La4d и O1s –линий модифицированного и немодифицированного сложных оксидов.

ВВЕДЕНИЕ

Сложные ABO_3 оксиды со структурой перовскита интенсивно изучаются и рассматриваются как перспективный электродный материал и как материал коммутации в твердотельных электрохимических устройствах, так называемых SOFC [1]. Эти материалы должны устойчиво работать при высоких температурах в окислительной либо восстановительной атмосферах. Кроме того, для устойчивой работы в таких устройствах они должны иметь коэффициент термического расширения (КТР), близкий к величине КТР твердого электролита. В этой связи представляло интерес провести рентгеноэлектронное изучение состава поверхности сложных оксидов состава $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ и $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Mn}_{0.97}\text{Cu}_{0.03}\text{O}_3$ при введении в подрешетку марганца металла с большим числом неспаренных электронов, например меди. Определить зарядовое состояние катионов, входящих в состав оксидов и изменения в распределении электронов наблюдаемых спектров, а также влияние добавки меди на электрофизические свойства манганитов данного состава.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Подготовка образцов. Синтез манганитов лантана кальция проведен методом твердофазного многоступенчатого синтеза с механической активацией порошков в планетарной мельнице [2]. Окончательный отжиг образцов проводили в атмосфере воздуха в течение 6 часов при 1723 К. Образцы состава $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ и $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Mn}_{0.97}\text{Cu}_{0.03}\text{O}_3$

имели форму прямоугольных брусков размером 4×3×40 мм. Фазовый состав и структуру твердых растворов контролировали методом РФА прибором Дрон 3М. Полученные образцы были однофазны и имели структуру кубического перовскита.

Измерения (РФС) спектров. Исследования проведены на электронном спектрометре "Омикрон". Спектры возбуждались магниевым рентгеновским излучением ($h\nu=1253,6\text{эВ}$) в режиме работы: напряжение анода 10 кВ и мощность рассеяния 70 Вт. Исследования проводились при рабочем давлении 10^{-9} тбагг. Калибровочным элементом выбрана С1s-линия углерода (энергия 285,0эВ). Погрешность измерения энергии составляла $\pm 0,1$ эВ.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗМЕРЕНИЙ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследованы образцы с составом $\text{La}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{MnO}_3$, $\text{La}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{Mn}_{0,97}\text{Cu}_{0,03}\text{O}_3$. Для всех изученных оксидов измеряли энергии связи внутренних уровней каждого элемента ($\text{Ca}2p_{3/2}; \text{La}4f_{5/2,3/2}; \text{Mn}2p_{3/2}; \text{O}1s$); изменения величины этих энергий в образцах относительно положения линий в оксидах типа Me_2O_3 и изменения в форме $\text{La}4f_{5/2,3/2}$ и $\text{O}1s$ -линий. Экспериментальные значения энергий связи электронов отдельных уровней элементов, входящих в состав оксидов и синтезированных соединений представлены в таблице 1.

На рисунках 1 и 2 приведены спектры распределения электронов линий кислорода и лантана.

Таблица 1. Энергии связи электронов внутренних уровней элементов, входящих в состав оксида

ОБРАЗЕЦ	ИССЛЕДУЕМЫЕ УРОВНИ И ЭНЕРГИИ СВЯЗИ ЭЛЕМЕНТОВ, ЭВ			
	O1s	Ca2p _{3/2}	Mn2p _{3/2}	La4d _{5/2}
металл		345,7	638,8	
La ₂ O ₃	529,0; 531,9			101,6
CaO	529,9; 533,9	347,1		
β-MnO ₂	529,7		642,2	
α-MnO ₂	530,1		641,9	
MnO	529,7		640,6	
La _{0,7} Ca _{0,3} MnO ₃	529,0; 529,4	347,2	640,8; 641,8	101,7
	529,6; 530,2		642,4	
	533,4			
La _{0,7} Ca _{0,3} Mn _{0,97} Cu _{0,03} O ₃	529,0; 529,4	347,4	640,8; 641,8	101,7

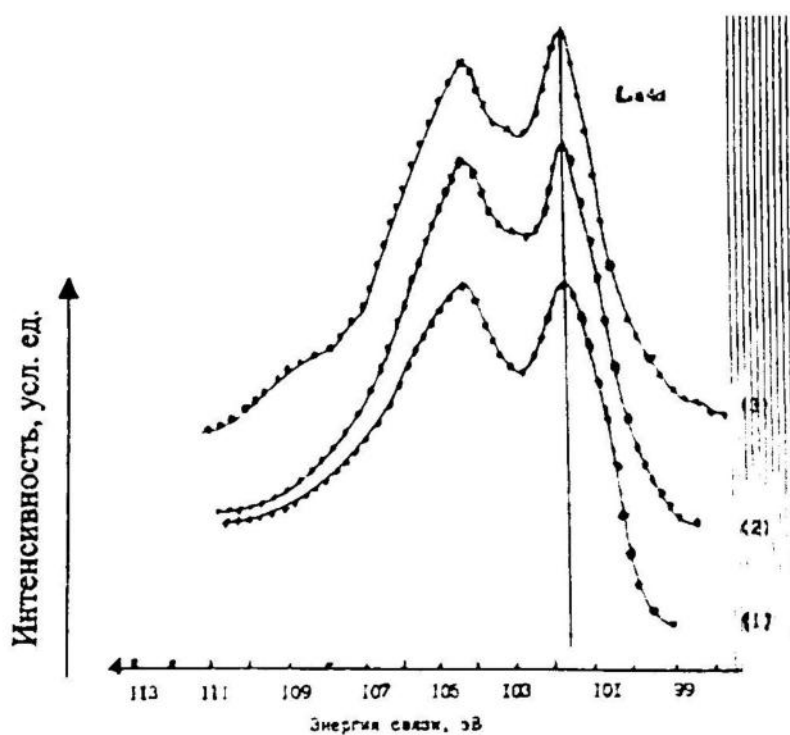


Рис.1. Электронные спектры $La4d_{5/2; 3/2}$ линии лантана
 1- La_2O_3 2- $La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$ 3- $La_{0.7}Ca_{0.3}Mn_{0.97}Cu_{0.03}O_3$

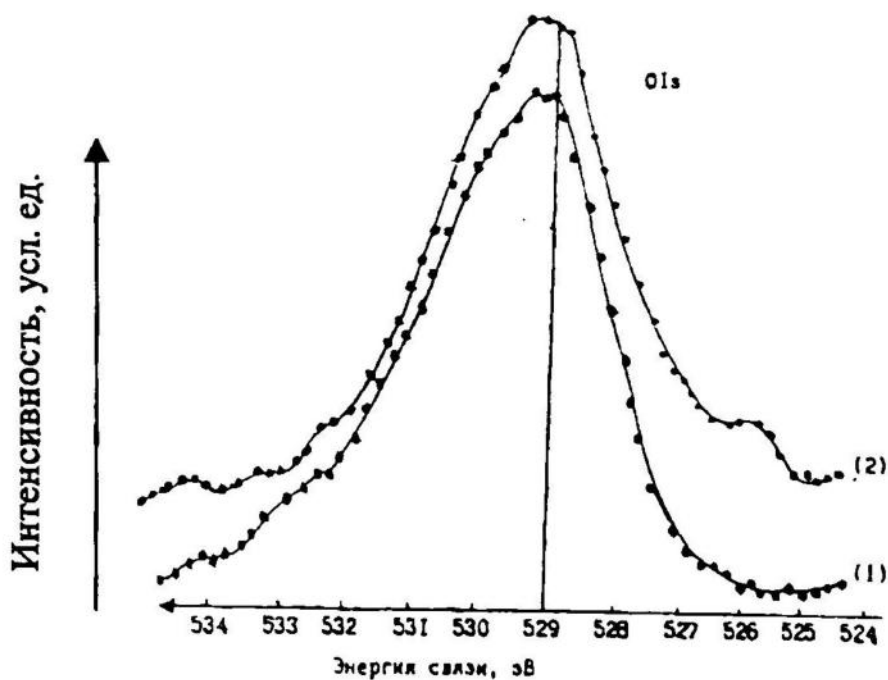


Рис.2. Электронные спектры $O1s$ линии кислорода.
 1- $La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$ 2- $La_{0.7}Ca_{0.3}Mn_{0.97}Cu_{0.03}O_3$

Согласно приведенных в таблице 1 результатов измерения энергий связи линии La4d, видно, что лантан во всех сложных оксидах находится в виде катиона La^{3+} . Модифицирование манганита $La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$ металлом (Cu) не изменяет его энергетического состояния. Лантан не имеет 4f- электронов, поэтому структура его электронных спектров внутренних уровней (4d) не искажена мультиплетным расщеплением. Спектр La4d-линии состоит из дублета $4d_{5/2}-4d_{3/2}$ со спин-орбитальным расщеплением 2,7эВ и относительной интенсивностью(1:1). С высокоэнергетической стороны $E_{св}$ линии La4d_{5/2} и La4d_{3/2} присутствуют сателлитная структура (наплыв). Причиной появления сателлитов является эффект монополюсного возбуждения атома. Авторы [3;4;] объясняют его для La_2O_3 , как переход валентного электрона с валентной полосы лиганда O2p на свободную La4f-оболочку катиона лантана. В оксиде La_2O_3 сателлит сдвинут по энергии, относительно основной La4d_{5/2}-линии, на 4,3эВ (уширение линии).

Наблюдаемые величины энергий связи Ca2p_{3/2} –линий в образцах сдвинуты относительно энергии чистого элемента Ca и соответствуют энергии двухвалентного катиона Ca^{2+} . В системе $La_{0.7}Ca_{0.3}Mn_{0.97}Cu_{0.03}O_3$ величина энергии связи несколько увеличена по сравнению с оксидом на 0,1-0,3 эВ. Увеличение энергии связи можно связать с увеличением силы связи по линии Ca-O и локализацией электронов у анионов кислорода.

Измерения энергии связи меди показывает присутствие меди в двухвалентном состоянии. Вероятнее всего двухвалентная медь является частью ионов решетки в узлах замещения трехвалентного марганца.

Согласно таблицы 1, в спектре марганца наблюдается набор линий, которые характеризуют состояние марганца в манганите как совокупность атомов с различным зарядовым состоянием: Mn^{4+} , Mn^{3+} , Mn^{2+} . В спектре наблюдаются дополнительные линии, появление которых еще не расшифровано.

Указанные в таблице 1 энергии связи O1s-линии определены по особенностям спектра, рис.2, путем разложения этого спектра на составляющие. Идентификация этих особенностей проводилась по величинам энергий связи, наблюдаемым для двойных систем Me_xO_y . Кислород входит в твердый раствор в виде анионов O^{2-} . Для ряда окислов Me_xO_y энергии связи кислорода близки по величине и не могут быть разрешены в спектре в пределах точности эксперимента. Это проявилось в спектрах, рис.2, как уплощение вершин пиков, появление "наплывов", расширение линии. Сравнительный анализ спектров изученных образцов показал, что в спектрах O1s-линий перовскитов наблюдаются особенности формы линий, которые можно характеризовать как связи катионов металлов с анионом кислорода типа La_2O_3 , CaO, MnO, Mn_2O_3 , MnO_2 , и, следовательно, можно сказать, что в каждом образце присутствует несколько связей типа Me-O, характеризующих различное зарядовое состояние металлических катионов и кислорода.

На рис.2 представлены спектры кислорода элемента сравнения от La_2O_3 и изученных образцов. В оксиде лантана наблюдается два пика при энергиях 529,0эВ (кислород решетки) и 531,9эВ (кислород гидроксида).

В спектре образца соединения без меди положение основного пика $E_{ca}=529,0\text{эВ}$ и дополнительного пика $E_{ca}=533,4\text{эВ}$ соответственно указывают на связь La-O и Ca-O, и эквивалентны положению линий, наблюдаемым в La_2O_3 и CaO. Положение линий неизменно в спектрах для исходного и модифицированного образцов перовскита. Особенности спектра, которые наблюдаются на участке энергий 529,6- 530,0 эВ, соответствуют положениям пиков окислов типа Mn_2O_3 и $\beta\text{-MnO}_2$. Ширина линии на половине высоты максимума интенсивности составляет 3,4эВ.

В спектре образца с добавкой меди наблюдается перераспределение в величинах интенсивности пиков. Так например, интенсивность пика, отвечающая за связь La-O, несколько снизилась, в то время как интенсивность на участке, отвечающему за связь Mn-O, увеличилась. С низкоэнергетической стороны появился дополнительный спутник. Полуширина линии составила 3,8 эВ.

По результатам фазового анализа структура сложных оксидов представляет кубический перовскит. В манганитах с такой структурой наблюдается большое магнитное сопротивление и большая величина электропроводности [5]. Электропроводность образца без меди составила 5 См.см⁻¹, а образца с модификатором меди- 50 См.см⁻¹. Электропроводность перовскитов объясняют наличием разнорядового состояния марганца в составе перовскита, т.е. фазового состава типа $\text{LaMn}_x^{3+}\text{Mn}_{1-x}^{4+}\text{O}_3$ (принятое обозначение ABO_3). Согласно модели Гудинафа [6] для систем, содержащих d-катионы Me^{2+} , Me^{3+} , Me^{4+} и анионы с s,p- состояниями O^{2-} , характерен так называемый перескоковый механизм перемещения носителей заряда (поляронов). В манганитах основными носителями являются электроны, движение которых обеспечивают дырки (полупроводник p-типа). Вклад от ионной составляющей проводимости существенно мал даже при высоких температурах. По этому механизму в конфигурации $\text{Mn}^{3+}\text{-O}^{2-}\text{-Mn}^{4+}$ происходит двойной обмен электронами, т.е. одновременный перенос электрона от Mn^{3+} к O^{2-} , с образованием иона Mn^{4+} , и электрона от O^{2-} к Mn^{4+} . При этом перескакивающие электроны сохраняют свою спиновую ориентацию. Количество катионов Mn^{3+} -и Mn^{4+} в материале соединения разное. Наименьшая концентрация катионов (в данном случае Mn^{4+}) лимитирует величину проводимости материала, которая для систем LaMnO_3 составляет величину порядка 17% моль [7]. Низкая величина энергии активации E_a и наличие ионов Mn^{4+} означают, что манганиты являются полупроводником смешанного типа, т.е. помимо рассмотренного механизма переноса заряда существует механизм переноса электронов, образующихся в результате электронного разупорядочения при замене ионов второй подрешетки ионами гетеровалентных металлов.

Одной из возможностей влияния на электропроводность соединений со структурой ABO_3 является замещение катионов А (La^{3+}) на катионы меньшей валентности В (Ca^{2+}) (допирование). В соответствии с правилом замещения ионы Ca замещают в отдельных узлах решетки ионы La ионные радиусы которых равны 1.02 и 1.04 Å, соответственно. Согласно закона сохранения электронейтральности в элементарной ячейке образуются

ионы Mn^{4+} , компенсирующие изменение заряда. При этом концентрация ионов Mn^{4+} может возрасти до 49% моль. Согласно работы [8], добавка катионов Ca^{2+} дает дополнительный вклад в электропроводность по пути $Mn-O-Ca-Mn$, но перенос заряда по пути $Mn-O-Mn$ остается доминирующим и ограничен числом Mn^{4+} . Добавка меди, осуществленная для технологических целей, меняет величину электропроводности на порядок. Такое увеличение проводимости не может быть объяснено рассмотренными механизмами переноса заряда и связано с дополнительным механизмом переноса.

Для объяснения повышения электропроводности предлагается модель поверхностного переноса. Предполагается, что атомы модификатора находятся как в решетке ячейки (в виде двухвалентного иона, что подтверждается нашими данными) и в виде атомов металлической меди (возможно с примесью оксидных соединений) по границам частиц. При термообработке образца в восстановительной среде по границам частиц образуются тонкие прослойки, в состав которых входит металл-модификатор. Он образует соединение, которое обладает своей величиной проводимости. Таким образом, движение заряда по образцу идет по двум путям - по телу образца (через микросъемы частиц) и по границам частиц. Согласно наших результатов атомы металла-модификатора меди находятся в виде двухвалентных ионов, т.е. образуют соединение типа CuO (медь в решетке ячейки). Соединение прослойки между частицами (металлическая медь с соединениями) создает дополнительное сопротивление параллельное сопротивлению тела образца. В пользу такого подхода служат результаты микрорентгеноспектрального анализа приведенные в [9] для перовскитов, содержащих вместо лантана самарий. На рис.3 приведено растровое изображение участка поверхности образца. На рис.4 приведена сканограмма распределения элемента вдоль выбранной линии. Эти данные подтверждают, что идет образование прослоек по границам частиц и состав этих прослоек содержит только медь (кислород не определяли).

Рассмотренный механизм появления дополнительного образования условий проводимости показывает на новый источник образования метода регулирования величиной проводимости материала, при сохранении других его характеристик (ктр, величина пористости и т.д.).

На основании полученных результатов, рассмотрения теоретических и экспериментальных работ других авторов можно сделать следующие выводы:

полученные результаты по зарядовому состоянию ионов марганца подтверждают существование механизма $Mn^{3+}-O-Mn^{4+}$ проводимости.

Наблюдаемое зарядовое состояние ионов кальция Ca^{2+} и увеличение величины проводимости в образцах $La_{0.7}Ca_{0.3}Mn_{0.97}Cu_{0.03}O_3$, по сравнению с образцом $La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$, подтверждают предположение об увеличении числа ионов Mn^{4+} .

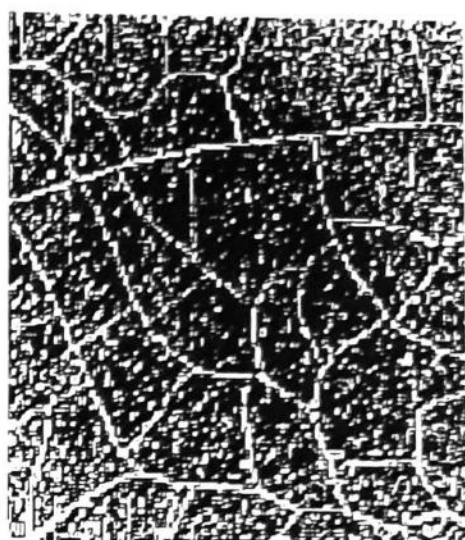


Рис. 3. Электронно-растровое изображение участка поверхности образца



Рис.4. Изменение концентрации меди вдоль выбранного направления

Сложная структура O1s-линий, образованная за счет связей кислорода с разными катионами, вероятно, связана с расширением 2p-полосы кислорода и дополнительным перекрытием этих состояний с spd-состояниями Mn (делокализация электронов).

Предложена модель поверхностного переноса, включающая дополнительные возможности увеличения проводимости материала за счет образования межчастичных прослоек из окиси меди.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sakai Y., Takeda Y., Kato A., Imanishi N., Hatton M., Iio M., Esaki Y. $\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($\text{Ln}=\text{Pr, Nd, Sm and Gd}$) as cathode material for solid oxide fuel cells. // *Solid State Ionics* 1999. V.118. P.187-194.
2. Земцов В.И., Гильдерман В.К., Пальгуйев С.Ф. Некоторые свойства полупроводниковых материалов системы $\text{Eu}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3\text{-CaO}$. // *Неорганические материалы* 1988. Т.24. № 11. С.1865-1868.
3. Larsson S., Satellites in ESCA inner-shell spectra of $3d^0$ transition metal complexes. // *J. Elect. Spec. Rel. Phen.* 1976. V.8. № 3. P.171-178.
4. Шабанова И.Н., Структура электронных спектров внутренних уровней в системах на основе лантана. // *Ф.Т.Т.* 1981. Т.23. №.2. С.501-505.
5. Ключников О.И., Сальников В.В., Богданович Н.М. и др. Химия твердого тела и функциональные материалы, Всероссийская конференция, Екатеринбург 2000, С.172.
6. Rassaiah P.H., Goodenough J.B., First-Order Localized-Electron \leftrightarrow Collective Electron Transition in LaCoO_3 . // *Phys.Rev.* 1967. V.155. N.3. P. 932-943.
7. Kuo J.H., Anderson H.U and Sparlin D.M., Oxidation-Reduction Behavior of Undoped and Sr-Doped LaMnO_3 ; Defect Structure, Electrical Conductivity, and Thermoelectric Power. // *J. Solid State.Chem.* 1990.V.87. P.55.
8. Fuxue J. Tadashi Endo Takizawa H. and Shimada M., Effect of Divalent Cation Substitution on Sinterability and Electrical Properties of LaCrO_3 Ceramics // *J of Sol..St.Chemistry* 1994.V.113. N1. P.138-144.
9. Сальников В.В., Панкратов А.А., Земцов В.И. Влияние восстановления на структуру, оптические и электрические свойства хромита самария, легированного ионами Ca^{2+} и Cu^+ . // IV Международная конференция "Фундаментальные проблемы электрохимической энергетики". Саратов, 1999 г. 23-25 июня. С. 298-300.

SUMMARY. The surface composition of Calcium Lanthanum Manganites is studied by x-ray photoelectron spectroscopy. The charge state of cations included into elemental unit composition as well as the electron distribution changes in electron spectra of complex oxides $\text{La}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{MnO}_3$ and $\text{La}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{Mn}_{0,97}\text{Me}_{0,03}\text{O}_3$ depending on 3d-element of transition metal introduced are investigated. The binding energies La 4d; Ca 2p; Mn 2p; O 1s of element internal levels in these compounds are determined. The changes of La4d and O1s lines shape for modified and non-modified complex oxides are considered.

СВОБОДНАЯ ПОВЕРХНОСТНАЯ ЭНЕРГИЯ ПЛАСТИФИЦИРОВАННЫХ НИТРАТОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Н.В. БАРАНОВА, С.А. БОГДАНОВА, Е.Б. СМОЛА, А.В. КОСТОЧКО

Казанский государственный технологический университет, Казань, Россия

E – mail: kostochk. @c nit. ksu. ras. ru.

АННОТАЦИЯ. На основании измерения краевых углов смачивания тестовыми жидкостями определены значения свободной поверхностной энергии и ее компонентов для нитрата целлюлозы, пластифицированного эфирами фталевой кислоты. Установлено, что поверхностные энергетические характеристики экстремально изменяются в зависимости от природы пластификатора и его содержания в композиции. Выявлена концентрационная область возможного возникновения вторичной упорядоченной структуры с участием пластификатора.

Найдена корреляция величин разрушающего напряжения и свободной поверхностной энергии для исследуемых композиций. Высказаны предположения о взаимосвязи совместимости пластификаторов с НЦ и строения граничных слоев.

Свободная поверхностная энергия полимеров является важным параметром в физической химии поверхностных явлений и играет существенную роль при получении гетерогенных композиционных материалов, особенно в регулировании процессов смачивания, растекания и в формировании адгезионных соединений.

В последние годы возрос интерес к исследованиям влияния факторов, связанных со спецификой получения полимерных материалов, на величину свободной поверхностной энергии высокомолекулярного соединения и ее компонентов. Особое внимание при этом уделяется полимерам, характеризующимся сильным межмолекулярным взаимодействием, наличием функциональных групп в граничных слоях, возникновением микрогетерогенностей различного уровня /1-4/.

Нитраты целлюлозы (НЦ) являются одними из самых интересных и пространственных полимеров, характеризующихся неоднородностью на разных уровнях молекулярной организации. Введение пластификатора существенно изменяет весь комплекс свойств этих полимеров и, несомненно, оказывает влияние на их структуру. Вопросы совместимости пластификаторов с полимером, оценки параметров взаимодействия компонентов изучены в ряде работ /5-10/, однако строение граничных слоев

полимера, его поверхностные энергетические характеристики, кислотно-основные свойства исследованы недостаточно. Между тем, именно эти сведения были бы полезны и интересны как с точки зрения расширения наших представлений о межфазных явлениях в полимерах, так и при изучении формирования структуры наполненных НЦ, а также при регулировании их основных эксплуатационных свойств, таких как механическая прочность, эластичность и физико-химическая стабильность.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами исследования являлись пластифицированные эфирами фталевой кислоты нитраты целлюлозы (НЦ) с содержанием азота $11,89 \div 12,26$ %. Пластификаторы (диметилфталат (ДМФ), дибутилфталат (ДБФ) и диоктилфталат (ДОФ)) марки х.ч. предварительно подвергали очистке перегонкой в вакууме, их количество в композиции варьировалось от 25 до 45 масс. %. Получение пластифицированных образцов осуществлялось смешением в водной среде с последующем вальцеванием смеси НЦ с пластификатором.

Свободная поверхностная энергия (СПЭ) (γ_s) полимерного материала, ее полярная (γ_s^p) и дисперсионная (γ_s^d) составляющие определялись по значениям краевых углов смачивания тестовыми жидкостями, измеренных с помощью катетометра КМ-8, модифицированного насадкой окуляр-микрометра. Поверхностное натяжение тестовых жидкостей и его составляющие приведены в таблице 1.

Величина краевых углов смачивания определялась на основании измерения параметров не менее десяти капель, нанесенных микрошприцом при температуре 293 ± 274 К. Расчет СПЭ по полученным значениям краевого угла смачивания проводился графически в соответствии с концепцией Фоукса по уравнениям Оуэнса-Вендта.

Таблица 1. Поверхностное натяжение жидкостей, мДж/м²

Вещество	γ_s	γ_s^d	γ_s^p
Вода	72,2	22,0	50,2
Глицерин	64,0	34,0	30,0
Формаид	58,3	32,3	26,0
Диодметан	50,8	48,5	2,3
Этиленгликоль	48,3	29,3	19,0
Трикрезилфосфат	40,7	36,2	4,5

График в координатах $\gamma_s \cdot 0.5(1 + \cos\alpha) / (\gamma_s^d)^{0.5} - (\gamma_s^p / \gamma_s^d)^{0.5}$ представляет собой прямую линию с коэффициентом корреляции не менее 0.93. При обработке экспериментальных данных использовался метод наименьших квадратов.

Определение деформационно-прочностных свойств модельных образцов проводилось согласно ГОСТ 14685-78 со скоростью деформации равной 10 мм/мин.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты исследования СПЭ НЦ, пластифицированного эфирами фталевой кислоты с разной длиной углеводородного радикала, представлены на рисунках 1-3. Содержание пластификатора варьировалось от 25 до 45 масс. %. Анализ полученных закономерностей показывает, что как и полная СПЭ, и ее составляющие экстремально изменяются с ростом содержания пластификатора в НЦ, причем наблюдаемые максимумы на кривой концентрационной зависимости γ_s обусловлены существенным вкладом полярной составляющей. Область максимальных значений СПЭ зависит как от содержания пластификатора, так и от длины углеводородного радикала. Максимум γ_s смещается от величины 47,3 мН/м при 40% ДМФ до 44,4 мН/м при 35% ДБФ и снова возрастает до 49 мН/м, но уже при меньшем содержании ДОФ - 30%. Дисперсионная составляющая (γ_s^d) СПЭ, обусловленная неполярным взаимодействием, с ростом содержания пластификатора плавно снижается для образцов с диметилфталатом и имеет незначительные минимумы для образцов, содержащих дибутилфталат и диоктилфталат. Достаточно высокие для полимера значения СПЭ свидетельствуют об интенсивном межмолекулярном взаимодействии, по-видимому, обусловленным водородными связями типа $\text{OH}\dots\text{OH}$, $\text{OH}\dots\text{O}$, $\text{OH}\dots\text{O}_2\text{NO}$.

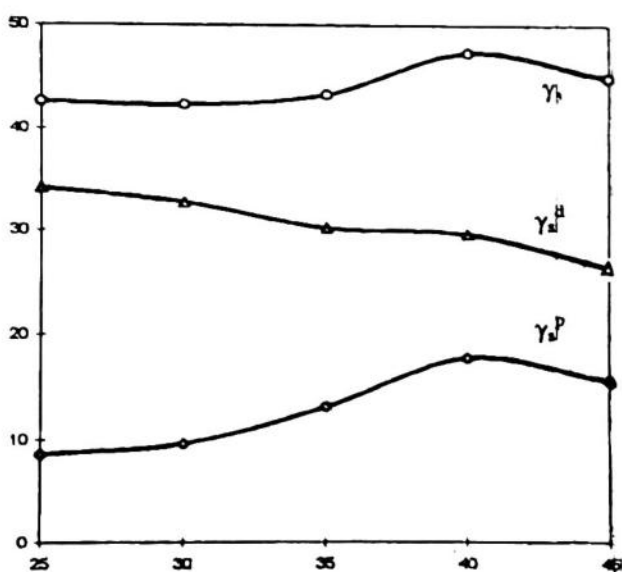


Рис.1. Влияние содержания диметилфталата на энергетические характеристики поверхности пластифицированного НЦ

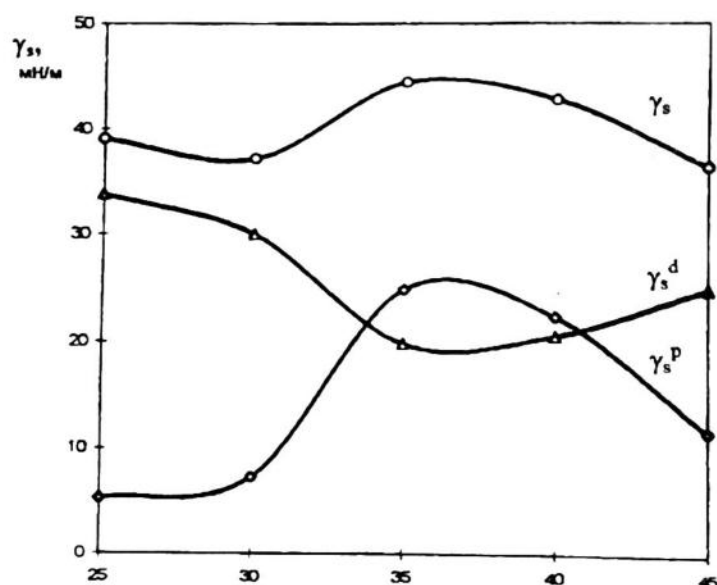


Рис.2. Влияние содержания дибутилфталата на энергетические характеристики поверхности пластифицированного НЦ

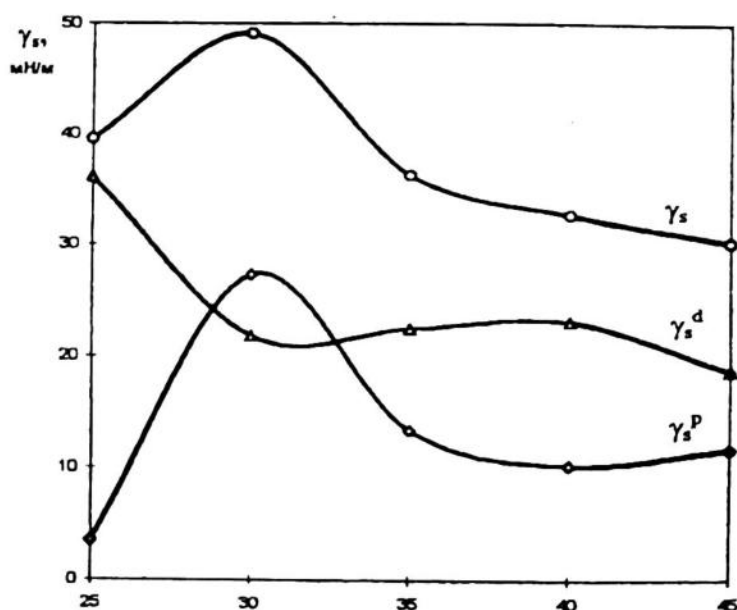


Рис.3. Влияние содержания диоктилфталата на энергетические характеристики поверхности пластифицированного НЦ

Зарегистрированное повышение СПЭ при 30-40 %-ном содержании пластификатора указывает на происходящие процессы структурообразования в полимере в присутствии пластификатора.

Анализ литературных данных свидетельствует, что одновременно с процессом разупорядочения в НЦ при введении пластификатора происходят структурные превращения, позволяющие предполагать наличие образования новой упорядоченной структуры. В

определенной области содержания пластификатора, по результатам исследований, проведенных методом ИК-спектроскопии [7], отмечены некоторые "антипластификационные" эффекты. На основании результатов комплексных рентгенографических исследований структуры и изучения термодинамических параметров взаимодействия компонентов пластифицированных нитратов целлюлозы [5] сделано предположение о том, что в концентрационной области от 30 до 50 % пластификатора в таких композициях должны преобладать процессы упорядочения полимерных цепей, тогда как при больших содержаниях - процессы разупорядочения. Новая упорядоченная структура характеризуется большими (по сравнению с исходной) межмолекулярными расстояниями, что связано с включением в нее молекул пластификатора.

Представленная модель обусловлена структурной неоднородностью индивидуального и пластифицированного НЦ, способностью пластификатора в зависимости от его сродства к данному полимеру проникать в его исходные упорядоченные области. Поскольку, термодинамическая совместимость пластификатора с полимером уменьшается с ростом углеводородного радикала [5], замещение водородных связей $\text{OH}\dots\text{O}_2\text{NO}$ на более сильные $\text{OH}\dots\text{O}_2\text{C}$ с молекулами пластификатора наиболее эффективно протекает при введении ДМФ и ДБФ. При использовании ДОФ, по-видимому, проявляется влияние стерического фактора, увеличивающийся размер молекул пластификатора препятствует проникновению его в высокоупорядоченные области полимера.

Это подтверждается полученными значениями полярной составляющей СПЭ в зависимости от типа и содержания пластификатора. Наибольший вклад полярной составляющей СПЭ наблюдается при пластификации ДОФ, имеющим меньшее сродство к НЦ: при содержании ДОФ 30 % полярная составляющая возрастает до 23,2 мН/м (рис. 3), в то время как для ДБФ максимальное возрастание γ_s^p соответствует 35 % пластификатора и равно 19,6 мН/м (рис. 2), а для ДМФ максимум полярной составляющей при 40 % составляет 17 мН/м (рис. 1). Очевидно, ДОФ в меньшей степени экранирует межмолекулярные взаимодействия полярных групп.

Таким образом, результаты исследований показывают, что процессы структурной перестройки затрагивают не только объемную фазу полимера, но и граничные слои. СПЭ полимера является функцией отклика не только энергетических параметров поверхности, но и отражает межмолекулярные взаимодействия макромолекул при структурных изменениях в полимере в целом.

Вместе с тем, поведение пластификатора в граничных слоях композиции имеет и свою специфику. Так, на первый взгляд, в рассматриваемом ряду пластификаторов наблюдается несоответствие совместимости пластификатора с полимером и количества его композиции, которое вызывает максимальное возрастание СПЭ. Для менее совместимого с НЦ ДОФ этот максимум отмечается уже при 30%-ном содержании в

системе. Это может быть связано с концентрированием пластификатора в граничном слое, которое наиболее ярко выражено для менее совместимых с НЦ пластификаторов. По данным исследований методом ЯМР /10/ в низкотемпературной области коэффициент самодиффузии молекулы ДМФ оказался меньшим, чем у молекул ДБФ, а для ДОФ наблюдается максимум. Следовательно, ДОФ может вытесняться в граничный слой и процессы формирования новой упорядоченной структуры в поверхностном слое начинаются при меньших концентрациях ДОФ в системе в целом. Необходимо также учитывать и то, что в случае ввода пластификатора вальцеванием неоднородность матрицы НЦ более заметно влияет на его распределение.

В соответствии с представлениями классической коллоидной химии, а также данных, полученных при изучении межфазных явлений полимерных композиционных материалов /4/, высказано предположение о наличии вполне определенной взаимосвязи поверхностных энергетических характеристик и физико-механических свойств.

С целью подтверждения приведенных выше предположений в рамках данной работы были проведены физико-механические испытания образцов НЦ, пластифицированных эфирами фталевой кислоты, результаты которых представлены на рис. 4.

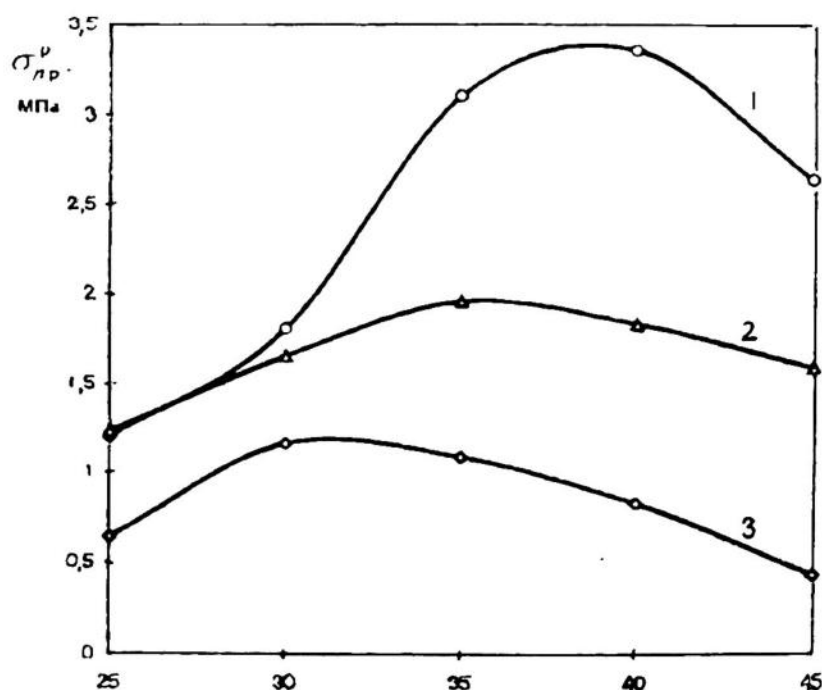


Рис.4. Влияние содержания пластификатора на прочность при растяжении НЦ, пластифицированного диметилфталатом (1), дибутилфталатом (2), диоктилфталатом (3)

Эти результаты указывают на корреляцию между значениями СПЭ и физико-механическими свойствами образцов – отмечено возрастание предела прочности при растяжении (σ_{np}^p) в области 35-40 % содержания ДМФ, 30 – 40 % содержания ДБФ и 30 % - ДОФ. Возрастание, по-видимому, связано с упорядочением полимерной системы за счет образования новых структур в указанной области концентраций.

Обнаруженная связь между величинами поверхностных энергетических характеристик и физико-механических свойств пластифицированных НЦ указывает на то, что изменения γ_s не являются только поверхностными эффектами, а определяют изменения когезии в системе.

ВЫВОДЫ

1. Методом краевых углов смачивания определены энергетические характеристики поверхности пластифицированных нитратов целлюлозы – полная свободная поверхностная энергия, ее полярная и дисперсионная составляющие.
2. Показано, что в исследуемом диапазоне содержания пластификатора в полимере энергетические характеристики поверхности меняются экстремально. Наибольшие значения поверхностной энергии НЦ соответствуют 30, 35 и 40%-ному содержанию ДОФ, ДБФ и ДМФ и обусловлены преимущественным вкладом ее полярной составляющей. Сделано предположение о взаимосвязи возникновения новых упорядоченных структур в молекулярно неоднородном пластифицированном НЦ и возрастании СПЭ.
3. Установлено, что максимальное значение СПЭ НЦ смещается в область меньших концентраций с ростом углеводородного радикала эфиров фталевой кислоты, что связано с вытеснением менее совместимых с НЦ пластификаторов в граничный слой полимера.
4. Выявлена корреляция величин разрушающего напряжения и свободной поверхностной энергии для исследованных систем, что указывает на взаимосвязь объемных и поверхностных свойств пластифицированных НЦ и может быть использовано при исследовании свойств композиционных материалов на их основе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Estimation of the Surface Tension of a Solid: Application to a Liquid Crystalline Polymer. //T.Correia, J. J. Moura Ramos, B. J. V. Saramago, J. C. G. Calado. //Journal of Colloid and Interface Science. 1997. V.189. - P. 361-369.

2. Поверхностная энергия и структура привитых слоев гребнеобразного ЖК-полимера. /Чалых А.Е., Степаненко В.Ю., Тальрозе Р.В., Василец В.Н., Юранова Т.И., Вишневская И.А. //Высокомолекулярные соединения. - Сер. А, Т.41.-1999.-№11.-С.1750-1755.
3. The Role of Primary Aromatic Amines in the Intensification of Adhesion Interaction in Polyethylene-Steel Systems. /Л.А. Starostina, O.V. Stoyanov, S.A. Bogdanova, R.Ja. Deberdeev, V.V. Kurnosov and G.E.Zairov. //Polymer and Polymer Composites. - V.6, № 8. - 1998. - P. 523-533.
4. Липатов Ю.С. Межфазные явления в полимерах. Киев: Наукова думка. - 1980. - 260 с.
5. Головин В.А., Лотменцев Ю.М. Исследование структуры и термодинамических параметров взаимодействия компонентов в пластифицированных нитратах целлюлозы. //Высокомолекулярные соединения. - Сер. А, Т.23.-1981.-№ 6.-С. 1310-1314.
6. Головин В.А., Лотменцев Ю.М. Исследование природы структурных переходов и механизма пластификации нитратов целлюлозы. //Высокомолекулярные соединения. - Сер. Б, Т.25. -1983. - № 1.-С. 59-61.
7. Неоднородность молекулярной структуры нитратов целлюлозы и распределение в них дибутилфталата по данным ИК - спектроскопии./Коваленко В.И., Кузьмин А.А., Мазитова В.А., Маклакова Л.Н. //Высокомолекулярные соединения. - Сер. Б, Т.37.-1995.- № 5.-С. 855-858.
8. О локализации ОН-групп в аморфно-кристаллических областях нитратов целлюлозы. /Кузьмин А.А., Адаева В.А., Косточко А.В., Коваленко В.И., Маклакова Л.Н. //Высокомолекулярные соединения. - Сер. Б, Т.34.-1992.- № 7.-С. 66-72.
9. Скирда Л.А., Косточко А.В. Исследование однородности распределения пластификатора в НЦ методом ЯМР с импульсным градиентом магнитного поля. //Высокомолекулярные соединения. - Сер. А, Т.26.-1984.-№ 6.-С. 1253-1257.
10. Косточко А.В. Специальные полимеры и композиции (Избранные статьи). Казань: Матбугат йорты, 1999. -224 с.
- 11.Червоненкис А.А. Диффузия и вязкость некоторых эфиров фталевой кислоты. //Некоторые проблемы физической химии (Сборник статей). Под ред. проф. А.Е. Чалых. -М.: ИФХ РАН, 1997. С. 50-53.

SUMMARY. The values of free surface energy and its components for cellulose nitrate plasticized by esters of phthalic acid are determined on the basis of the measurement of edge wetting angles using tested liquids. It is established that surface energetic characteristics are extremely changed depending on the plasticizer nature and its content in the composition. The concentration region of the possible formation of the secondary ordered structure with the plasticizer participation is found out. The correlation between values of the breaking stress and the free surface energy for compositions being investigated is determined. The dependence of plasticizer compatibility with cellulose nitrate and the boundary layers structure is supposed.

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ

УДК 54.022+539.193

POSSIBLE METAL-CATALYSED REACTION PATHWAY FROM BENZENE TO BIPHENYL

SANTIAGO MELCHOR FERRER

Grupo de Modelizacion y Diseno Molecular Instituto de Biotecnologia Universidad de Granada E-18071 (SPAIN)

АННОТАЦИЯ. В этой работе представлены квантовохимические исследования влияния катиона ванадия на процесс образования химической связи между двумя молекулами бензола.

INTRODUCTION

The use of catalysts has made the synthesis of Carbon Nanotubes (CN's) easier and faster in every synthetic pathway, including both high and low energy methods. The catalysts usually contain metal ions, atoms or clusters, that stick easily to the graphitic surfaces, attracted by the high electron density of the π resonant bonds; moreover, these metallic atoms and clusters can move almost freely over these surfaces, as can be seen in the fact that the CN's are easily filled with metals. This attraction is interesting by itself, but the binding of metallic ions with polyaromatic hydrocarbons is accompanied by geometrical and electronic changes in the carbon skeleton. In an earlier work, it has been shown that some transition metal cations induce heavy changes in the benzene molecule, at a relatively low energetic cost. If the transition metal ions act as catalysts, it would be more convenient a metal that sticks with a moderate interaction energy, but produces changes in the benzene structure. In the work mentioned above, the V^+ and Co^+ ions were shown to satisfy these requirements, being good candidates to be catalysts.

In this context, a model of the polymerization should be proposed to understand the energetics of these processes and to discover if there is a possibility of polymerization. To investigate this, we have selected the V^+ ion to test a pathway from two units of benzene to biphenyl.

METHODOLOGY

Ab-initio self-consistent field (SCF) calculations have been carried out with the Gaussian98 (A.7) program. The geometry structures and single point energies were calculated using the 3-21G* basis set. Although the basis sets used are quite small, these basis allow us to discuss about the relative energetic differences. Further calculations on these complexes at a higher level are under development and the results will be published elsewhere.

A topological analysis of the electronic distribution of the intermediate products was performed through the Electron Localization Function (ELF) analysis, using the ToPMoD series of programs. The ELF analysis studies the topology of the electronic-pair density, by means of the local maxima and minima of the ELF. The maxima corresponds to points where two electrons are paired, and therefore, to covalent bonds or filled atomic orbitals. Each maximum is surrounded by a region characterised by the property that every point of this region is connected with the local maximum with an always-positive gradient path. These regions are called basins, and can be subdivided in atomic core basin if it contains an atomic nucleus, protonated basins, if the basin contains a proton, monosynaptic basins, if the basin is only connected to a nucleus, and disynaptic basins, if the basin is between two nuclei.

The model proposed to simulate the reaction pathway will consist of three initial molecules and a series of geometries that are described below

- Reactive molecules : Vanadium cation and two benzene molecules, isolated.
- Sandwich complex **1** : The metal is between the two benzene rings, which are parallel.
- Transition state **2** : Maintaining the benzene-vanadium distances, the benzene rings approximates themselves.
- Product complex **3** : Biphenyl attached to the ion, and an hydrogen molecule.
- Products : Vanadium cation, biphenyl and hydrogen molecule.

It must be stated that the third point is not a proper transition state, that is, a geometry of unstable equilibrium. Such a geometry can be found and interesting electronic properties could be extracted from this, but its finding requires large amounts of computational time and several guess geometries. Therefore, the third point will be used only as an approximation to the real transition state.

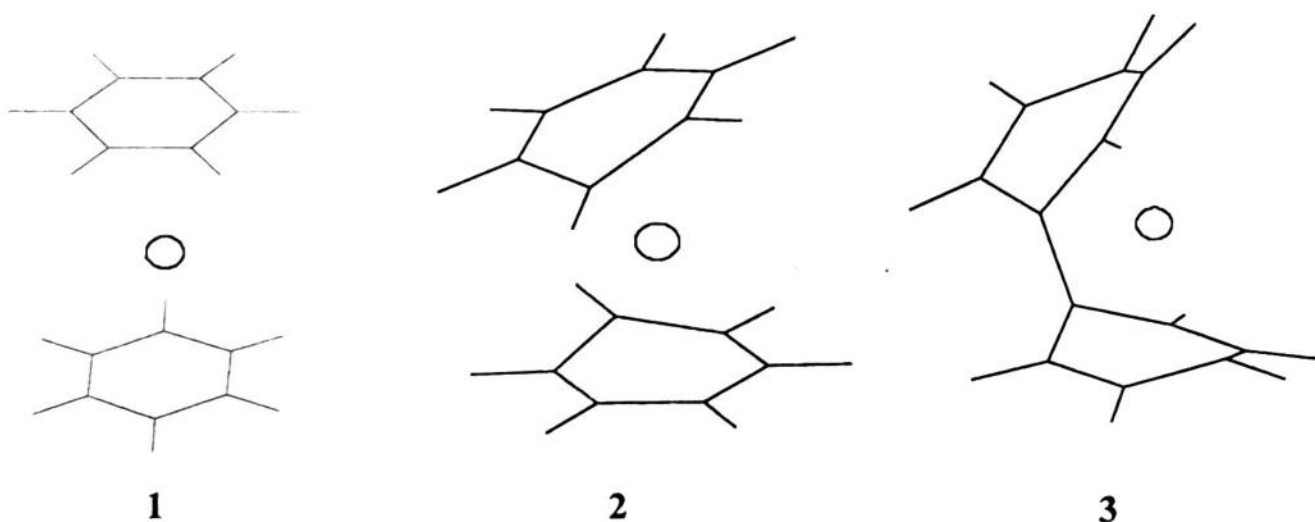


Fig. 1.

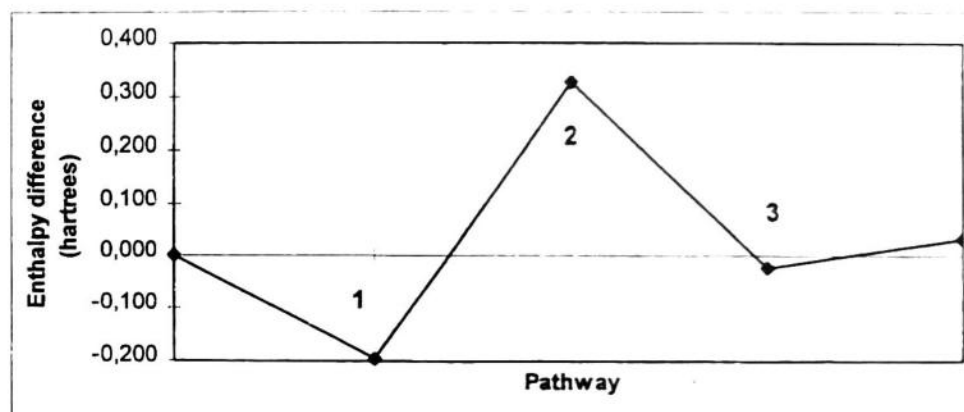
Results and Discussion :

After optimization of the proposed geometries, the obtained energies, bond distances and the electronic wavefunction were analysed. The energetic results are depicted in Table 1 and Graph 1.

TABLE 1

	Energy (hartrees)	H (hartrees)
Reactives	-1396,7561	0,0000
1	-1396,9525	-0,1964
2	-1396,4277	0,3283
3	-1396,7783	-0,0222
Products	-1396,7226	0,0335

GRAPH 1



In the Graph 1 can be observed that complexes 1 and 3 are more stable than the reactives, and 2 is highly unstable. The height of the energy barrier from 1 to 3 is not the energetic value of 2, because 2 is not a true transition state, but it is an indication of the order of magnitude of the energy barrier.

From the geometrical standing point, the most relevant fact is the bond length alternation of complex 3. The bridge bond between the two benzene rings has a distance of 1.392 Å, near to the value in Benzene. But much shorter than the neighbor bonds 1.478 Å) This makes stronger the union between the two benzene rings.

From the point of view of the ELF, the effects of the Vanadium cation are clearly visible. In Figure 2 are depicted (for complex 3 and a Benzene-Vanadium complex) the different space regions where the electron pair density is high, called basins. The basins corresponding to C-H bonds are depicted in cyan, the atomic core basins in red and the C-C bonds basins in green. Apart of these basins, other basins appear. These are regions where there is one or more electronic pairs, but are not associated with any bond, and therefore these basins correspond to reactive sites, ready to accept an electrophilic substituent.

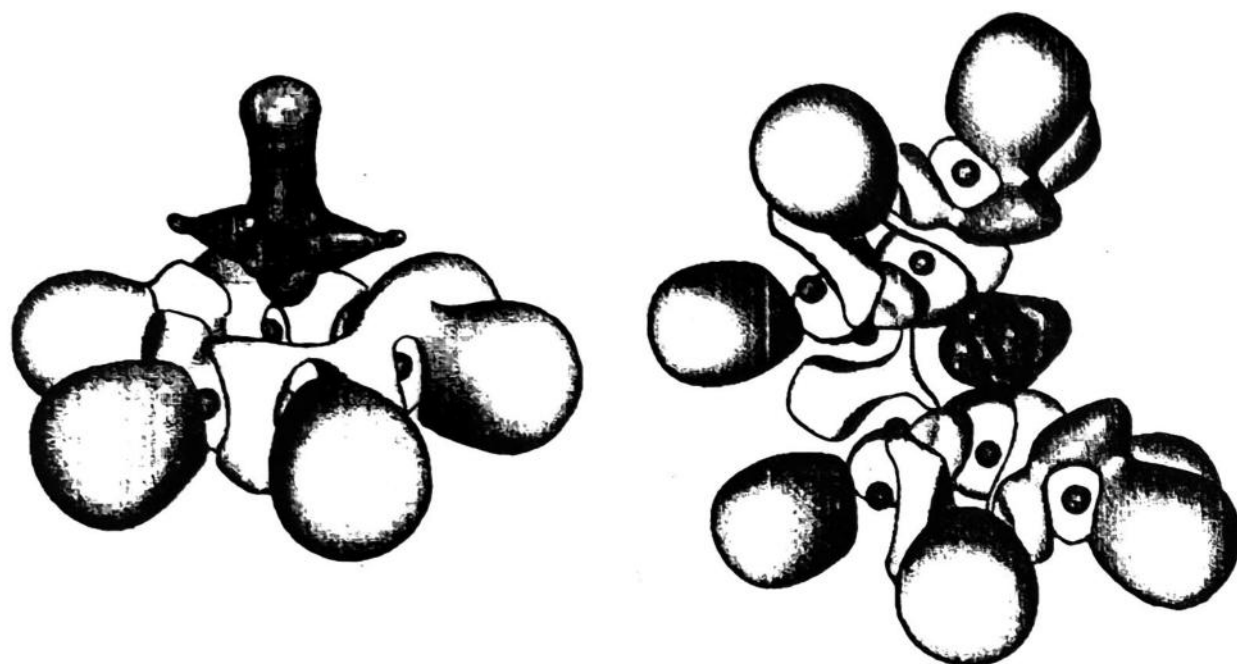


Fig. 2.

In Figure 2a these sites (depicted in yellow) are two in opposite points of the benzene ring, and in Figure 2b (in magenta), the reactive basins appear at the extremes of biphenyl. This lead to think that the vanadium cation favors the polymerization of benzene by constructing C-C bonds between benzene rings.

Conclusions :

From the above analysis, a possible reaction pathway to lead to polymerization of benzene is proposed. The energy barrier is not well established, but geometrical and electronical data for the C-C bridge bond between benzene rings is strong with a certain double character, and additionally, the intermediate complex 3 is quite stable. Reactive sites are observed when the Vanadium cation is near a benzene ring, that can cause polymerization. The search of the true transition state between complexes 1 and 3 is currently on investigation, and a deeper analysis of the properties of these complexes will be published in the future.

ABSTRACT. In this work, the action of the vanadium cation is studied as catalyst of two benzene molecules leading to biphenyl. To achieve this goal, a approach to the reactive geometry was made and analysis of the intermediate products were carried out within the frame work of the AIM theory and ELF.

ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА И ПРИРОДА ХИМИЧЕСКОЙ СВЯЗИ В ПОЛИТИПАХ КАРБИДА КРЕМНИЯ: 2Н, 3С SiC. СХОДСТВО И РАЗЛИЧИЕ

В.В. ИЛЯСОВ, Т.П. ЖДАНОВА, И.Я. НИКИФОРОВ, А.В. ИЛЯСОВ

Донской государственный технический университет. Ростов-на-Дону

E-mail: victor.ilyasov@rost.ru

АННОТАЦИЯ. Методом локального когерентного потенциала в рамках теории многократного рассеяния рассчитана электронная энергетическая структура 3С и 2Н политипов кремния. Кристаллический потенциал рассчитан в МТ-приближении. В рамках одного приближения проведено сравнение электронной энергетической структуры рассматриваемых политипов кремния. Рассчитанные парциальные плотности электронных состояний сопоставлены с экспериментальными рентгеновскими эмиссионными спектрами кремния и алмаза, а также *K*-краем поглощения кремния.

Наблюдаемый в последние годы рост числа экспериментальных исследований [1-6], посвященных изучению свойств широкозонных полупроводниковых материалов (SiC, BN, GaN и др.), обусловлен их чрезвычайной перспективностью для создания высокотемпературных приборов в микро- и оптоэлектронике. Известно, что при выращивании кристаллов карбида кремния высока вероятность получения сравнительно крупного зародыша кубического политипа 3С при избытке кремния и гексагонального политипа 2Н (типа вюрцит) при относительном избытке углерода [3]. Электронная структура кристаллов 3С SiC достаточно хорошо изучена как зонными [7-9], так и рентгеноспектральными [3,7] методами. Однако, особенности электронной структуры 2Н политипа карбида кремния практически не изучены. Традиционные методы исследования локальных плотностей электронных состояний (LDOS) в кристаллах, в частности, метод ультрамягкой рентгеновской эмиссионной спектроскопии (UFXES) [3], не дают исчерпывающей информации об особенностях структуры вершины валентной полосы (ВВП) кристалла. Поэтому представляется интересным на примере небольших кластеров (размером не более 48 атомов) продемонстрировать возможности кластерного приближения локального когерентного потенциала и изучить особенности электронной структуры 2Н и 3С политипов карбида кремния.

МЕТОД РАСЧЕТА

В данной работе был построен кристаллический потенциал нитрида бора, который вычислялся как сумма кулоновского потенциала, обменного члена и потенциала Маделунга на основе МТ-приближения для кристаллической решетки. При этом построении учитывались вклады соседних атомов 15 координационных сфер. Принималось во внимание то

обстоятельство, что кристаллическая структура типа вюрцит представляет собой четыре встроенные элементарные гексагональные ячейки [10]. Потенциал Маделунга, вычисленный по методу Эвальда и учитывающий электростатический вклад различных подрешеток в кристаллический потенциал, можно представить следующим образом:

$$\varphi_{11}=\varphi_{22}=-4.5849q/a; \varphi_{12}=\varphi_{21}=-0.80194q/a \text{ - для сфалерита } 3C \text{ SiC,}$$

$$\varphi_{11}=\varphi_{22}=-3.242q/a; \varphi_{12}=\varphi_{21}=-0.91568q/a \text{ - для вюрцита } 2H \text{ SiC}$$

(φ_{ii} - потенциал, создаваемый атомом бора ($i=1$) или азота ($i=2$) на атомах собственной подрешетки; φ_{ij} - потенциал, создаваемый атомами i -ой подрешетки на атомах j -ой подрешетки).

Обменный потенциал строился в X_{α} -приближении Слейтера

$$V_{\alpha}(r) = -\alpha 6 (3/8\pi \rho(r))^{1/3},$$

где $\rho(r)$ - электронная плотность атома сорта А (В). Обменная поправка α должна удовлетворять теореме вириала [9]. В данной работе проводилось варьирование параметра α в интервале от 2/3 до 1. Приводимые ниже расчеты плотности электронных состояний (DOS) соответствуют значению $\alpha = 2/3$. Кристаллохимические характеристики и кристаллический потенциал для решеток исследованных в данной работе приведены в таблице 1 для параметров решетки, полученных из рентгеноструктурных исследований. Построенные кристаллические МТ - потенциалы использовались при решении радиального уравнения Шредингера для $l = 0,1$ (d-состояния для легких элементов Si и С не учитывались) в интервале энергий от 0.02 до 1.5 Ry с постоянным шагом 0.02 Ry.

Таблица 1. Кристаллохимические характеристики и кристаллический потенциал исследуемых соединений

	Тип решетки			
	Сфалерит		Вюрцит	
	Si	C	Si	C
Параметр решетки (нм)	0.43596		a=0.30760 c/a=1.63	
Координационное число	4		4	
Число атомов в элементарной ячейки	8		4	
Радиус МТ-сферы (ат.е.)	1.97717	1.56526	1.62409	1.50784
Радиус W-S сферы (ат.е.)	2.81490	2.22840	2.35270	2.18430
Число электронов в МТ-сфере	12.0580	4.56200	10.9230	4.12410
Потенциал между МТ-сферами, Ry	- 0.001307		- 0.011741	
Плотность заряда между МТ-сферами, эл/(а.е.) ³	0.03700		0.075164	

Локальные парциальные плотности состояний элементов вычислялись в случае 3С SiC для кластера, состоящего из 47 атомов в 5 координационных сферах, а в случае 2Н SiC - из 48 атомов в 6 координационных сферах:

$$n_l^A(E) = -\frac{\sqrt{E}}{\pi} \int_0^{r_{\text{вз}}} (r R_l^A(E, r))^2 dr \frac{\text{Im Tr } T_{lm,l}^{00,A}(E)}{\text{Im } t_l^A(E)},$$

где l - орбитальное квантовое число; $R_l^A(r)$ - радиальные волновые функции атома типа А; $T_{lm,l}^{00,A}$ - матричный элемент оператора рассеяния.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

Результаты расчета локальных парциальных плотностей состояний кремния в соединениях SiC в сравнении с Si $L_{2,3}$ спектрами эмиссии и K -края поглощения кремния в 3С SiC [7,10] приведены на рис.1. Локальные парциальные плотности 2р-состояний кремния в 3С SiC и 2Н SiC сравнивались с экспериментальными рентгеновскими K -полосами испускания кремния в 3С SiC (рис.2, а) и углерода на (рис.2, б). Сопоставление теоретических и экспериментальных энергетических спектров проводилось по максимуму D. Наблюдаемый на эксперименте низкоэнергетический пик А, обусловленный, по-видимому, вкладом квазиостовных 2s-электронов элементов, входящих в соответствующие соединения нами не рассчитывался. Низкоэнергетический пик В' и В'' на теоретических кривых полных плотностей состояний кремния (рис.1.) соответствует пику В на теоретической кривой [7], хотя не наблюдается на экспериментальной кривой той же работы. В тоже время пик В' соответствует точке X₃ Ван Хофа (на шкале энергии) и не противоречит представлениям, развитым в [7]. Данный пик имеет сингулярный характер и обусловлен, на наш взгляд, гибридизацией 2р-состояний кремния и углерода в вюрцитной (при энергии 0.08 Ry) и в сфалеритной (при 0.18 Ry) модификациях. Особенность С', коррелирует с пиком С на экспериментальной кривой и образуется в основном sp-состояниями углерода 3С SiC. Обращает внимание тот факт, что пик В и С при переходе от сфалерита к вюрциту испытывают расщепление, которое обусловлено 2р-состояниями углерода в данных модификациях.

Высокоэнергетические пики D' (0.48Ry), D'' (0.34 Ry) формируются pd-состояниями кремния и р-состояниями углерода, причем вклад углерода для сфалерита в 4.5 раз и для вюрцита в 9 раз превышает вклад кремния: следует отметить, что интенсивность максимума D' в 2 раза меньше особенности D''. Вершина валентной полосы в вюрците на 0.14 Ry уже, чем у сфалерита. Энергетические расстояния между пиками В'' и D'' в 1.5 раза меньше, чем между соответствующими пиками в 3С SiC. По нашему мнению, именно эти изменения электронной структуры приводят к увеличению ширины запрещенной полосы при переходе от политипа 3С к политипу 2Н карбида кремния.

Сравнение K -края поглощения кремния с нашими расчетами показало, что локальная парциальная плотность состояний кремния в 3С SiC удовлетворительно коррелируется с энергетическим K -краем кремния и позволяют оценить их вклад в особенности а, б, с,

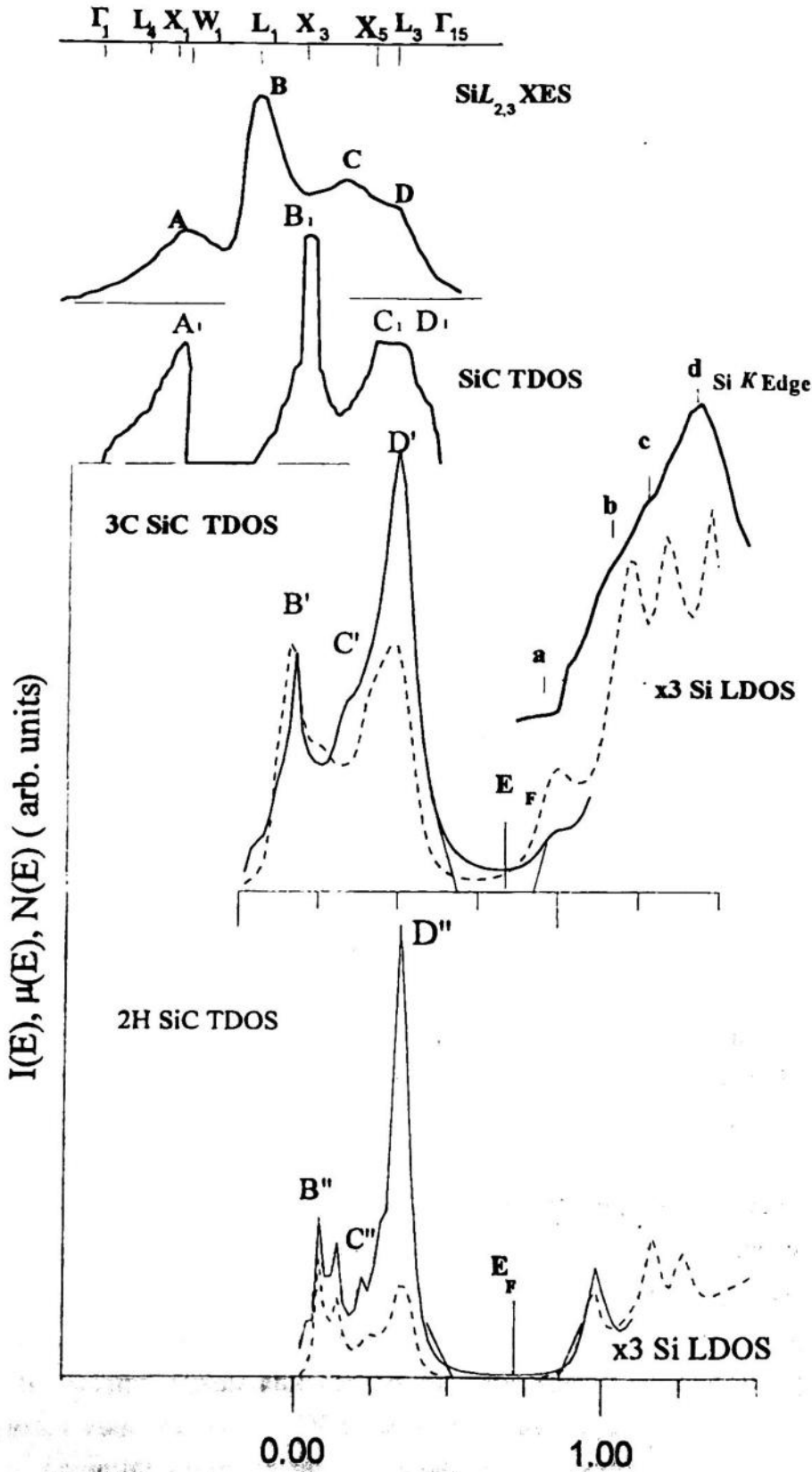


Рис. 1. Рентгеновские спектры Si и плотность заполненных и свободных состояний 3C SiC и 2H SiC: $L_{2,3}$ спектр Si [7], Si K край [10], TDOS (расчёт ОПВ) (—) [7] в SiC, TDOS (—), LDOS (-----) (наст. расчёт)

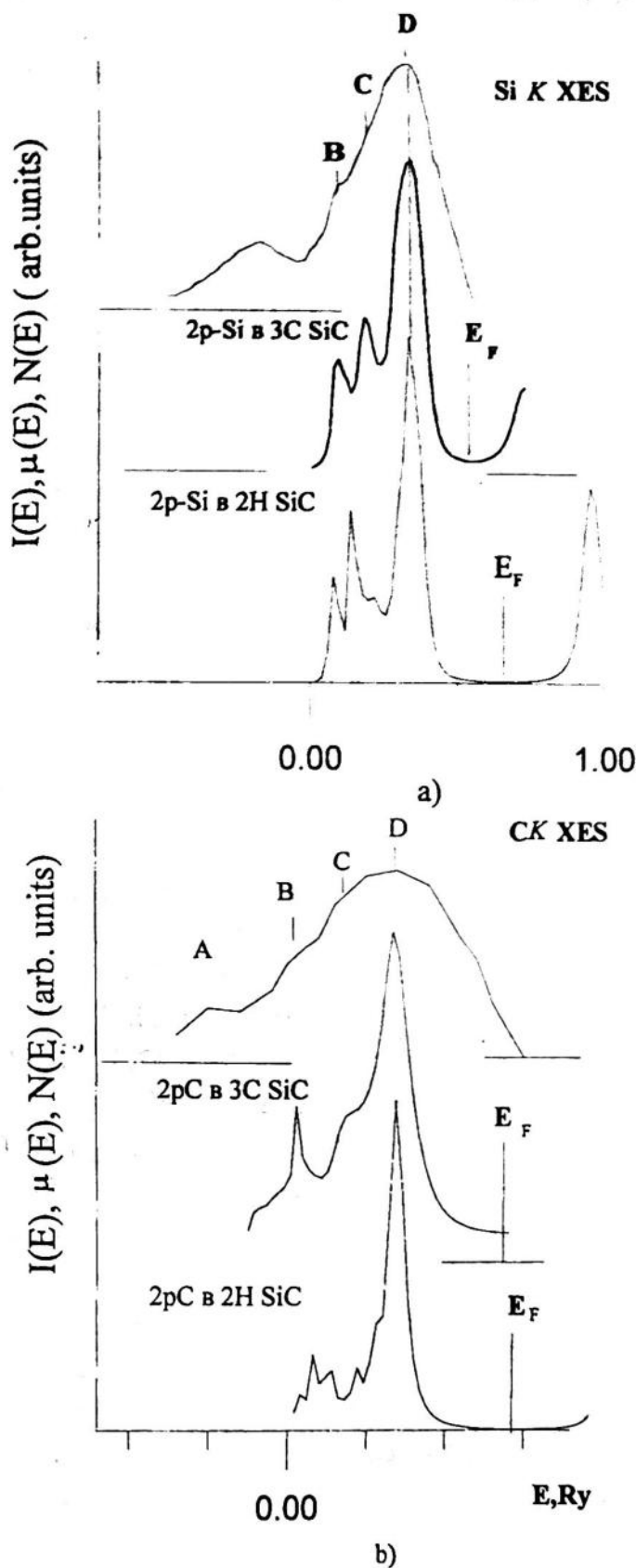


Рис. 2. Рентгеновские спектры Si и плотность заполненных и свободных состояний 3C SiC и 2H SiC: а) К спектр Si в SiC [7] и Si 2p-состояния (наст. расчет); б) С К XES[11]

d электронного спектра. В частности пик а в соединении 3С SiC формируется рd-состояниями, в то время как в соединении 2Н SiC наряду рd-состояниями существенный вклад вносят и s-состояния. Пик с определяется р-состояниями в соединении 3С SiC, однако, для 2Н SiC существенный вклад вносят рs-состояния, d-состояния хотя и не значительны, но составляют 10%.

Сопоставление рентгеновских эмиссионных спектров валентной полосы кремния (рис2, а) и углерода (рис2, б) с локальными парциальными плотностями 2р-состояний в 3С и 2Н поли типах карбида кремния показывает на их удовлетворительное согласие. Следует отметить, что особенность С, наблюдаемая на экспериментальной Si K XES, в теоретических спектрах выявилась контрастно на кривой Si 2р-состояний в поли типе 3С, а в поли типе 2Н испытала расщепление и понижения энергии локализованного состояния (0.18 Ry). Сравнение ширин ВВП локальных 2р-состояний углерода в 3С и 2Н позволяет выявить некоторые особенности данных спектров: уменьшение на 0.18 Ry ширины вершины валентной полосы в 2Н SiC (относительно 3С SiC) и образование тонкой структуры в низкоэнергетической области ВВП. Совпадение энергетических положений пиков D на теоретических спектрах 2р Si и 2р C в 2Н поли типе карбида кремния позволяет высказать предположение об усилении ковалентной связи в данном соединении по сравнению с 3С поли типом карбида кремния.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Водаков Ю.А., Мохов Е.Н.// ФТТ. - **41**, 5, 822 (1999).
2. Баранов П.Г., Ильин И.В., Мохов Е.Н., Храпцов В.А. //ФТТ. **40**, 10, 1818 (1998).
3. Terekhov V.A., Ligachev V.A., Kovaleva N.S., Kashkarov V.M., Surovtsev I.S., and Domashevskaya E.P. //J. Adv. Mater. **3**, 5, 370 (1996).
4. Калабухова Е.Н., Лукин С.Н., Громовой Ю.С., Мохов Е.Н.// ФТТ. **40**, 10, 1824 (1998).
5. Vodakov Ya.A., Mokhov E.N. // Phys. Conf. Ser. N 137. Ch. 3, 197 (1994).
6. Николаев В.И., Шлейзман В.В., Смирнов Б.И.// ФТТ **42**, 3, 428 (2000).
7. Немошкленко В.В., Алешин В.Г.// ФТТ. **12**, 1, 59 (1970).
8. Rohlfing M., Kruger P., and Pollmann J.// Phys.Rev. B.**48**, 24, 17791 (1993).
9. Ming-Zhu huang and W.Y. // Ching. Phys. Solids **46**, 8, 977 (1985).
10. Haeringen W.V., Junginger M.G.// Solid States Communs. **7**, 16, 1135 (1969).
11. Fomichev V.A. Izv. Akad.// Nauk SSSR. Ser. fiz. **31**, 957 (1967).
12. Жданова Т.П., Илясов В.В., Никифоров И.Я. // ЖСХ **39**, 6, 1083 (1998).

SUMMARY. The method of local coherent potential within the framework of the multiple-scattering theory has been applied to calculate the electronic energy structure 3C and 2H polytypes of silicon. The crystal potential was constructed using MT- approximation. Within the same approximation the comparison of the electronic structure of considered solids polytypes of silicon is spent. The calculated total and partial local densities of electronic states are compared with experimental x-ray spectra of silicon and diamond and SiK-edges.

MODELLING OF HYDRATATION OF CALCIUM SULFATE HEMIHYDRATE

N.V. KHOKHRIAKOV, G.I. YAKOVLEV, V.I. KODOLOV

АННОТАЦИЯ. Физико – химические исследования показывают, что использование ионизированной воды для гидратации полуводного гипса приводит к образованию двухводного гипса различной морфологии. Так, в щелочной среде получаются аморфные образцы, в нейтральной - призматические кристаллы, в кислой – волокнистые образования[1]. В работе исследуется структура этих материалов и развиваются модели их роста.

EXPERIMENTAL

The study of the structure, composition and sizes, and morphology of new-formations is carried out using the complex of physico-chemical investigation methods including X-ray photoelectron spectroscopy and X-ray structure analysis. To study the morphology of new-formations the investigations of hardened calcium sulfate dihydrate microstructure are carried out using raster electron microscope "Stereoskan S4-10" in the condition of secondary electrons (Fig. 1).

The changes in the structure of calcium sulfate dihydrate are registered. When tempered by neutral water (Fig. 1a) the binder structure is shown by conventional crystal new-formations in the form of oblong prisms. When using water with pH = 10,5 the formation of the layer with non-evident structure about 0,3 mm thick is observed. The new-formation structure on the sample is different because the binder is mainly represented by new-formations with side ratio 1:2



Fig. 1. Microphotographs (*1200) of calcium sulfate dihydrate tempered in: a) - neutral water, b) - alkaline water with pH = 10,5 c) - acid water with pH = 2,5

their surface does not have vivid contours (Fig. 1b). When tempered by water with pH = 2,5 the fibrous structure is formed (Fig. 1c).

The XPS spectra of samples obtained by tempering in the water of different acidity are presented in the table 1.

Table 1. Values of bond energy (E_b), signal intensity (I) and relative concentration of element atoms (N_{el}) on the surface of crystal-hydrates formed during tempering by water ionized in electric field

Chemical element	pH = 2,5			pH = 7,2			pH = 10,5		
	E_b , eV	I , imp./s	N_{el} , %	E_b , eV	I , imp./s	N_{el} , %	E_b , eV	I , imp./s	N_{el} , %
Cl1s	285	640	4	285	430	2	285	780	13
O1s	532	5040	66	532	6000	70	532,1	1020	58
S2p	169,1	620	5	169,2	680	5	169,3	150	5
Ca 2p _{3/2}	347,6	1400	25	347,7	1560	23	348,0	330	25

THE STRUCTURE OF TWO WATER GYPSUM OBTAINED IN ALKALINE WATER

In the XPS spectrum obtained during the investigation of sample surface tempered by water with pH=10,5 (Table 1), the shift of bond energy for calcium atoms with 347,7 eV up to 348 eV is registered. Simultaneously, relative carbon concentration increased by 11% and oxygen concentration decreased.

To find out the mechanism of water pH value influence on the structure of compounds being formed, the calculations are done by Hartree-Fock method in TZV^{*} basis [2]. During the calculations program product Gamess is used [3]. Energies of optimised complexes, which can be present in hydrated clusters, are shown in Table 2. Some of the optimised structures are shown in Fig.2.

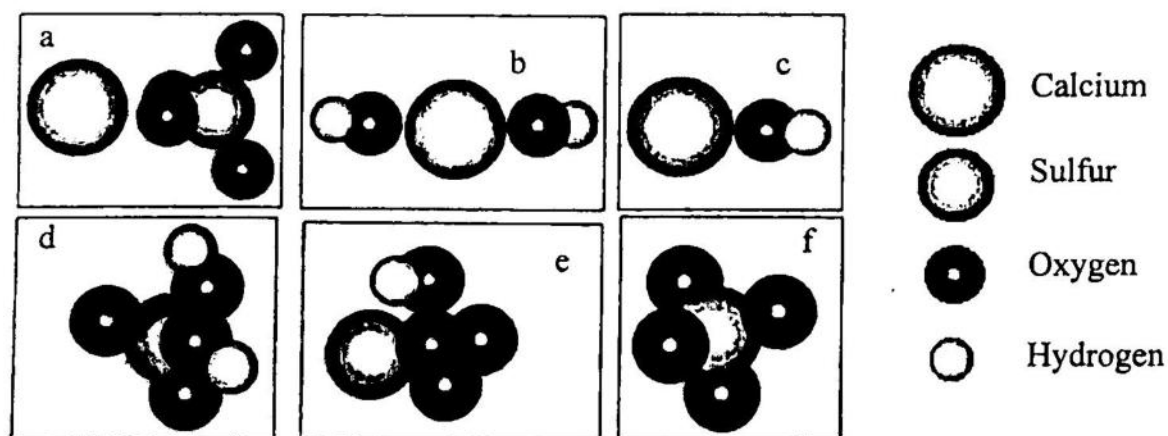


Fig. 2. The complexes being present in alkaline water tempered gypsum.

a) - CaSO_4 , b) - Ca(OH)_2 , c) - CaOH^+ , d) - H_2SO_4 , e) - HSO_4^- , f) - SO_4^{2-}

Table 2: Energies of ions, molecules and complexes present in calcium sulfate dihydrate tempered in an alkaline media (Hartree)

Compound	Energy	Compound	Energy
CaSO ₄	-1373.79	SO ₄ ²⁻	-696.92
Ca(OH) ₂	-827.75	OH ⁻	-75.39
H ₂ O	-76.04	Ca ²⁺	-676.13
H ₂ SO ₄	-698.16	CaOH ⁺	-752.02
HSO ₄ ⁻	-697.75		

From the Table 2 we can see that in the medium with hydroxyl OH⁻ excess, calcium sulphate dissociates with the formation of calcium hydroxide and SO₄²⁻ anion. This does not contradict the data present in [4] and XPS experiment (it observes the increasing of carbon atoms concentration on the surface of new-formations due to intensive carbonisation of calcium hydroxide, see Table 1). The lack of Ca⁺ in the free cations can hinder the formation of proper crystal structure calcium sulfate dihydrate. Besides, according to the Table 2, total energies of the following components can be evaluated:

$$E_1 = E(\text{HSO}_4^-) + E(\text{CaOH}^+) + 2E(\text{H}_2\text{O}) = 1525,72 \quad (1)$$

$$E_2 = E(\text{CaSO}_4) + 2E(\text{H}_2\text{O}) = 1525,88 \quad (2)$$

$$E_3 = E(\text{H}_2\text{SO}_4) + E(\text{Ca}(\text{OH})_2) = 1525,91 \quad (3)$$

From (2) and (3) the exemplary equilibrium of total energies E_2 and E_3 can be seen. So, calcium sulfate dihydrate should be considered as complex compound of Ca²⁺, SO₄²⁻, H⁺ and OH⁻ ions but not as a molecular crystal.

It should also be noted, that comparative evaluations of energies are carried out according to energies of isolated ions and molecules. Besides, it is necessary to register their interaction in cluster system and with ligand. The interaction is changed due to pH-medium changes. These interactions can radically influence E_1 , E_2 and E_3 energy ratio and this needs further calculations. Taking into account the calculations, it can be supposed that the formation of cluster and fine powder systems of various chemical composition and sizes follow the formation process of primary structure calcium sulfate dihydrate. Depending on the conditions of hardening, these systems can form amorphous gel structures or transfer in crystal-hydrate new-formations with different morphology.

Investigations of structure of two - water gypsum obtained in an acid medium.

At calcium sulfate hemihydrate tempering in the water medium with $\text{pH} = 2,5$ the crystalline hydrates of filamentary structure are formed. The examinations of a structure of filaments separated from natural filamentary gypsum (Selenite) using an optical microscope show, that each filament represents the block of plates with structures similar to one of gypsum crystalline hydrate, but extended in one direction (Fig 3).



Fig.3. Structure of a filament of calcium sulfate dihydrate tempered in an acid media

To determine the structure of the plate at the atomic level the roentgenograms were obtained of gypsum samples of various morphologies (see Fig. 4). In the figures 4 a-d the angle θ between the direction of incident radiation and the perpendicular to the surface of the sample lays off along the X - axis. The scale interval on the axis X is 5 degrees. The reflected intensity lays off along the Y - axis.

In figure 4a the roentgenogram for a single crystal of plate-like gypsum obtained in usual water is shown. Thus the reflection from the surface of the sample, parallel to layers was considered. Taking into account, that the crystal of calcium sulfate dihydrate has monocline structure with $a = 0,569$ nm, $b = 1,521$ nm, $c = 0,629$ nm, from the formula of Brages:

$$n\lambda = 2d \sin(\theta) \quad (4)$$

it follows, that the peaks in a Fig. 4a correspond to reflections from sequential layers of plate-like gypsum with $d = b = 1,521$ nm and $n = 2, 4, 6, 8, 10, 12$. In figure 4b, the roentgenogram of a polycrystalline sample of plate-like gypsum is shown. In figures 4c, d the roentgenograms of a sample calcium sulfate dihydrate obtained in an acid medium (a fibrous sample) are shown. In Fig. 4c the roentgenogram from a sample surface parallel to direction of filaments is presented, in Fig. 4d perpendicular surface roentgenogram is presented. The comparative examination of the roentgenograms has shown that a majority of peaks in a Fig. 4a, b is present also in Fig. 4c, d. The considerable changes of intensities of peaks can be explained by texture of materials. From here it is possible to conclude, that the atomic structure of filaments of gypsum obtained in a medium with an excess of protons H^+ ($\text{pH} = 2,5$) is the same as one of crystals of plate-like calcium sulfate dihydrate. Note also, that the interlayer distance in the filament must be the same as in the crystal, because in figure 4d there are reflections, characteristic for interlayer distances of plate-like gypsum (see Fig. 4a), the positions of the indicated peaks in both samples coincide.

For clearing up the reason of formation of plates elongated in one direction, it is necessary to consider properties of plane charged systems. Under increasing of length of uniformly charged

plane object at a constant square, the energy of the repulsion of charges decreases, thus formation of the elongated charged systems appears energy favourable.

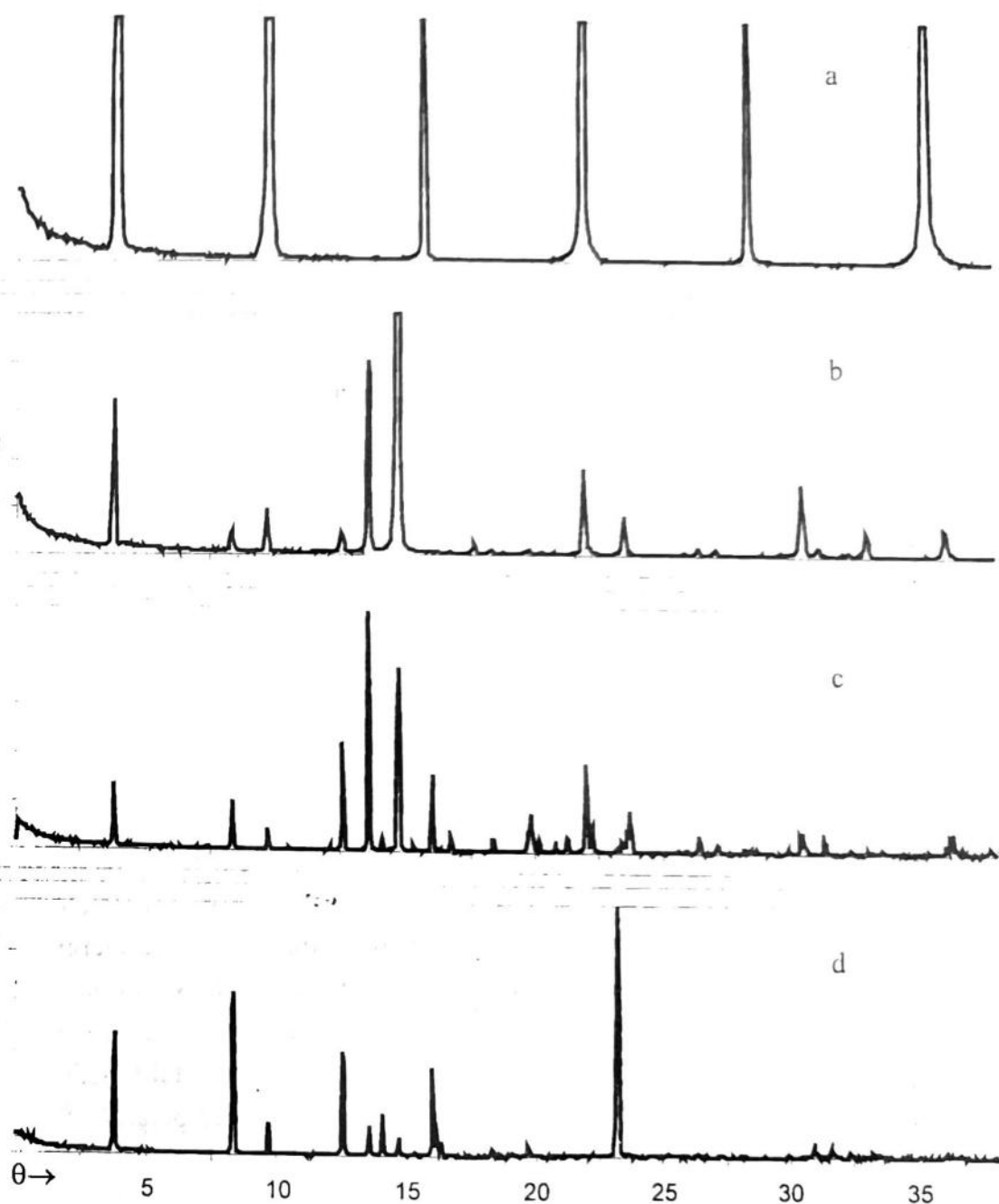


Fig. 4. Roentgenograms of samples of calcium sulfate dihydrate (see the text)

To make a simple estimation of an energy advantage for the elongated systems, we shall use the fact, that in calcium sulfate dihydrate the majority of the charge is localised near the boundary of the plate crystal, that is explained by high mobility of charges in the system under consideration. Let's consider a rectangle with side lengths a and b , uniformly charged on boundary, and complete charge of rectangle is q . Perimeter of the rectangle $L=2(a+b)$, whence line density of the

charge on boundary $\rho = q/2 (a + b)$. Below we shall neglect the influence of the angles of the rectangle and interaction between charges localised on opposite sides. The electrostatic energy per unit length of boundary is proportional to quadrate of the line density $W = k\rho^2$, where coefficient k depends only on the charge distribution near the rectangle boundary and dielectric constant of the medium. The full electrostatic energy of the system $U=LW$. After the substitutions and accepting, that the square of the rectangle is S , it is possible to obtain for magnitude U following expression

$$U = \frac{kq^2}{2\left(\frac{S}{b} + b\right)} \quad (5)$$

If to fix the square of the rectangle, the quadrate will be the less energetically favourable, if to elongate one side in relation to another the repulsion energy will be reduced. At a large b the energy becomes inversely proportional to b and depends on square only through magnitudes of charges.

Thus, the electrostatic energy promotes increasing of length of plates to infinity. The increasing of length of a plate is restricted by a surface energy. Denoting line density of the surface energy as μ , and energy density per unit square inside a sample as χ , we shall obtain for the total energy of a crystal:

$$E = \chi S + 2\mu\left(\frac{S}{b} + b\right) + \frac{kq^2}{2\left(\frac{S}{b} + b\right)} \quad (6)$$

Here we artificially separate the factors associated with electrostatic interactions to an individual item in order to compare the behaviour of different contributions to the surface energy with changing of crystal length. At fixed square of the rectangle the minimum of the energy is determined by the second and third items in the formula. The optimal value b may be obtained at examination of the energy derivative and depends only on the ratio μ/k and charge of the crystal q (so it also depends on pH value of medium). Let's note also that as the crystal length increases the contribution of electrostatic energy becomes weak, in addition the temperature factor also can break the crystal growth.

To study the chemical processes flowing in the boundary region of the plate, the quantum chemistry calculations of energies and equilibrium structures of various complexes (see Figs. 5 - 9) were performed. For definition of structure of $\text{CaSO}_4 \cdot [\text{H}_3\text{O}]^+$ complexes we made optimisation of an energy of systems consisting of hydroxonium ion H_3O^+ and molecule CaSO_4 with various initial configurations. The result of the energy optimisation depends on the initial disposition of reagents, however as a whole it is possible to make two conclusions.

First, the calculations show lability of hydrogens in hydroxoniums, and from some initial dispositions one of them passes to an oxygen of sulphate molecule (see Fig. 5, 6). Thus the hydrogen can set as to oxygen, proximate to atom Ca (Fig. 5), and to oxygen removed from Ca (a Fig. 6). Though the first variant is a little more energy favourable (see Table 3), probably more often the second variant is implemented, because the forming of the structure shown in a Fig. 5b, needs a considerable activation energy. The energy of the initial state shown on the Fig. 5a is much higher than the energy of the state in the Fig. 6a. In Fig. 5c, 6c the resulting complexes $\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}^+$ are shown. At the same time, from some initial states (see for example Fig. 7a) it is possible also to obtain a stable complex $\text{CaSO}_4 \cdot [\text{H}_3\text{O}]^+$ with maintenance of hydroxonium ion. The bond energy of such complex is a little bit lower, than similar values for variants shown in a Fig. 5, 6.

Table 3. Energies of ions, molecules and complexes present in calcium sulfate dihydrate tempered in an acid media (Hartree)

Complex	Energy	Energy of interaction
H_3O^{+1}	-76,32	
$\text{CaSO}_4 \cdot [\text{H}_3\text{O}]^{+1}$ (fig. 7b)	-1450,24	-0,13
$\text{CaSO}_4 \cdot [\text{H}_3\text{O}]^{+1}$ (fig. 5b)	-1450,28	-0,17
$\text{CaSO}_4 \cdot [\text{H}_3\text{O}]^{+1}$ (fig. 6b)	-1450,26	-0,16
$\text{CaSO}_4 \cdot [\text{H}_2\text{O}]$ (fig. 8a)	-1449,89	-0,06
$\text{CaSO}_4 \cdot [\text{H}_2\text{O}]$ (fig. 8b)	-1449,85	-0,02
$2\text{H}_2\text{O}$	-152,10	-0,01
$\text{H}_2\text{O} \cdot [\text{H}_3\text{O}]^{+1}$	-152,42	-0,05
$[\text{H}_3\text{O}]^{+1} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	-304,58	-0,13

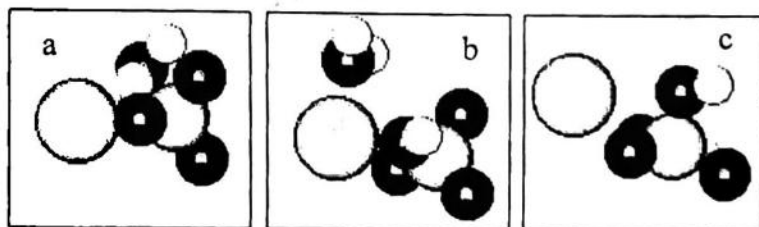


Fig. 5.

Dynamics of $\text{CaSO}_4 \cdot [\text{H}_3\text{O}]^+$ complex.

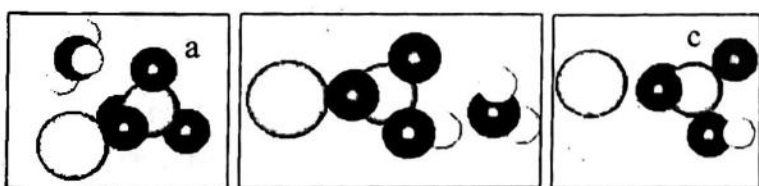


Fig. 6.

Dynamics of $\text{CaSO}_4 \cdot [\text{H}_3\text{O}]^+$ complex.

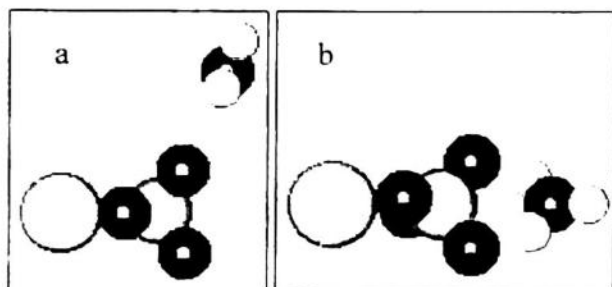


Fig. 7.
Dynamics of $\text{CaSO}_4 \cdot [\text{H}_3\text{O}]^+$ complex.

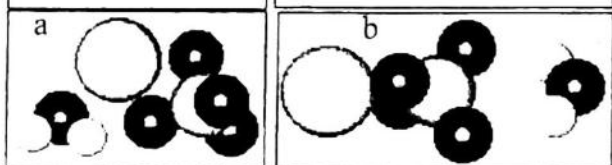


Fig. 8.
Dynamics of $\text{CaSO}_4 \cdot [\text{H}_2\text{O}]$ complex.

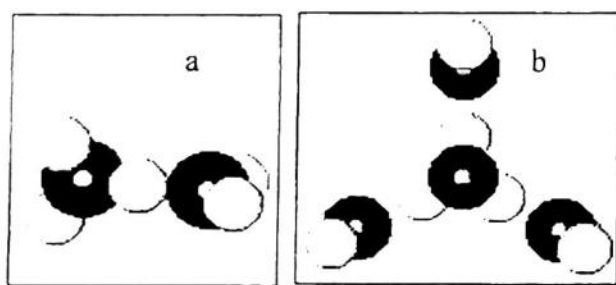


Fig. 9.
a) - $\text{H}_2\text{O} \cdot [\text{H}_3\text{O}]^+$ complex,
b) - $m[\text{H}_3\text{O}]^+ \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ complex.

The second conclusion is considerably higher stability of all complexes of calcium sulphate with hydroxonium, than similar complexes with water. This fact is demonstrated by calculations of two types of complexes $\text{CaSO}_4 \cdot [\text{H}_2\text{O}]$ shown on a fig. 8 (see Table 3).

The presence of hydroxonium ion affects also on the structure of tempering water. The calculations of energy of interaction between an ion H_3O^+ with a molecule of water show, that this energy exceeds the interaction energy between two molecules of water in 5 times. A stable and energy favourable complex of hydroxonium ion with three molecules of water is also shown on a Fig. 9. Let's note, that the isolated hydroxonium ion has flat structure with angles between bonds equal to 120° , where as the hydroxonium in the complex $\text{H}_3\text{O} \cdot [\text{H}_2\text{O}]^3$ has a pyramidal structure with angles between bonds near to 116° .

The high interaction energy of hydroxonium ion with a calcium sulphate promotes the increasing of the plate crystal length for two reasons. First, it reduces a surface energy because of the high concentration of hydroxonium ions near the boundaries. Second, the maximal charge will accumulate on the ends of a filament, forming an area of increased attraction for sulphate calcium and water molecules and accelerating crystal growth along filament's axis.

Conclusion

In an inference we shall formulate the basic conclusions of the article. It is experimentally found that depending on pH factor of water used for gypsum tempering, the various morphologies of calcium sulfate dihydrate are formed.

In an alkaline media the amorphous materials are formed. The quantum chemical calculations show that a probable reason of such appearance can be intensive formation of calcium hydroxide in excess of OH^- ions, which lead to violation of a crystal growth. This conclusion is verified indirectly by a high carbonisation degree of the samples obtained.

In an acid medium the filamentary structures are formed. Complex experimental and theoretical examinations have shown, that their crystalline structure basically is the same as the structure of plate-like gypsum, however the plates are strongly elongated in one direction. It is possible to explain such shape of a crystal by influence of an electrostatic energy of charges, peculiarities of their distribution and lowering of the surface energy of crystallites by means of a strong interaction of polar calcium sulphate molecules and hydroxonium ion.

References

1. G. Jakowlew, A. Lasis, W. Kodolov, Yu. Rats. Structure der mit ionisiertem Wasser angemachten Gipsaschen - kompositionen. In: Internationale Baustofftagung "13.Ibausil", Tagungsbericht - Band 2. Weimar, 1997. P. 461 - 467.
2. T.H. Dunning, J. Chem. Phys. 55 (1971) 716 - 723. A.D. McLean, G.S. Chandler // J. Chem. Phys. - 1980. - 72. - P.5639-5648. (A.J.H. Wachters, J. Chem. Phys. - 1970. - 52. - P. 1033-1036).
3. GAMESS. General Atomic and Molecular Electronic Structure System. Original program assembled by the staff of the NRCC: M. Dupuis, D. Spangler, and J. J. Wendoloski. National Resource for Computations in Chemistry. Software Catalog, University of California: Berkeley, CA (1980), Program QG01. This version of GAMESS is described in the Quantum Chemistry Program Exchange newsletter: M.W. Schmidt, K.K. Baldridge, J.A. Boatz, J.H. Jensen, S. Koseki, M.S. Gordon, K.A. Nguyen, T.L. Windus, S.T. Elbert QCPE Bulletin. - 1990. - 10. - P. 52-54.
4. Babushkin V.I., Matveev G.M., Mchedlov - Petrosjan O.P. Thermodynamics of Silicates. Moscow: Strojizdat, 1986. 408 p.

SUMMARY. The results of physico - chemical investigations show that when using water ionized in static electric field, for hemi - water gypsum hydration, two water gypsum of different morphologies is obtained. So the tempering in alkaline water leads to forming the amorphous substances, the using of neutral water leads to forming the prism crystals, if one uses acid water the fibrous structures are formed /1/. In the article we research the structures of these materials and develop models of their growth.

ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА И SK – СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ В ХРОМОВЫХ ХАЛЬКОГЕНИДНЫХ ШПИНЕЛЯХ $CdCr_2S_4$ И $CuCr_2S_4$

Н.Ю. САФОНЦЕВА, И.Я. НИКИФОРОВ, О.А. ЛЕЩЕВА

Донской государственной технической университет, Ростов-на-Дону

АННОТАЦИЯ. С использованием программы FEFF8 [1], рассчитана электронная энергетическая структура и рентгеновские спектры поглощения серы в нормальных ферромагнитных шпинелях $CdCr_2S_4$ и $CuCr_2S_4$. Расчет показал, что лучшее согласие теоретических и экспериментальных спектров эмиссии и поглощения достигается, если при построении самосогласованного кристаллического потенциала используется частично нелокальная модель обменно-корреляционного потенциала, основанная на приближении Дирака – Фока для остовных и Хедина – Лунквиста для валентных электронов. Расчет локальных парциальных плотностей для всех атомов, входящих в исследуемые соединения, проводился в приближении полного многократного рассеяния на 27 – атомном кластере. Сверх этого, учитывались также 1, 2^х и 3^х сторонние пути рассеяния на кластерах из 981 атомов. Показано хорошее соответствие формы и энергетического расположения основных особенностей теоретических и экспериментальных $SL_{2,3}$ и SK эмиссионных [2] спектров, а также SK – краев поглощения. Энергетическое расположение полностью заполненных d – состояний Cd и Cu, рассчитанных по программе FEFF8, оказалось смещенным на ≈ 2 эВ к вершине валентной полосы по сравнению с экспериментальными данными [3]. Энергетическое расположение d – состояний Cr у вершины валентной полосы также смещено на ≈ 2.5 эВ в высокоэнергетическую область, что приводит к появлению состояний указанной симметрии в запрещенной полосе полупроводникового соединения $CdCr_2S_4$.

МЕТОДИКА РАСЧЕТА

Кристаллическая структура шпинелей, имеющих пространственную группу $O_h^7 - F3dm$, представляет плотную гранецентрированную кубическую упаковку атомов аниона, образующих тетраэдрические и октаэдрические пустоты, частично занимаемые катионами.

Соединения $CdCr_2S_4$ и $CuCr_2S_4$ имеют структуру нормальной шпинели, так как катионы кадмия или меди располагаются в тетраэдрических, а катионы хрома – в октаэдрических позициях. Таким образом, на формульную единицу ACr_2S_4 приходится один катион Me(Cd,Cu) в тетраузле и два катиона хрома в октаузле [4]. Положение атомов в кластере

шпинели определялись с помощью формул для длин тетраэдрических $l_{\text{т}}$ и октаэдрических связей $l_{\text{о}}$ катион-анион [4]:

$$l_{\text{т}} = \sqrt{3(1/8 + \delta)} a \text{ и } l_{\text{о}} = (1/4 - \delta) a,$$

где a - параметр кубической элементарной ячейки шпинели, состоящей из 56 атомов, 32 из которой - это анионы серы, образующие ПЦК решетку; $\delta \equiv u - 3/8$, u - анионный параметр, определяющий положение атомов серы и учитывающий их смещения из идеальных позиций в направлении [111]. В данной работе $a = 10.242 \text{ \AA}$, $u = 0,39$ для CdCr_2S_4 ; $a = 9.814 \text{ \AA}$, $u = 0,384$ для CuCr_2S_4 [4].

В настоящей работе для теоретического расчета SK-краев поглощения использовалась программа FEFF8, авторами которой являются Пер, Альберс и Анкудинов [1,2]. Эта программа основана на приближении многократного рассеяния высокого порядка, в котором рассчитывается сечение рентгеновского фотопоглощения.

SK –спектры исследуемых шпинелей проводились в рамках единой расчетной модели:

1. Максимальное число атомов в кластере не превышало 1000.
2. Процедура полного многократного рассеяния проводилась на кластере до 30 атомов.
3. В пределах наибольшего пути рассеяния, длина которого ограничивалась максимальными размерами кластера, учитывались только значимые одно-, двух- и трехкратные пути рассеяния.
4. При построении самосогласованного кристаллического потенциала использовалась модель нелокального обменно-корреляционного потенциала, основанная на приближении Дирака – Фока для остовных и Хедина – Лунквиста для валентных электронов, причем процедура самосогласования кристаллического потенциала также проводилась на кластере до 30 атомов, а число итераций достигало 10.

РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТА И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Экспериментальное рентгено-спектральное исследование хромсодержащих шпинелей было проведено в РГУ [2], где получены SK- и $\text{SL}_{2,3}$ эмиссионные спектры, а также спектры поглощения (XANES) серы в соединениях $\text{Me}(\text{Cd}, \text{Cu})\text{Cr}_2\text{S}_4$, с которыми на рис. 1 и 2 сравниваются локальные парциальные плотности электронных состояний атомов кадмия (меди), хрома и серы, рассчитанные в данной работе. Совмещение теоретических и экспериментальных результатов производилось в единой энергетической шкале по основным максимумам В (или С) SK-полосы серы, отражающим распределение по энергии парциальных р-состояний серы и определяющим энергетическое положение основной части этих состояний в валентной полосе. Остальные особенности структуры SK-полосы можно связать с примесью р-состояний серы к парциальным состояниям других атомов, входящих в исследуемые соединения. Аналогично $\text{SL}_{2,3}$ -полоса интерпретируется как распределение по энергии занятых s-состояний серы, а ее основной максимум А - с энергетическим расположением их основной части. Локальные парциальные плотности электронных состояний, рассчитанные с помощью FEFF8, шпинели CdCr_2S_4 .

CuCr_2S_4

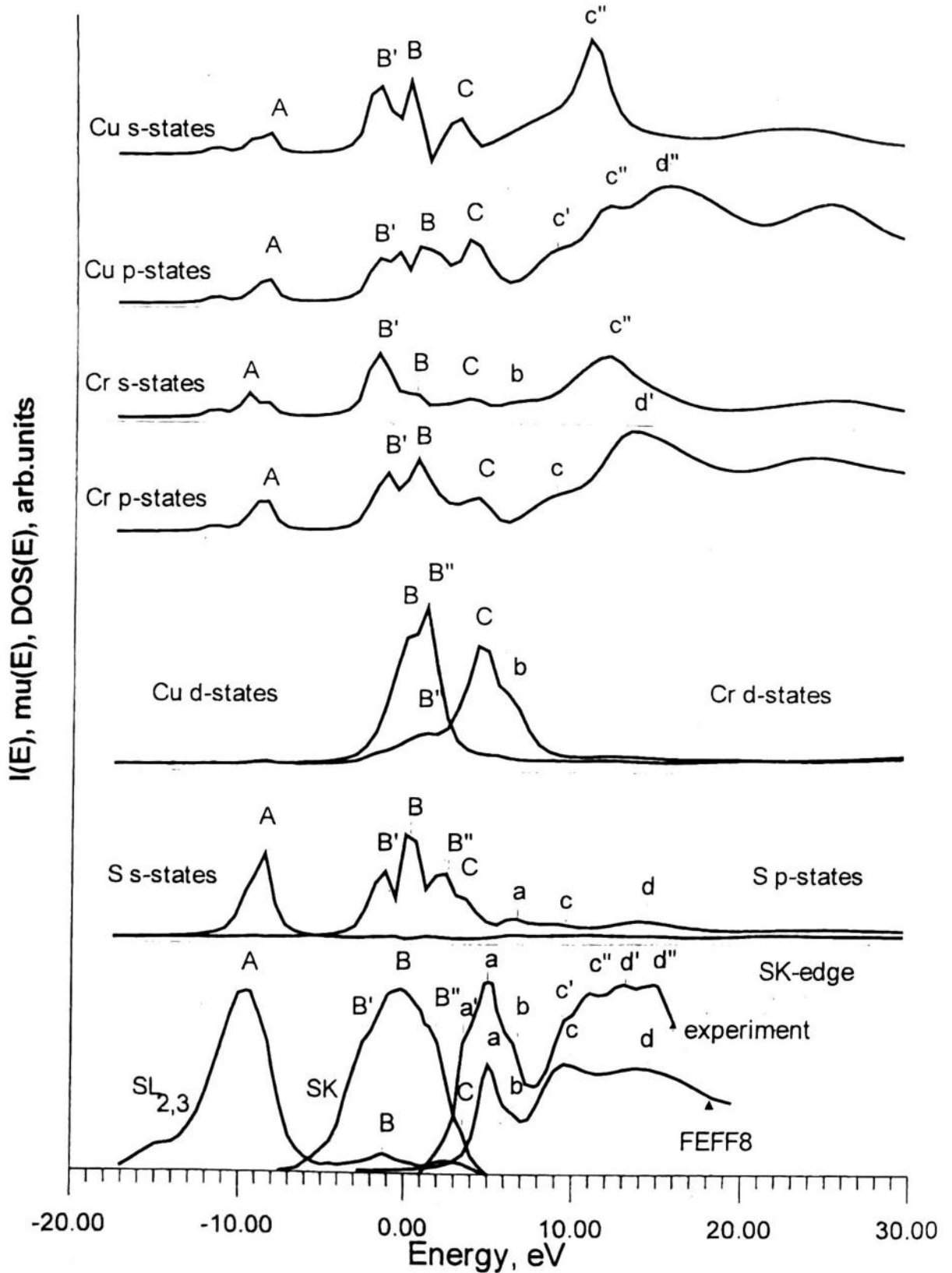


Рис.1. Рентгеновские эмиссионные SK- и $SL_{2,3}$ -полосы [2], экспериментальный [2] и теоретический SK-края поглощения, локальные парциальные плотности электронных состояний, рассчитанные с помощью FEFF8, шпинели CuCr_2S_4

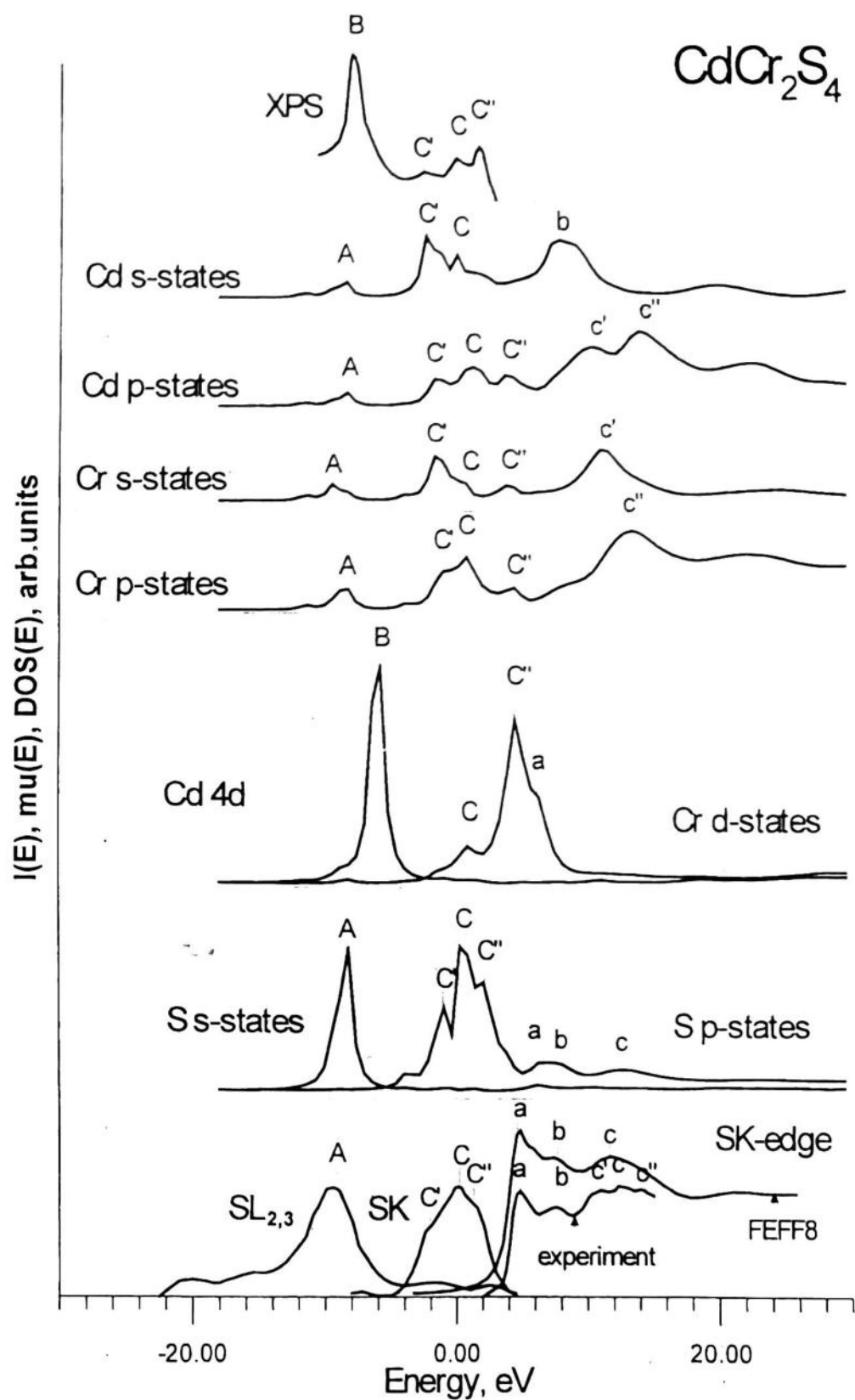


Рис.2. Рентгеновские эмиссионные SK- и $\text{SL}_{2,3}$ -полосы [2], экспериментальный [2] и теоретический SK-края поглощения, рентгеновский фотоэлектронный спектр [3]

На рис.1 представлены эмиссионные SK- и $SL_{2,3}$ –полосы, а также SK-край поглощения [2], с которыми сравниваются локальные парциальные плотности электронных состояний (ЛППЭС) атомов меди, хрома и серы, рассчитанные для соединения, $CuCr_2S_4$ обладающего металлической проводимостью, которая согласно модели Лотгеринга [5], возникает вследствие перекрытия узкой локализованной зоны ионов хрома с верхним краем валентной полосы, в результате чего энергия Ферми сдвигается в валентную зону.

Анализ проведенного расчета показывает, что d-состояния Cr являются не столь локализованными как ожидалось, но их энергетическое положение укладывается в рамки сделанного выше предположения. так как они располагаются частично в верхней части валентной полосы, гибридизуясь с S p и Cu d состояниями, а также частично попадают в запрещенную зону и зону проводимости. Именно появление особенности B'' на SK-полосе говорит о гибридизации p-состояний серы не только с d-состояниями меди, но и с d-состояниями хрома. Отсутствие запрещенной полосы и расположение d-состояний хрома между вершиной валентной полосы и дном зоны проводимости говорит о существовании металлической химической связи в соединении. Особенность B' SK-полосы можно связать с примесью к p-состояниям серы s- и p-состояний хрома и меди. Это подтверждают кривые Cr s- и Cu s-состояний, максимум которых B' совпадает по энергии с особенностью B' на эмиссионном SK-спектре и кривой S p-состояний. На кривых Cr p- и Cu p-состояний также обнаруживается особенность в данной энергетической области. Низкоэнергетические максимумы A кривых Cr s-, Cr p-, Cu s-, Cu p-состояний обусловлены примесью s-состояний серы к состояниям хрома и меди указанной симметрии, т. к. они совпадают по энергии с основным максимумом кривой $SL_{2,3}$ -полосы. Энергетическое положение Cu d состояний в той же энергетической области, что и p состояния серы говорит о сильной гибридизации этих состояний в валентной полосе.

Расчет XANES SK-края поглощения и ЛППЭС показывает, что дно зоны проводимости в $CuCr_2S_4$ образуют сильно смешанные свободные p-состояния серы, s- и p-состояния меди, а также s-, p- и d-состояния хрома. Низкоэнергетический наплыв a' SK-края в $CuCr_2S_4$ обусловлен гибридизацией p-состояний серы и d-состояний хрома, которые частично располагаются в полосе проводимости. Наплыв b экспериментального SK-края поглощения, выявленный настоящим расчетом, также можно интерпретировать как примесь d- и s-состояний хрома к свободным p-состояниям серы. Особенности c' и c'' , существующие на экспериментальном SK-крае, вырождаются в один наплыв c на теоретическом крае поглощения, который можно связать с гибридизацией p-состояний серы с p- и s-состояниями хрома и меди, что подтверждается соответствующими максимумами кривых парциальных плотностей состояний меди и хрома. Аналогично особенности d' и d'' на теоретическом крае поглощения вырождаются в один наплыв d , который интерпретируется как примесь к p-состояниям серы p-состояний хрома и меди.

На рис.2 приведены эмиссионные SK- и $SL_{2,3}$ –полосы, SK-край поглощения [2], а также рентгеновский фотоэлектронный спектр (ФЭС) [3], с которыми сравниваются

локальные парциальные плотности электронных состояний атомов кадмия, хрома и серы, рассчитанные для соединения CdCr_2S_4

Анализ рис.2 показывает, что вершину валентной полосы CdCr_2S_4 , также как и в CuCr_2S_4 , образуют сильно гибридные p -состояния серы (максимум C). Особенности C' и C'' SK-полосы можно связать с примесью к p -состояниям серы s - и p -состояний хрома и кадмия. Это подтверждают кривые Cr s - и Cd s -состояний, основной максимум которых C' совпадает по энергии с особенностью C' на эмиссионном SK-спектре и кривой S p -состояний, а также кривые Cr p - и Cd p -состояний, на которых обнаруживаются особенности C'' в данной энергетической области. Появление особенности C'' на SK-полосе обусловлено примесью к p -состояниям серы не только состояний хрома и кадмия указанной симметрии, но и Cr d -состояний. Несмотря на хорошее соответствие формы и основных особенностей теоретических и экспериментальных SK-спектров эмиссии в CdCr_2S_4 энергетическое расположение рассчитанных Cr d состояний в этом соединении, аналогичное CuCr_2S_4 , противоречит экспериментальным данным [5], согласно которым указанные состояния должны быть смещены вглубь валентной полосы примерно на 2 эВ. Помимо этого, как видно из ФЭС, максимум B , с которым можно связать атомизированные $4d$ состояния Cd, последние также должны быть смещены на 2 эВ в низкоэнергетическую область [3]. d -состояния кадмия являются атомизированными и образуют узкую локальную зону, смещенную вглубь валентной полосы. Величина такого смещения, определенная по максимуму ФЭС, должна составлять примерно 8 эВ, однако, рассчитанные с помощью программы FEFF8, парциальные плотности d -состояний кадмия по энергетическому расположению основного максимума B отличаются от экспериментальных значений на 2 эВ, хотя общая тенденция смещения выявлена настоящим расчетом. Состояния d -симметрии кадмия практически не принимают участия в химической связи соединения CdCr_2S_4 . Однако, низкоэнергетический наплыв B на теоретической кривой p -состояний серы говорит о незначительной гибридизации состояний указанной симметрии.

Максимумы A кривых Cr s -, Cr p -, Cd s - и Cd p -состояний, расположены глубже максимума C примерно на 10 eV и обусловлены примесью s -состояний серы к состояниям хрома и кадмия указанной симметрии, т. к. они совпадают по энергии с положением основного максимума A экспериментальной $SL_{2,3}$ -полосы.

Расчет XANES SK-края поглощения показывает, что дно зоны проводимости в CdCr_2S_4 образуют смешанные свободные p -состояния серы и s - и p -состояния кадмия и хрома. Максимум b экспериментального SK-края поглощения, выявленный настоящим расчетом, связан с гибридизацией p -состояний серы и s -состояний кадмия. Особенности c' и c'' , не выявленные данным расчетом, но существующие на экспериментальном SK-крае, вырождаются в один максимум c , который также связан с гибридизацией p -состояний серы с p -состояниями хрома и кадмия, а также с s -состояниями хрома.

Помимо этого в настоящей работе была предпринята попытка исследования температурной зависимости положения края поглощения в CdCr_2S_4 . Для этого SK край поглощения был рассчитан при температурах 300 К и 150 К.

Таблица 1. Энергии максимумов (в eV) плотности состояний электронов валентной полосы CdCr_2S_4 и CuCr_2S_4 . За нуль отсчета энергии принята вершина валентной полосы E_v

Соединение		Пик						
		A	B	B'	B''	C	C'	C''
CdCr_2S_4	PC(S)	-9.5	-	-	-	-	-2.5	1.8
	ФЭС	-	-7.9	-	-	0	-2.5	1.75
	S s	-8.5	-	-	-	-	-	-
	S p	-	-	-	-	-	-1.2	1.8
	Cr s	-9.5	-	-	-	0.5	-1.7	3.8
	Cr p	-8.8	-	-	-	0.8	-1.2	4
	Cr d	-	-	-	-	0.8	-	4
	Cd s	-8.7	-	-	-	0	-2.2	-
	Cd p	-8.2	-	-	-	1.1	-1.8	3.8
	Cd 4d	-	-6	-	-	-	-	-
CuCr_2S_4	PC(S)	-9.5	-	-2.2	1.8	-	-	-
	S s	-8.5	-	-	-	-	-	-
	S p	-	-	-1.1	2.5	3.5	-	-
	Cr s	-9.5	0	-1.8	-	-3.8	-	-
	Cr p	-8.5	-	-1	-	4.4	-	-
	Cr d	-	-	-	1	5.5	-	-
	Cu s	-8.3	0	-2	-	3	-	-
	Cu p	-8.5	1	-1.8	-	3.8	-	-
Cu d	-	0	-	-1.1	-	-	-	

Согласно экспериментальным данным его положение должно сместиться на ≈ 0.1 эВ в сторону высоких энергий [6], однако расчет показал, что использованная программа не чувствительна к изменениям температуры образца.

На основании проведенного исследования можно сделать следующие выводы:

1. Форма и энергетическое расположение максимумов рассчитанных кривых s- и p-валентных состояний всех атомов, входящих в исследуемые соединения CdCr_2S_4 и CuCr_2S_4 , хорошо согласуется с экспериментальными данными.
2. Энергетическое расположение основных максимумов кривых d состояний Cd и Cr в CdCr_2S_4 теоретически рассчитанных с помощью FEFF8, оказывается смещенным на 2 eV к вершине валентной полосы по сравнению с данными рентгеновской спектроскопии. Это может быть связано с неточностями при построении muffin-tin-потенциалов этих атомов, а также с большим интервалом энергий, используемым в

настоящих расчетах, что не позволяет точно определить энергетическое положение d состояний металлов, однако дает возможность получить достаточно точную картину распределения по энергии валентных состояний халькогенов, причем с повторением всех особенностей эмиссионных SK- и $SL_{2,3}$ -полос.

3. Теоретический расчет хорошо воспроизводит форму и основные особенности экспериментальных SK-краев поглощения в XANES-области.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гортер Е.В. Намагниченность насыщения и кристаллохимия ферромагнитных окислов // УФН, 1955. Т.57. Вып.2. С.279-346.
2. Sukhetsky Yu.V., Soldatov A.V. and Gusatinskii A.N. Conductivity type change in MeCr_2S_4 spinels // Physica B, 1992. V.176. P.219-221.
3. Miniscalco W.J. and McCollum B.C. Photoemission determination of the occupied d-band position for CdCr_2Se_4 and CdCr_2S_4 . // Phys.Rev. B, 1982. V.25. P.2947-2949.
4. Таланов В.М. Энергетическая кристаллохимия многоподрешеточных кристаллов. Ростов-на-Дону, - Изд-во РГУ, 1986.
5. Кеслер Я.А. и др.// Изв. ФН СССР Неорг. Материалы. 1977. Т.13. Вып.7. С.1189.
6. Метфессель З., Маттис Д. Магнитные полупроводники. М.: Мир, 1972.
7. Ankudinov A.L., Ravel B., Rehr J.J., Conradson S.D. // Phys. Rev. B. 1998., 58, № 2. P.7565.

SUMMARY. Using FEFF8 program [1] the electron energy structure and x-ray absorption spectra of sulphur in normal ferromagnetic spinels CdCr_2S_4 and CuCr_2S_4 have been calculated. The calculation has shown that the best correspondence of the theoretical and experimental spectra of emission and absorption was achieved if by construction of the self-consistent crystalline potential the partly nonlocal model of the exchange-correlation potential based on Dirac-Fock for core and Hedin-Lundquist approach for valence electrons was used. The calculation of the local partial densities for all atoms contained in the compounds investigated has been carried out using the approach of the multiple scattering at the cluster with 27 atoms. Moreover, 1,2 and 3 multiple paths scattering in the cluster from 981 atoms have been accounted. It was shown that the good accordance between the theory and experiment as to the form and the energy positions of the main peculiarities of the $SL_{2,3}$ and SK emission [2] spectra, and SK- absorption edges existed. The energy position of the filled d-states of Cd and Cu calculated by program FEFF8 is displaced to the valence band top in comparison to the experimental data [3]. The energy position of d-states of Cr near valence band were also shifted by about 2.5 eV to the higher energies, that leads to the appearance of d-states in forbidden energy band of the semiconductor compound CdCr_2S_4 .

РЕФЕРАТЫ

УДК 662.311 : 531.57

Особенности структуры и горения новых энергоемких материалов в виде блочных изделий. Косточко А.В., Фомичева Л.К., Агниева Н.Ю.

Изучены блочные пороховые заряды, содержащие термопластичные и жесткоцепные компоненты в составе связующего. Исследовано влияние рецептурно-технологических и структурных особенностей на закономерности горения различных типов блочных зарядов. Установлены взаимосвязи структуры и характеристик горения. Определены пути снижения температурной зависимости скорости горения. Рассмотрены практические аспекты использования энергоемких блочных изделий для различных отраслей народного хозяйства. Табл. 1. Ил. 2. Библиогр. 8.

УДК 539.184

Теоретическое исследование ближайшей тонкой структуры Fe-K-краев поглощения в феррите $Mn_{0.8}Fe_{0.2}[Fe_{1.8}Mn_{0.2}]O_4$. Сафонцева Н.Ю., Никифоров И.Я.

С использованием программы FEFF8, произведен расчет теоретических K-спектров поглощения Fe в соединении $Mn_{0.8}Fe_{0.2}[Fe_{1.8}Mn_{0.2}]O_4$ со структурой шпинели как без учета, так и с учетом ориентации спинов переходных металлов Mn и Fe. Применялись различные схемы расчетов, в которых кристаллические потенциалы строились без использования самосогласования и при наличии последнего. Проведено сравнение полученных теоретических FeK-спектров поглощения с экспериментальными данными и показано их хорошее соответствие. Расчет электронной энергетической структуры $Mn_{0.8}Fe_{0.2}[Fe_{1.8}Mn_{0.2}]O_4$ показал, что формирование вершины валентной полосы связано с гибридизацией p-состояний кислорода и 3d-состояний ионов переходных металлов. Показано, что расположение ионов Mn и Fe в одних и тех же координационных сферах атома железа приводит к расщеплению 3d-состояний последнего и изменению формы кривых плотностей p-состояний ионов переходных элементов с различной ориентацией спина. Табл.1. Ил. 2. Библиогр.4.

УДК 536.46

Критические условия теплового взрыва плоского слоя при несимметричных граничных условиях третьего рода. Гайнутдинов Р.Ш.

Исследованы критические условия теплового взрыва третьей граничной задачи в общей постановке и предложены аппроксимирующие функции для определения критического параметра Франк - Каменецкого. Библиогр. 5.

УДК 546.26:548.735

О строении углеродного депозита, содержащего нанотрубки. Беленков Е.А.,
Байтингер Е.М. Пермяков В.О.

Кристаллическая и фазовая структуры углеродных отложений, содержащих углеродные нанотрубки, исследованы с помощью рентгеноструктурного анализа. Установлено, что углеродные отложения состоят из турбо-стратного углерода, углеродных нанотрубок и карбида ванадия. Игольчатая форма кристаллов карбида ванадия обусловлена первоначальным возникновением внутренних нанотрубок.

Табл. 2. Ил. 4. Библиогр. 9.

УДК 539.56

Получение углеродметаллсодержащих тубуленов из полимеров, содержащих функциональные группы, в активных средах. Кодолов В.И., Николаева О.А.,
Кузнецов А.П., Шаяхметова Э.Ш., Макарова Л.Г., Волков А.Ю., Волкова Е.Г.

Исследовались возможности получения углеродметаллсодержащих тубуленов из поливинилового спирта в слоистых минеральных средах. В качестве таких сред использовались хлориды переходных металлов, полифосфорную и поливанадиевую кислоты. По данным РФЭ-спектроскопии в образцах, полученных в среде хлоридов марганца и никеля, содержится углерод, связанный с металлом. При исследовании образцов с помощью просвечивающей электронной микроскопии наблюдали тубулярные и мелкокристаллические структуры. Ил.7. Библиогр. 10.

УДК 620.193.43

Изучение твердых растворов на основе оксидов висмута и эрбия методом рентгеноэлектронной спектроскопии. Ключников О.И., Стрекаловский В.Н.,
Вакарин С.В.

Исследованы твердые растворы $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x}(\text{Er}_2\text{O}_3)_x$ методом рентгеноэлектронной спектроскопии. Определены энергии связи внутренних уровней $\text{Bi}4f_{7/2}$, $\text{Er}4d$ и особенности изменения энергии связи $\text{O}1s$ в зависимости от состава. Наблюдаемые изменения объяснены в рамках многозарядового состояния анионов. Табл. 2. Ил. 2. Библиогр. 10.

УДК 535.33

Изучение электронных спектров перовскитов $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ и $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Mn}_{0.97}\text{Cu}_{0.03}\text{O}_3$ Ключников О.И., Сальников В.В., Богданович Н.М.

Методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФС) исследован состав поверхности манганитов лантана кальция, изучено зарядовое состояние катионов, входящих в состав элементарной ячейки, а также изменения распределения электронов

в электронных спектрах сложных оксидов $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ и $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Mn}_{0.97}\text{Me}_{0.03}\text{O}_3$ в зависимости от вводимого 3d-элемента переходного металла. Определены энергии связи La4d; Ca2p; Mn2p; O1s –внутренних уровней элементов в этих соединениях. Рассмотрены изменения формы La4d и O1s –линий модифицированного и немодифицированного сложных оксидов. Табл. 1. Ил. 4. Библиогр. 9.

УДК 547.458.82:678.049:532.614.2:620.172.2

Свободная поверхностная энергия пластифицированных нитратов целлюлозы.

Баранова Н.В., Богданова С.А., Смола Е.Б., Косточко А.В.

На основании измерения краевых углов смачивания тестовыми жидкостями определены значения свободной поверхностной энергии и ее компонентов для нитрата целлюлозы, пластифицированного эфирами фталевой кислоты. Установлено, что поверхностные энергетические характеристики экстремально изменяются в зависимости от природы пластификатора и его содержания в композиции. Выявлена концентрационная область возможного возникновения вторичной упорядоченной структуры с участием пластификатора. Найдена корреляция величин разрушающего напряжения и свободной поверхностной энергии для исследуемых композиций. Высказаны предположения о взаимосвязи совместимости пластификаторов с НЦ и строения граничных слоев. Табл. 1. Ил. 4. Библиогр. 11.

УДК 54.022+539.193

Possible metal-catalysed reaction pathway from benzene to biphenyl.

Santiago Melchor Ferrer

В этой работе представлены квантовохимические исследования влияния катиона ванадия на процесс образования химической связи между двумя молекулами бензола. Табл. 1. Ил. 2.

УДК 539.184

Электронная структура и природа химической связи в политипах карбида кремния:

2H, 3C SiC. Сходство и различие. Илясов В.В., Жданова Т.П., Никифоров И.Я., Илясов А.В.

Методом локального когерентного потенциала в рамках теории многократного рассеяния рассчитана электронная энергетическая структура 3C и 2H политипов кремния. Кристаллический потенциал рассчитан в МТ-приближении. В рамках одного приближения проведено сравнение электронной энергетической структуры рассматриваемых политипов кремния. Рассчитанные парциальные плотности электронных состояний сопоставлены с экспериментальными рентгеновскими эмиссионными спектрами кремния и алмаза, а также К-краем поглощения кремния. Табл. 1. Ил. 2. Библиогр. 12.

УДК 54.022+539.193

Modelling of hydratation of calcium sulfate hemihydrate. Khokhriakov N.V., Yakovlev G.I., Kodolov V.I.

Физико – химические исследования показывают, что использование ионизированной воды для гидратации полуводного гипса приводит к образованию двухводного гипса различной морфологии. Так, в щелочной среде получаются аморфные образцы, в нейтральной – призматические кристаллы, в кислой – волокнистые образования[1]. В работе исследуется структура этих материалов и развиваются модели их роста. Табл. 3. Ил. 9. Библиогр. 4.

УДК 539.56

Электронная структура и s k –спектры поглощения в хромовых халькогенидных шпинелях $CdCr_2S_4$ и $CuCr_2S_4$. Сафонцева Н.Ю., Никифоров И.Я., Лещева О.А.

С использованием программы FEFF8 [1], рассчитана электронная энергетическая структура и рентгеновские спектры поглощения серы в нормальных ферромагнитных шпинелях $CdCr_2S_4$ и $CuCr_2S_4$. Расчет показал, что лучшее согласие теоретических и экспериментальных спектров эмиссии и поглощения достигается, если при построении самосогласованного кристаллического потенциала используется частично нелокальная модель обменно-корреляционного потенциала, основанная на приближении Дирака – Фока для остовных и Хедина – Лунквиста для валентных электронов. Расчет локальных парциальных плотностей для всех атомов, входящих в исследуемые соединения, проводился в приближении полного многократного рассеяния на 27 – атомном кластере. Сверх этого, учитывались также 1, 2^н и 3^н сторонние пути рассеяния на кластерах из 981 атомов. Показано хорошее соответствие формы и энергетического расположения основных особенностей теоретических и экспериментальных $SL_{2,3}$ и SK эмиссионных [2] спектров, а также SK – краев поглощения. Энергетическое расположение полностью заполненных d – состояний Cd и Cu, рассчитанных по программе FEFF8, оказалось смещенным на ≈ 2 эВ к вершине валентной полосы по сравнению с экспериментальными данными [3]. Энергетическое расположение d – состояний Cr у вершины валентной полосы также смещено на ≈ 2.5 эВ в высокоэнергетическую область, что приводит к появлению состояний указанной симметрии в запрещенной полосе полупроводникового соединения $CdCr_2S_4$. Табл. 1. Ил. 2. Библиогр. 7.

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ ПО ДОКЛАДАМ XVIII НАУЧНОЙ ШКОЛЫ-СЕМИНАРА

«Рентгеновские и электронные спектры и химическая связь»

КАСКАДНЫЙ РАСПАД «ПУСТЫХ» АТОМОВ АРГОНА И КРИПТОНА

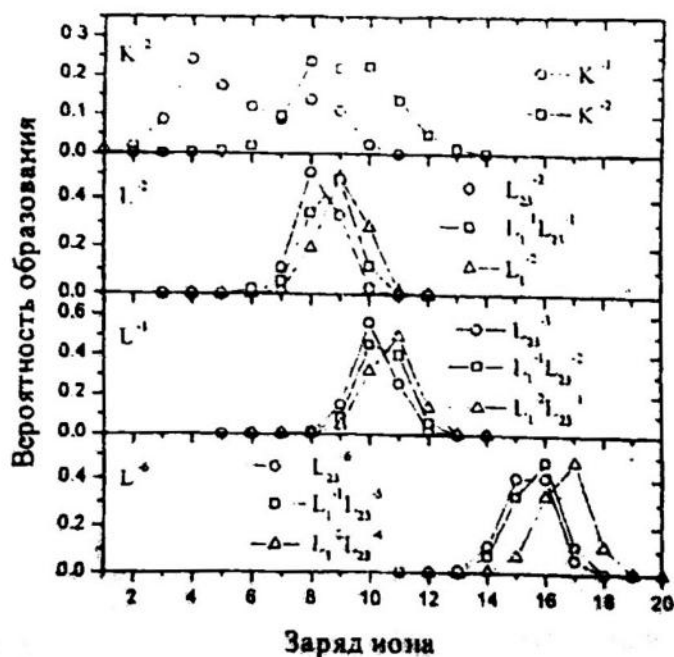
А. Г. КОЧУР

Ростовский государственный университет путей сообщения, Ростов-на-Дону
agk@jeo.ru

Создание внутренней вакансии в атоме порождает короткоживущее высоковозбужденное состояние, подверженное распаду. Каскад последовательных безрадиационных переходов приводит к многократной ионизации атома. Каскады распадов состояний с единственной начальной внутренней вакансией интенсивно изучаются, начиная с шестидесятых годов [1]

Если в начальном состоянии присутствует несколько вакансий в глубоких оболочках, то каскад распадов становится гораздо более сложным, и в результате могут быть достигнуты гораздо большие степени ионизации. Так называемые «пустые» атомы с большим количеством внутренних вакансий являются довольно экзотическими объектами, и работы по исследованию динамики их распада очень немногочисленны. Тем не менее, создание источников излучения четвертого поколения дает возможность надеяться на получение таких плотностей потока, которые позволят достичь заметных вероятностей образования подобных состояний.

В настоящей работе рассчитаны выходы ионов аргона и криптона в результате каскадного распада состояний с $2 \div 8$ вакансиями в их K- и/или L- оболочках.



Расчеты проведены в рамках схемы [2]. Результаты для K²-спектры Ar и Kr имеют двухпиковую структуру, связанную с конкуренцией радиационной и безрадиационной ветвей на первом шаге распада. Распад Lⁿ- состояний Ar приводит к образованию почти чистых состояний Ar^{q+} с $q = n+4$. Lⁿ-зарядовые спектры Kr имеют структуру, зависящую от распределения вакансий между L₁- и L₂₃- оболочками (см рис.). Несмотря на это, перекрытие спектров выхода ионов даже для соседних n незначительно, что, возможно, позволит

использовать их для идентификации состояний «пустых» атомов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. T.A. Carlson and M.O. Krause, Phys. Rev **137**, A1655 (1965).
2. A.G. Kochur, V.L. Sukhorukov, I.D. Petrov and Ph.V Demekhin, J. Phys B: At Mol. Opt. Phys, **28**, 387 (1995).

РЕНТГЕНОВСКИЕ ФЛУОРЕСЦЕНТНЫЕ СПЕКТРЫ НОВЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

Э.З. КУРМАЕВ

Институт физики металлов УрО РАН, Екатеринбург

Представлены результаты измерений рентгеновских флуоресцентных спектров новых органических материалов (облученных полимеров, органических полупроводников, проводников и сверхпроводников, органических магнетиков и биоматериалов), выполненных на источнике синхротронного излучения (ALS) в Берклиевской Национальной Лаборатории (LBNL, Berkeley)

Получены следующие результаты:

1. Обнаружена деградация полиамидных (PI) пленок, облученных ионами аргона и азота, начиная с дозы 1×10^{14} ион/см², с образованием проводящего C:N:O аморфного состояния [1].
2. Установлено, что усиление адгезии в пленочной многослойной структуре типа Cu/Al/PI, вызванное ионно-пучковым воздействием, обусловлено образованием буферного CuAl₂O₄ слоя [2].
3. Рентгеновские флуоресцентные спектры молекулярных сверхпроводников (ET)₄Fe(C₂O₄)₃•C₆H₅CN•H₃O⁺ (T_c=8.5 К) и (ET)₄Cr(C₂O₄)₃•C₆H₅CN•H₃O⁺ (T_c~6 К) и молекулярного проводника (ET)₄Fe(C₂O₄)₃•C₅H₅N•H₃O⁺ содержащих парамагнитные 3d-ионы показывают аномально высокое отношение интенсивностей I(L₂)/I(L₃), которое в 2.8-3.1 раз выше, чем в чистых металлах [3].
4. Рентгеновские C Kα-эмиссионные спектры органических полупроводников poly[3-hexylthiophene (PЗНТ) и α,ω-dihexylquaterthiophene (DHα4Т)] обнаружены идентичными, что свидетельствует о том, что электронная структура π-систем не подвержена влиянию алкильных (alkyl) групп. Установлено, что отношение пиков Cu L₂/Cu L₃ во фталоцианинах [copper phtalocyanine (CuPc) и copper hexadecafluorophtalocyanine (F₁₆CuPc)] в 2 раза меньше, чем в чистом металле, что указывает на сильную ковалентность [4].
5. Сопоставление рентгеновских эмиссионных и фотоэлектронных спектров органического магнетика [2,4,6-triphenylverdazyl (TPV)] показывает, что межцепочечные взаимодействия слабые и электронная структура этого соединения имеет квази-одномерный характер [5].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. R.P. Winarski, D.L. Ederer, J.-C. Pivin, E.Z. Kurmaev, S.N. Shamin, A. Moewes, G.S Chang, C.N. Whang, K. Endo, T. Ida. Nucl. Instrum. Methods, B 145 (1998) 401.
2. G.S. Chang, K.H. Chae, C N. Whang, E.Z Kurmaev, DA Zatsepin, R.P Winarski, D.L. Ederer, A. Moewes, Y.P. Lee, Appl. Phys. Lett. 74 (1999) 522.
3. E.Z Kurmaev and V.R. Galakhov, A.Moewes, S. Shimada and K. Endo' S.S. Turner, P. Day, R.N. Lyubovskaya, D.L. Ederer, M. Iwami (submitted to Phys. Rev B).
4. E.Z. Kurmaev, S.N. Shamin, V.R. Galakhov, A. Moewes, S. Shimada, K. Endo, H.E, Katz, M. Bach and M. Neumann, D.L. Ederer, M. Iwami (to be published).
E.Z Kurmaev, V R. Galakhov, S Shimada, K. Endo, S. Stadler, D.L. Ederer, A. Moewes, H. Schuerman, M. Neumann, S. Tomiyoshi, N.Azuma, M. Iwami (submitted to Phys. Rev, B).

РЕНТГЕНОВСКАЯ ЭМИССИОННАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ ГРАНИЦ РАЗДЕЛА ТВЕРДЫХ ТЕЛ

В. Р. ГАЛАХОВ, С. Н. ШАМИН, Э. З. КУРМАЕВ

Институт физики металлов УрО РАН, Екатеринбург

Интерфейсы на основе кремния являются основой современной микроэлектроники. Трудность исследования границ раздела фаз находится внутри материала и, следовательно, недоступны для исследования прямыми структурными методами. Вариация энергии возбуждающих электронов в сочетании с высоким энергетическим и пространственным разрешением делают рентгеновскую спектроскопию перспективным методом исследования химической связи, электронной структуры и фазовых реакций в так называемых «скрытых слоях».

В данной работе представлены результаты исследования гетерофазных систем на основе кремния — Hf/Si, Ir/Si, Fe/Si, Co/SiO₂/Si, (Fe,Co)/Si, SiO₂/Si, а также медных интерфейсов Cu/CuO, подвергнутых облучению электронами и ионами высоких энергий, нагреванию.

Для систем Hf/Si установлены температуры образования фаз HfSi и HfSi₂: при 700°C формируется фаза HfSi, а при 780°C — HfSi₂. Для пленок Ir/Si, отожженных при 675°C, определен профиль распределения фаз по глубине.

Исследовано влияние толщины скрытого слоя SiO₂ и температуры отжига на формирование фазы CoSi₂ в системе Co/SiO₂/Si. Фаза CoSi₂ образуется при температуре, превышающей 900°C. Толщина барьерного слоя SiO₂ критична для образования CoSi₂: более толстый слой SiO₂ препятствует образованию фазы CoSi₂. Увеличение времени нагрева от 10 до 45 с способствует образованию фазы CoSi₂ в случае толстого барьерного слоя SiO₂ (10 нм).

Установлено, что формирование фаз в системе (Fe,Co)/Si зависит от порядка имплантации Fe⁺ и Co⁺: если первым имплантирован кобальт, то формируется фаза CoSi₂, если железо — то FeSi₂. Рассмотрено влияние отжига при температурах до 1000°C на фазовый состав слоев.

Для пленок Si-N, сформированных имплантацией ионами азота 5-200 кэВ, найдено, что образование фазы Si_3N_4 происходит даже при комнатной температуре. Последующий отжиг при 1100°C не влияет на образование фазы Si_3N_4 в облученных пленках.

На основе исследования систем SiO_2/Si и пористого кремния установлено, что тип Si-подложки критичен для формирования оксидного слоя: подложки *n*-Si окисляются, а *p*-Si — устойчивы к окислению. Имплантация B^- блокирует процесс окисления. Исследован процесс аморфизации кремния, подвергнутого облучению ионами водорода. Найдено, что степень аморфизации уменьшается с глубиной.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты 99-03-32503 и 00-15-96575).

ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА СИСТЕМ FE-X (X=C, Si, Ge, Sn, Al, P)

И.Н.ШАБАНОВА, В.И.КОРМИЛЕЦ, Н.С.ТЕРЕБОВА

Физико-технический институт УрО РАН, Ижевск

Для стехиометрических соединений FeSi, FeGe, FeSn, FeAl, FeP, а также Fe_3C , Fe_3Si сняты рентгеноэлектронные спектры валентных полос и выполнены расчеты их электронной структуры первопринципным полнопотенциальным методом линейных *mufm-tin* орбиталей. (ТВ-LMTO, ТВ-LMTO-ASA) Получено хорошее согласие рассчитанной кривой плотности состояний с РЭС спектром по тонкой структуре спектров. Сравнение экспериментальных спектров с расчетом показывает, что при изменении второго элемента по группе гибридизация *d*(Fe) и *p*(X) максимальна для сплава FeSi и уменьшается как с ростом радиуса атома второго компонента, так и с его уменьшением. В случае изменения второго компонента по ряду, уменьшение гибридизации *d*(Fe) и *p*(X)-плотности состояний связано с увеличением числа *p*-электронов второго компонента.

РАСЧЕТ ПОЛНЫХ ПЛОТНОСТЕЙ ЭЛЕКТРОННЫХ СОСТОЯНИЙ И ОЦЕНКА ПО НИМ ШИРИН ЗАПРЕЩЕННЫХ ПОЛОС В ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ $CuGa(S_xSe_{1-x})_2$

А.А.ЛАВРЕНТЬЕВ, Б.В. ГАБРЕЛЬЯН, В.А. ДУБЕЙКО, И.Я. НИКИФОРОВ

ДГТУ, Ростов-на-Дону

Используя кластерную версию метода локального когерентного потенциала, в рамках теории полного многократного рассеяния рассчитаны локальные парциальные плотности электронных состояний и по ним полные плотности состояний для халькопиритной модификации твердых растворов $CuGa(S_xSe_{1-x})_2$ ($x=0.0; 0.17; 0.33; 0.50; 0.67; 0.83; 1.0$) в приближении виртуального кристалла. Параметры кристаллической решетки исследованных халькопиритных твердых растворов рассчитывались по теории Джэфа и Зангера [1] с использованием тетраэдрических радиусов Полинга.

Рассчитанные параметры кристаллической решетки в твердых растворах $\text{CuGa}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$ примерно на 0.1 \AA превышают литературные экспериментальные данные. Проведенная оценка ширины запрещенных полос E_g по рассчитанным полным плотностям электронных состояний показывает линейную зависимость E_g от концентрации x серы в атомной подрешетке, что соответствует экспериментальной зависимости $E_g(x)$ [2], но сами величины E_g в расчете получились примерно на 0.5 eV меньше экспериментальных. Для объяснения этого результата нами была предпринята попытка в виде теста рассчитать плотности электронных состояний в конечном соединении CuGaS_2 , но с параметрами кристаллической решетки другого конечного соединения CuGaSe_2 . В результате такого тестового расчета оказалось, что форма рассчитанных локальных парциальных плотностей состояний (а также полной плотности состояний) в тестовом CuGaS_2 идентична соответствующим кривым, полученным с обычными параметрами кристаллической решетки для CuGaS_2 , однако ширина запрещенной полосы E_g в тестовом CuGaS_2 практически совпадает с E_g для CuGaSe_2 . Из данного тестового расчета следует, что помимо резонансного взаимодействия d-состояний Cu и p-состояний аниона (S или Se) [3] важную роль в формировании ширины запрещенной полосы в соединениях типа $\text{A}^{\text{I}}\text{B}^{\text{III}}\text{C}_2^{\text{VI}}$ играют величины параметров кристаллической решетки, а именно, с их увеличением величина E_g уменьшается.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Jaffe J.E., Zunger A, Theory of the band-gap anomaly in ABC₂ chalcopyrite semiconductors. //Phys.Rev.B. - 1984. -29, 4. – P. 1822-1906.
- 2 Боднар И. В., Ворошилов Ю.В., Лукомский А. И. Получение и ширина запрещенной полосы твердых растворов системы $\text{CuGaS}_2 - \text{CuGaSe}_2$ // Неорганические материалы. - 1977. - 13, 5. - С.921-922.
3. Domashevskaya E.P., Terekhov V.A. d-s,p Resonance and Electronic Structure of Compounds, Alloys and Solid Solutions. // Phys.stat.sol.(b). - 1981. - 105, 2. -P.121-127.

ИСПРАВЛЕНИЕ ФОТОЭЛЕКТРОННЫХ СПЕКТРОВ НА ШИРИНУ ВОЗБУЖДАЮЩЕЙ ЛИНИИ И АППАРАТУРНОЕ РАЗМЫТИЕ

Ю.А. БАБАНОВ¹, И.Ю. КАМЕНСКИЙ¹, А.В. РЯЖКИН¹,
В.И. ПОВСТУГАР², С. С. МИХАЙЛОВА²

¹-Институт Физики Металлов. Екатеринбург

²-Физико-технический институт УрО РАН, Ижевск

Обсуждается проблема исправления рентгеновских фотоэлектронных спектров на ширину возбуждающей линии и аппаратное уширение. Искажения из-за этих эффектов часто весьма существенны. Предложен метод, который позволяет исправлять экспериментальный спектр на уширяющие линии.

Регистрируемый сигнал с истинным спектром связаны интегральным уравнением Фрейдгольма 1^{го} рода. Требуется решить обратную задачу. Данная задача является плохо

обусловленной. Решение в результате этого неустойчиво и существует бесконечное множество решений. Предлагается специальный алгоритм, основанный на регуляризаторном методе.

Так как аппаратное уширение, как правило, не известно, для его определения решается обратная задача для эталонного спектра. В данной работе использовался К-спектр фтора. Составляющие эталонного спектра, кроме аппаратной кривой, известны. Спектры эталонного и исследуемого вещества снимаются в одинаковых условиях. Определив параметры функции Гаусса, описывающей аппаратное уширение, можно решить задачу по исправлению на ширину возбуждающей $K\alpha_{1,2}$ -линии, параметры которой берутся из таблиц, и аппаратное уширение, что делает спектр более контрастным. Приведены результаты обработки экспериментальных данных.

РЕНТГЕНОВСКАЯ ЭМИССИОННАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ С РАЗРЕШЕНИЕМ ПО ГЛУБИНЕ

А. С. ШУЛАКОВ

НИИ физики Санкт-Петербургского государственного университета,
Санкт-Петербург

В докладе рассмотрены вопросы, связанные с глубиной генерации и выхода характеристического рентгеновского излучения, возбуждаемого электронным ударом. Найдены способы теоретического описания зависимости глубины формирования излучения от энергии первичных электронов для двухслойных и многослойных структур, позволяющие организовать количественное изучение распределений химического и фазового состава по глубине. Приводятся результаты теоретического и экспериментального исследований ряда модельных и натуральных систем. Показано, что с помощью простых приемов можно обеспечить высокую поверхностную чувствительность рентгеновской эмиссионной спектроскопии, сравнимую с поверхностной чувствительностью фотоэмиссионной спектроскопии.

РЕНТГЕНОВСКАЯ ФОТОЭЛЕКТРОННАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ И ФОТОЭЛЕКТРОННАЯ ДИФРАКЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ РАЗДЕЛА ТИТАН-ГАЗ: *эксперимент и теория*

М.В. КУЗНЕЦОВ, Е.В. ШАЛАЕВА, Н.И. МЕДВЕДЕВА, А.Л. ИВАНОВСКИЙ
Институт химии твердого тела УрО РАН, Екатеринбург

Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС) является сегодня одним из наиболее универсальных методов изучения поверхности и процессов, протекающих на поверхности твердых тел. К достоинствам РФЭС относят, в частности, чувствительность данного метода к поверхности, возможность качественного и количественного анализа практически всех элементов периодической таблицы, информативность в установлении

химического состояния атомов на поверхности и электронной структуры валентной зоны химических соединений. Современным направлением в развитии РФЭС является структурный аспект применения данного метода. Здесь выделяют две возможности: установление структурных характеристик из анализа тонкой структуры энергетических потерь фото - или Оже-электронов эмиссии по типу EXAFS, а также анализ угловых зависимостей, вызванных интерференцией упруго рассеянных электронов на ближайшем окружении атома-эмиттера - так называемая, фотоэлектронная дифракция (РФД). Таким образом, современная электронная спектроскопия приобретает вполне законченный гармоничный вид, позволяя одновременно изучать состав, структуру и химическую связь поверхности твердых тел.

В настоящей работе приведен ряд примеров использования спектральных и структурных возможностей методов РФЭС и РФД для комплексного анализа адсорбции легких газов (NO , CO , N_2 и O_2) на поверхности $\text{Ti}(0001)$. При этом выделяется четыре основных аспекта проводимых исследований:

- анализ кинетики диссоциативной хемосорбции газов на поверхности титана,
- установление структурной локализации адатомов на поверхности $\text{Ti}(0001)$;
- теоретическое моделирование РФД в приближении однократного рассеяния фотоэлектронов;
- феноменологическое моделирование кинетики адсорбции;
- квантовохимические расчеты предполагаемых адсорбционных структур.

В результате совместного применения РФЭС и РФД удалось разделить процессы хемосорбции атомов O , N и C на поверхности титана от диффузии адатомов в поверхностные слои, а, в случае системы $\text{O}/\text{Ti}(0001)$, реконструкции поверхностных слоев титана и роста оксидных фаз. Для всех систем $\text{NO}, \text{CO}, \text{O}_2, \text{N}_2/\text{Ti}(0001)$ исследована кинетика хемосорбции, предложен механизм процессов, построена и рассчитана феноменологическая модель поверхностных реакций. Для чистой грани $\text{Ti}(0001)$, адсорбционных систем $\text{N}_2, \text{O}_2, \text{NO}, \text{CO}/\text{Ti}(0001)$ впервые выполнены квантовохимические расчеты электронной структуры, релаксации поверхности, полной энергии системы и карт зарядовой плотности поверхностных слоев первопринципным линейным методом muffin-tin орбиталей в версии полного потенциала (ЛМТО ПП). Работа выполнена при поддержке РФФИ, грант 98-03-33194а.

XPS IN WOOD CHEMISTRY

A.V.SHCHUKAREV

Department of Inorganic Chemistry, Umea University Umea, SWEDEN

X-Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) was used to study the wood fibers surface composition. All measurements were performed at living hybrid aspen (*Populus tremula tremuloides*) wood grown in green-house and bended during growth.

Results show that middle lamella layer within non-growing part of the aspen are enriched in fatty acids which seems to cover the wood fibers surface.

The changes in middle lamella chemical composition within growing part of the aspen from the pith to the bark were also clearly observed. Those changes are connected with different lignin and cellulose/hemi cellulose content. Nonuniform distribution of nitrogen (aminoacids, proteins) within the stem was also noted.

High resolution XPS spectra of pure aspen lignin, cellulose and fatty acid (stearic) were recorded to calculate the amount of main wood chemicals.

At the bark/stem interface a presence of inorganic elements (Ca, K, P) and significant increasing of nitrogen concentration were found.

Biology of the wood growth is shortly described in connection with XPS results.

Special experiments were carried out to clear the influence of X-Ray beam and vacuum conditions on the surface chemical composition changes during measurements. It was shown by IR spectroscopy that vacuum has no influence on the surface chemistry while X-Ray irradiation of the sample during one hour causes noticeable changes of the spectrum.

ИССЛЕДОВАНИЕ ХИМИЧЕСКОЙ СВЯЗИ НАНОЧАСТИЦ МЕТАЛЛОВ В РАЗЛИЧНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТРИЦАХ

*А. В. КОЗИНКИН, **С. П. ГУБИН

*Научно-исследовательский институт физики при Ростовском госуниверситете

**Институт общей неорганической химии им. Н.С. Курнакова, РАН, Москва

Химическая связь, состав и строение наночастиц титана, железа, молибдена, бинарных наночастиц железо-самарий, стабилизированных в различных матрицах: полиэтилене, фторопласте, стироле, парафине и в кремний органических полимерах исследованы методами рентгеновской эмиссионной и EXAFS - спектроскопии. Установлено, что взаимодействие наночастиц железа с полиэтиленовой матрицей приводит к образованию химических связей валентных p - электронов поверхностных атомов железа с электронами молекулярных орбиталей полиэтилена. Доказано, что взаимодействие химически активных наночастиц с различными полимерными матрицами приводит к образованию наночастиц, состав и строение которых predetermined типом атома металла наночастицы и полимера. Во всех исследованных случаях образуются наночастицы сложного состава и строения, основу которых составляет металлическое ядро размером не более 1 нм и последующие сферические слои размером от 2 до 5 нм, состав и строение которых уже зависят от типа стабилизирующей полимерной матрицы. Так, взаимодействие наночастиц железа или молибдена с фторопластом приводит к дефторированию и образованию наночастиц с внешним основным сферическим слоем дифторида металла. Взаимодействие наночастиц металлов с полиэтиленом приводит к последующему окислению наночастиц до различных окислов. Взаимодействие наночастиц с матрицей стирола приводит к образованию карбидных наночастиц, а с матрицей парафина - оксидных наночастиц. В случае поликарбосилана образуются более сложные по составу и строению наночасти, где в случае наночастиц железа фаза

металлического ядра составляет $\approx 15\%$, силицида железа $\approx 75\%$, а 10% относится к фазе поверхностного слоя атомов железа, образующих химические связи с атомами газовой атмосферы, в которой хранятся образцы, например, азота или кислорода. Доказано образование биметаллических наночастиц железо-самарий, поверхностный слой которых со временем окисляется.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 98-03-32675А).

ОДНОЭЛЕКТРОННОЕ ОПИСАНИЕ XANES В К-РСР D-АТОМОВ В ПАРАМАГНИТНЫХ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ КРИСТАЛЛАХ

В.Л. КРАЙЗМАН, Р. В. ВЕДРИНСКИЙ, А.А. НОВАКОВИЧ,
А.В. КОЗАЧЕНКО, И. В. МАЗНИЧЕНКО, Ш. ЭЛЬЯФИ

Ростовский госуниверситет, НИИ физики, Ростов-на-Дону

Используя полный метод рассеянных волн и предложенную ранее модель кристаллического потенциала, которые позволили описать в согласии с экспериментом XANES в К-РСР 3d атомов для диамагнитных оксидов, мы провели расчеты XANES в К-РСР d атомов, включая их предкраевую структуру, для ряда парамагнитных оксидов (NiO , MnO , CoO , CuO , Cr_2O_3 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, V_2O_5 , KTcO_4). Показано, что обобщение развитого ранее метода на учет зависимости кристаллического потенциала от проекции спина фотоэлектрона позволяет не только получить расчетные спектры в хорошем согласии с экспериментом, но также дать полную интерпретацию предкраевой тонкой структуры спектров, включая ее зависимость от вектора поляризации и волнового вектора рентгеновского излучения и зависимость от проекции спина фотоэлектрона. Работа выполнена при поддержке РФФИ, грант №00-02-17683.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ МНОГОЭЛЕКТРОННЫХ ЭФФЕКТОВ В ВАЛЕНТНОЙ ПОЛОСЕ НА ЭЛЕКТРОННУЮ СТРУКТУРУ И СПЕКТРЫ D АТОМОВ В ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ КРИСТАЛЛАХ

Р.В. ВЕДРИНСКИЙ, Е.В. КРИВИЦКИЙ

Ростовский госуниверситет, НИИ физики, Ростов-на-Дону

Предложена простая модель, позволяющая в кластерном подходе полностью учесть влияние многоэлектронных эффектов на электронную структуру, рентгеновские и электронные спектры 3d атомов в диэлектрических кристаллах. Проведено детальное сопоставление результатов, полученных при точном решении задачи в рамках развитой модели и при использовании одноэлектронного приближения. Показано, что за счет простой модификации одноэлектронного гамильтониана в одноэлектронном подходе можно получить результаты, которые с хорошей точностью соответствуют результатам многоэлектронного расчета. Работа выполнена при поддержке РФФИ, грант №00-02-17683.

КАК ОПРЕДЕЛИТЬ ТЕНЗОР ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОНИЦАЕМОСТИ ИЗ ЭКСПЕРИМЕНТОВ ПО ПРОХОЖДЕНИЮ ЧЕРЕЗ НИЗКОСИММЕТРИЧНЫЙ КРИСТАЛЛ РЕНТГЕНОВСКОГО ИЗЛУЧЕНИЯ В ОБЛАСТИ АНОМАЛЬНОЙ ДИСПЕРСИИ

В.Э. КОЗЫРЕВ, Р.В. ВЕДРИНСКИЙ, А.А. НОВАКОВИЧ

Ростовский госуниверситет, НИИ физики, Ростов-на-Дону

Решена задача о восстановлении тензора диэлектрической проницаемости (ТДП) низкосимметричного кристалла из экспериментов по прохождению рентгеновского излучения в области аномальной дисперсии, где ТДП не является шаровым тензором. Показано, что для этого необходимы не только сведения об уменьшении интенсивности излучения, но и о его поляризации после прохождения кристалла. В этом случае из экспериментальных данных в принципе можно определить все компоненты мнимой части ТДП и все компоненты кроме одной вещественной части ТДП. Эта компонента может быть определена из дисперсионных соотношений.

ФРАГМЕНТАРНОСТЬ В РЕНТГЕНОВСКИХ СПЕКТРАХ

Л.Н. МАЗАЛОВ

Институт неорганической химии СО РАН, Новосибирск

Важную роль в химии играет понятие фрагментов. Во многих случаях оказывается плодотворным представлять молекулу как совокупность фрагментов, каждый из которых обладает индивидуальными свойствами, в той или иной степени сохраняющимися в разных молекулах и комплексах. Одним из существенных свойств фрагмента является малое изменение его геометрической структуры в разных соединениях.

При исследовании изменения электронного строения фрагментов часто оказывается возможным выявление многих интересных особенностей внутримолекулярных, внутрикомплексных электронных взаимодействий, непосредственно связанных с особенностями химического поведения изучаемых соединений.

Рассмотрена связь между электронной структурой фрагментов в молекулах и комплексных соединениях и формат рентгеновских спектров.

На основе совместного применения рентгеновской спектроскопии и квантово-химических методов на конкретных примерах проведен анализ образования химической связи между фрагментами. Рассмотрены различные теоретические методы фрагментарного анализа молекулярных орбиталей.

Исследован вопрос об участии вакантных орбиталей фрагментов в химической связи.

Показана возможность использования рентгеноспектральных данных по электронной структуре фрагментов для предсказания реакционной способности различных химических соединений.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЛОКАЛЬНОЙ АТОМНОЙ СТРУКТУРЫ УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИХ МАТЕРИАЛОВ МЕТОДОМ EELFS СПЕКТРОСКОПИИ

А.Н. МАРАТКАНОВА, Ю.В. РАЦ, Д.В. СУРНИН, А.Н. ДЕЕВ

Физико-технический институт УрО РАН, г. Ижевск

Исследование локальной атомной структуры материалов, содержащих легкие элементы, с помощью традиционно используемого для этих целей метода протяженных тонких структур спектров рентгеновского поглощения (EXAFS) является довольно проблематичным по ряду причин. Поэтому в случае легких элементов для анализа локальной атомной структуры могут быть использованы протяженные тонкие структуры спектров энергетических потерь электронов (EELFS), представляющие собой осцилляции интенсивности эмиссии неупруго рассеянных электронов, расположенные за краем характеристических ионизационных потерь. Кроме того, изменением условий эксперимента в режиме на отражение (энергии возбуждения или/и угловой геометрии) можно анализировать локальную атомную структуру поверхностных слоев различной толщины (от 5 Å до 40 Å).

Методом EELFS в геометрии на отражение и на просвет были получены спектры энергетических потерь электронов за C K - краем ионизационных потерь на образцах углерода в различных модификациях, включая фуллерит $C_{60}+18\%C_{70}$, а также углеродсодержащих материалов (цементит Fe_3C ; сверхтвердые углеродные частицы, полученные из фуллеритов). Все спектры (за исключением цементита, который исследовался в геометрии на просвет с использованием просвечивающего электронного микроскопа JEM - 2000EX) получены с чистых (загрязнения менее 1 ат. %) поверхностей на Оже - микрозонде JAMP -10S при вакууме не хуже 10^{-7} Па в дифференциальном режиме с шагом 1 эВ. Из экспериментальных спектров энергетических потерь выделены осциллирующие части EELFS спектров и проведено сравнение полученных результатов с расчетными осциллирующими частями EXAFS спектров графита и алмаза, а также их Фурье-образов. Методом Фурье-анализа из осциллирующих частей EELFS спектров получены атомные парные корреляционные функции и проведено сравнение полученных параметров ближайшего атомного окружения с известными кристаллографическими.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 00-03-33049) и научной школы член-корр. РАН, д.ф.-м н. В.М. Счастливецва.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ N - АТОМНЫХ КОРРЕЛЯЦИОННЫХ ФУНКЦИЙ ИЗ EXAFS - СПЕКТРОВ

Д.Е. ГАЙ, Е.В. ВОРОНИНА

Физико-технический институт УрО РАН, Ижевск

Традиционно, EXAFS - спектроскопия (протяженная тонкая структура рентгеновских спектров поглощения) используется для получения параметров парной корреляционной функции. В экспериментальных данных содержится информация об атомных корреляторах более высокого порядка. Учет этих корреляций не представляет труда при "прямом" расчете EXAFS - спектров, т.е. при расчете EXAFS - спектров для априорно заданной атомной конфигурации. Однако, априорное задание локальной атомной конфигурации в большей части реальных экспериментальных задач является проблематичным. В настоящей работе проведена формализация обратной задачи относительно n - атомной (парной и тройной) корреляционных функций из EXAFS - спектров. В этом представлении интегральный оператор содержит сумму интегралов, которая соответствует ряду теории рассеяния. Предлагается алгоритм решения данной обратной задачи состоящий из:

- а) параметризации задачи, за которой следует вычисление решения в виде малой добавки к некоторой известной функции;
- б) последовательное раздельное вычисление парной радиальной и угловой корреляционной функций в замкнутом итерационном процессе.

Предложенный метод был протестирован на модельных и экспериментальных EXAFS - спектрах железа и меди. В результате была показана возможность получения как парной, так и тройной, атомных корреляционных функций. последнее, кроме того, приводит к уточнению дальней области парной корреляционной функции.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты №№ 00-03-33049 и 97-02-16270).

ИЗУЧЕНИЕ XANES И EXAFS СПЕКТРОВ РАСТВОРОВ ХЕЛАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Л.Н. МАЗАЛОВ, С.Б. ЭРЕНБУРГ, Н.В. БАУСК, Э.С. ФОМИН,
Г. И. ЖАРКОВА, И.К. ИГУМЕНОВ

Институт неорганической химии СО РАН, Новосибирск

Исследование строения растворов и влияния природы растворителей на реакционную способность комплексных соединений давно привлекает внимание химиков. В этой связи ценными представляются сведения о строении комплексных частиц в растворах и электронных взаимодействиях в комплексных частицах, находящихся в окружении различных молекул растворителя. Изучение строения комплексов в растворах является

первым необходимым этапом для понимания химических превращений, происходящих в растворах. Соответствующие сведения о строении ближайших сфер окружения комплексных частиц в растворах могут быть получены при изучении EXAFS спектров соответствующих растворов. XANES-спектры металлов комплексов в растворах в свою очередь позволяют получить необходимые данные о характере строения незанятых МО исследуемых комплексов.

В настоящей работе проведены исследования EXAFS и XANES спектров ряда хелатных комплексов переходных металлов: дитиокарбаматов меди ($\text{Cu}[\text{Et}_2\text{DTC}]_2$, $\text{Zn}[\text{n-BuDNC}]_2$); (β -дикетонатов никеля, кобальта, железа ($\text{Me}(\text{AA})_2$) в различных растворителях (пиридин, бензол, хлороформ). Разработана методика прецизионного измерения сдвигов К-краев поглощения рентгеновских спектров на канале синхротронного излучения. Полученные данные позволяют оценить изменения заряда центрального атома металла комплекса при взаимодействии с различными растворителями. На основе методики Куликовой-Баринского [1,2] оценено зарядовое состояние центрального атома металла в металлокомплексном узле $\text{Cu}(\text{AA})_2$, $\text{Fe}(\text{AA})_2$, $\text{Ni}(\text{AA})_2$, $\text{Co}(\text{AA})_2$ в зависимости от природы растворителя. Проанализированы EXAFS спектры комплексов в растворах, показано, что структура ближайшего окружения атома металлоузла в основном аналогична структуре окружения, характерного для комплексов в твердом состоянии. Для изученных комплексов в различных растворителях EXAFS данные показывают наличие внешнесферной сольватации. На основании анализа XANES структуры спектров показано, что в изученных комплексах взаимодействие с растворителем не оказывает существенного влияния на природу связи металл-лиганд.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Куликова И.М. Исследование электронного строения ниобия и циркония в химических соединениях и минералах. Автореф. канд. дис. Ростов-да-Дону, 1973.
2. Баринский Р.Л., Куликова И.М. Журн. структ. хим. 1973. - 14, № 2. 372.

ПРИБЛИЖЕНИЕ ПСЕВДОПОТЕНЦИАЛА ПРИ ОПИСАНИИ ПРОТЯЖЕННЫХ ТОНКИХ СТРУКТУР СПЕКТРОВ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ПОТЕРЬ ЭЛЕКТРОНОВ (EELFS)

Д.Е. ГАЙ, В.И. ГРЕБЕННИКОВ*, Д.В. СУРНИН, Ю.В. РАЦ

Физико-технический институт УрО РАН, Ижевск

* Институт физики металлов УрО РАН, Екатеринбург

Протяженные тонкие структуры спектров энергетических потерь электронов (EELFS) формируются в результате когерентного рассеяния вторичных электронов на локальном атомном окружении ионизируемого атома и по своей природе относятся к EXAFS-подобным явлениям. Однако, в отличие от EXAFS - спектров (рентгеновское

поглощение) EELFS - структуры формируются в процессе ионизации внутреннего уровня атома вещества электронным ударом. В результате дипольные правила отбора для электронных переходов перестают выполняться, т.е. состояние вторичного электрона определяется набором волновых функций различной угловой симметрии. При этом вес состояния определяется соответствующим матричным элементом. Таким образом, как при проведении расчета, так и при решении обратной задачи в EELFS - спектрах необходимо вычисление амплитуд ионизации атома электронным ударом.

Для проведения оценки амплитуд безрадиационных переходов, т.е. для оценки величин вкладов дипольных и недипольных процессов в EELFS - спектр в настоящей работе использовано приближение псевдопотенциала. Однако, проведение последовательного псевдопотенциального приближения для описания амплитуды ионизации внутреннего уровня атома вещества является чрезвычайно сложной и трудоемкой задачей, поэтому корреляционное слагаемое являлось модельным и было выбрано из сравнения асимптотического поведения амплитуды с соответствующими расчетами на водородоподобных волновых функциях. На основании полученных оценок был проведен расчет К EELFS -спектров Si и сравнение полученного результата как с экспериментальными EELFS - спектрами, так и со спектром EXAFS. Показано, что влияние недипольности процесса ионизации внутреннего уровня атома электронным ударом на EELFS - спектры необходимо учитывать, и что эти эффекты наиболее существенны в ближней (до 200 эВ) области спектра.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 00-03-33049)

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ СИЛ ОСЦИЛЛЯТОРОВ В ОБЛАСТИ РЕЗОНАНСНОЙ СТРУКТУРЫ К - СПЕКТРА ПОГЛОЩЕНИЯ МОЛЕКУЛЯРНОГО АЗОТА

В.Н. СИВКОВ, А. С. ВИНОГРАДОВ

Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург

За последние годы в печати появился ряд работ по экспериментальным измерениям и теоретическим расчетам суммы сил осцилляторов в области Pg -резонанса формы в К - спектре поглощения молекулы азота. Сравнение приводимых в литературе результатов демонстрирует большой разброс экспериментальных 0,12-0,21 и теоретических 0,108-0,415 величин. В связи с этим нами предприняты дополнительные исследования по данной проблеме. Поскольку для проведения абсолютных измерений сил осцилляторов необходимо проводить корректный учет величины немонахроматического фонового излучения, нами были проанализированы используемые ранее методы и предложен оригинальный метод непосредственного измерения немонахроматического фонового излучения, основанный на использовании свободных титановых пленок и тонкого слоя углерода на отражающих поверхностях оптических элементов рентгеновского

спектрометра – монохроматора. Этот метод может эффективно использоваться в спектральном интервале 44 -27 Ангстрем.

Проведенные нами исследования показали, что при проведении измерений сил осцилляторов в области таких узких резонансов формы как Pg - резонанс в K - спектре поглощения N_2 необходимо учитывать искажения в сторону сильного уменьшения сил осцилляторов, вносимых аппаратной функцией спектрометра, известные в литературе как "эффект толщины". Физически "эффект толщины" может трактоваться как результат воздействия немонохроматического фона "хвостов" аппаратной функции, приводящих к сильному искажению узких и слабому искажению широких полос поглощения. При этом, чем меньше толщина (оптическая плотность) поглотителя и ширина аппаратной функции (энергетическое разрешение спектрометра), тем меньше вносимые искажения. Можно также показать, что в пределе к "нулевой" толщине экспериментально измеряемая суммарная сила осцилляторов отдельной полосы поглощения будет приближаться в пределах погрешности измерений к истинной.

В связи с этим нами были проведены измерения суммы сил осцилляторов Pg - резонанса в K - спектре поглощения N_2 для разных давлений газа в кювете с энергетическим разрешением 0,3 эВ и конечное значение суммы определялось путем экстраполяции к нулевому давлению, которое оказалось равным 0.29 с относительной погрешностью в пределах 15-20%.

ЛОКАЛЬНАЯ АТОМНАЯ СТРУКТУРА НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО GaAs: EXAFS ИССЛЕДОВАНИЯ В СРАВНЕНИИ С МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИМ GaAs

Р.Г. ВАЛЕЕВ¹, А.Н. ДЕЕВ¹, Ю.А. БАБАНОВ², Ю.В. РАЦ¹

¹Физико-технический институт УрО РАН, Ижевск, Россия

²Институт физики металлов УрО РАН, Екатеринбург, Россия

В последние 40 лет GaAs привлекает внимание исследователей как перспективный материал для технологии микроэлектроники. Его можно использовать в высокочастотных и защищенных от рентгеновского излучения приборах Кристаллический GaAs является соединением с ионными связями и имеет алмазоподобную структуру. Атом галлия имеет в локальном атомном окружении только атомы мышьяка и наоборот,

К сожалению, результаты, полученные различными авторами, в основном не согласуются друг с другом, это особенно касается аморфного и нанокристаллического GaAs. В этих случаях по сравнению с монокристаллом могут измениться не только длины химических связей, но и типы атомов в локальном атомном окружении. Это означает, что, например, в локальном атомном окружении галлия могут появиться атомы галлия. Парциальные координационные числа в первых нескольких координационных сферах (до 4 сфер) также неизвестны.

Это работа посвящена исследованиям локального атомного окружения GaAs в кристаллическом и нанокристаллическом состояниях. Нанокристаллические образцы были изготовлены методом ионнокластерного распыления в вакуумной камере с давлением $4 \cdot 10^5$ Па. Полученные образцы были протестированы методами электронной микродифракции и рентгеновской дифракции. Средний размер кластеров около 10 нм. Для этих образцов были сняты EXAFS-спектры на K-краях поглощения Ga и As.

Обработка EXAFS-спектров методом Фурье преобразования в случае GaAs не дает хороших результатов, поскольку галлий и мышьяк имеют близкие значения параметров рассеяния. Поэтому в работе предлагается другой метод получения информации о парциальных межатомных расстояниях. Суть метода состоит в том, что для нахождения парциальных межатомных расстояний интегральные уравнения, описывающие EXAFS спектры для K-края Ga и As, решаются независимо друг от друга.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 00-03-33049).

МИКРОСКОПИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ GE- КВАНТОВЫХ ТОЧЕК НА 81(001)

С.Б.ЭРЕНБУРГ¹, Н.В.БАУСК¹, А.И.ЯКИМОВ², А.В.НЕНАШЕВ²,
Н.П.СТЕПИНА², А.И.НИКИФОРОВ², Л.Н.МАЗАЛОВ¹

¹ Институт неорганической химии СО РАН, Новосибирск.

² Институт физики полупроводников СО РАН, Новосибирск

В последних работах по исследованию электронных свойств самоорганизованных германиевых нанокластеров на поверхности Si(001), полученных молекулярно-лучевой эпитаксией, продемонстрировано существование дискретного спектра нуль-мерных дырочных состояний в Ge кластерах [1]. Гетероструктуры такого типа естественным образом формируют большие плотные массивы и легко встраиваются в существующую концепцию кремниевых интегральных схем для электронной памяти, оптоэлектронных устройств, а в перспективе и квантового транзистора. В системе Ge/Si рассогласование решеток составляет 4.2%. Такое рассогласование должно приводить к напряжениям и деформациям на границе раздела в процессе роста, приводящим к соответствующим изменениям морфологии и локальной структуры.

В процессе нанесения Ge на Si(001) методом молекулярно-лучевой эпитаксии при 300°C двумерный рост псевдоморфных пленок наблюдался только до критической толщины, составляющей четыре-пять монослоев. Как показали результаты, полученные с помощью электронно-дифракционного метода и туннельной микроскопии, при дальнейшем нанесении происходит срыв двумерного роста и на смачивающих слоях толщиной в 4-5 монослоев образуются пирамидальные островки Ge (режим роста Странского-Крастанова) с латеральными размерами ~ 15нм и высотой ~ 1.5нм. При этом островки-нанокластеры демонстрируют свойства квантовых точек (QD) [1]. Исследуемые

образцы были получены трехкратным повторением процедуры нанесения Ge на Si(001) до эффективных толщин, соответствующих 4 и 10 монослоям Ge на двух половинах подложки Si(001), соответственно. В процессе нанесения германиевые структуры разделялись слоями кремния толщиной 10 нм, выращенными при температуре 500°C.

GeK XAFS спектры были измерены при углах 0 и 90° между плоскостью Si(001) и вектором электрического поля E пучка СИ с использованием поверхностно чувствительной методики EXAFS, основанной на измерении потока электронов всего энергетического спектра (метод полного выхода электронов).

Установлено, что псевдоморфные 4^x - монослойные германиевые пленки, захороненные в Si- матрице, содержат до 50% атомов Si. Образующиеся при дальнейшем гетероэпитаксиальном росте в режиме Странского - Крастанова германиевые островки пирамидальной формы представляют собой области чистого Ge за исключением граничного переходного Ge-Si слоя толщиной ~2 монослоев, причем межатомные расстояния $R_1(\text{Ge-Ge}) = 2.41 \text{ \AA}$, что на 0.04 Å меньше, чем в массивном германии и $R_2(\text{Ge-Si}) = 2.37 \text{ \AA}$.

В рамках модели валентных сил (valence force field -VFF) выполнен расчет пространственного распределения упругой деформации. Расчет проведен по методике, основанной на использовании функции Грина "атомистической" упругой задачи. Полученные из EXAFS- данных межатомные расстояния $R_1(\text{Ge-Ge})$ и $R_2(\text{Ge-Si})$ в пределах экспериментальной ошибки ($\pm 0.01 \text{ \AA}$) совпадают с межатомными расстояниями, полученными из расчета, и позволяют объяснить полученные ранее для QD на Si(001) экспериментальные результаты [1].

Работа выполнена при поддержке Российских государственных научно-технических программ «Физика твердотельных наноструктур» (грант 99-1135) и «Поверхностные Атомные Структуры» (грант 1-14-99).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. A.I. Yakimov, C.J. Adkins, R. Boucher, A.V. Dvurechenskii, A.I. Nikifbrov, O.P. Pchelyakov, G.Biskupskii, Phys. Rev. B 59. 12598, 1999.

ИЗМЕНЕНИЕ СТРУКТУРЫ СЛОЖНЫХ КЛАСТЕРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ПРИ ОТЖИГЕ В ВАКУУМЕ

С. Б. ЭРЕНБУРГ, Н.В. БАУСК, Н.Г. НАУМОВ, В.Е. ФЕДОРОВ, Л.Н. МАЗАЛОВ

Институт неорганической химии СО РАН, Новосибирск

Неорганические соединения на базе кластерных анионов $[\text{Re}_6\text{X}_8(\text{CN})_6]^{4-}$ (X= S, Se, Te) и катионов переходных металлов обладают сложной пористой структурой, обусловленной большими размерами анионов, и содержат молекулы воды [1,2]. Синтезированный нами впервые комплекс $\text{Co}(\text{DMF})_6[\text{Mo}_6\text{Br}_8(\text{NCS})_6]$ (DMF – диметилформамид) имеет сходную пространственную структуру. После отжига в вакууме

подобные соединения не имеют дальнего порядка упорядочения. Для исследования пространственной структуры таких соединений после отжига нами использован метод спектроскопии рентгеновского поглощения.

CoK, MoK и ReL₃ спектры XAFS (X-ray absorption fine structure) этих соединений до и после прогрева в вакууме были измерены на канале синхротронного излучения ВЭПП 3 в Институте ядерной физики в Новосибирске. Полученные данные были обработаны с использованием программного пакета EXCURV-92. Для исследуемых соединений получены параметры электронной и пространственной структуры (величины эффективных зарядов на атомах Co, межатомные расстояния, координационные числа, симметрия окружения, факторы Дебая-Уоллера).

Для двух модельных соединений с близким координационным полиэдром атома кобальта: (H₃O)₂Co₃[Re₆Se₈(CN)₆]₂·14.5H₂O и Cs₂Co[Re₆S₈(CN)₆]·2H₂O исследованы процессы дегидратации в вакууме при температуре 200°C и построены структурные модели окружения катионов Co²⁺. Установлено, что отжиг приводит к удалению молекул воды из первой координационной сферы кобальта. При этом координационное окружение катионов кобальта меняется с октаэдрического (4N+2O) на искаженное плоско квадратное (4N). Расстояние Co - N уменьшается на ~ 0.1 Å по сравнению с исходным комплексом. Показано, что кластерные анионы [Re₆X₈(CN)₆]⁴⁻ в ходе процесса дегидратации не претерпевают заметных структурных изменений. Для комплекса Co(DMF)₆[Mo₆Br₈(NCS)₆] установлено, что отжиг в вакууме при температуре 230°C приводит к удалению кислорода из первой координационной сферы Co, т.е. к удалению из комплекса молекул DMF. В результате реакции образуется соединение Co[Mo₆Br₈(NCS)₆], в котором Co координирует попарно четыре атома серы SCN групп без заметного изменения структуры молибден-бромидного ядра комплексного аниона.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ №99-03-33301.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. N.G. Naumov, A.V. Virovets, S.B. Artemkina, V.E. Fedorov, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 37(13/14), 943, 1998.
2. H. Imoto, N.G. Naumov, A.V. Virovets, T. Saito, V.E. Fedorov, *Russian J Struct Chem.*, 39(5), 885, 1998.

ПРОБЛЕМА ПОСТРОЕНИЯ ВНУТРИАТОМНЫХ ПОТЕНЦИАЛОВ В НЕ-МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ТВЕРДЫХ ТЕЛАХ ПО ДАННЫМ XANES

Ю.Ф.МИГАЛЬ, В.С.КОВАЛЕВА

Донской государственный технический университет, Ростов-на-Дону

Максимумы одноэлектронного происхождения в XANES содержат информацию о локальной структуре и параметрах внутриатомного потенциала исследуемого соединения. Один из способов извлечения этой информации состоит в подборе параметров модели.

имитирующей многоатомную систему, с тем, чтобы воспроизвести основные особенности спектра энергии и ширины максимумов. Для получения достоверных результатов существенно, чтобы при расшифровке эксперимента одновременно оптимизировались значения всей совокупности параметров, влияющих на спектр. Такому условию удовлетворяет многопараметрическая схема одновременного определения геометрических характеристик многоатомной системы и характеристик эмпирического muffin-tin-потенциала, основанная на решении уравнения для полюсов S-матрицы в комплексной энергетической плоскости [1]. Ограниченный объем экспериментальной информации, относящейся к максимумам, не позволяет полностью восстановить вид потенциала поля, в котором движется фотоэлектрон. В этих условиях оказывается важным выделить набор интегральных характеристик, описывающих потенциал, которые надежно устанавливаются с помощью XANES. Как и в случае молекул, для неметаллических твердых тел такими характеристиками являются энергии и средние радиусы высших одноэлектронных состояний дискретного спектра или энергии и времена жизни одноэлектронных квазистационарных состояний отдельных атомов, входящих в соединение. Разработана процедура определения этих характеристик с помощью XANES. Проведены исследования спектров ряда щелочно-галлоидных и серусо держащих кристаллов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Yu.F.Migal // J.Phys. B (1993) V.26, P.2755; (1998) V.31, P.105.

ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА И ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ В НИЗКОРАЗМЕРНЫХ СОЕДИНЕНИЯХ MoS_4 И MoS_3

Э.С. ФОМИН, Г.Ф. ХУДОРОЖКО

Институт Неорганической Химии СО РАН, 630090, Новосибирск

Низкоразмерные материалы, в частности халькогениды переходных металлов (Nb, Mo, W и т.д.), интересны с точки зрения разработки перезаряжаемых батарей высокой емкости и цикличности. В литературе существует ограниченное число данных по их геометрической и электронной структуре. DFT-методом (функционал B3LYP, базис LACV3P), в реализации программы Jaguar 3.5, рассчитаны модели соединений MoS_4 и MoS_3 . Показано, что геометрия моделей качественно меняется при изменении заряда кластеров. Найден ряд стабильных геометрических форм кластеров, к которым, возможно, происходит переход при изменении заряда элементарной ячейки при допировании соединений MoS_3 и MoS_4 литием. Получен ряд потенциальных кривых для различных зарядовых и спиновых состояний. Проанализированы изменения электронной структуры, химического связывания и геометрии кластеров при изменении электронного заряда ячейки $[\text{MoS}_{3,4}]$, сопровождающего процесс интеркалирования образцов щелочными металлами. Обсуждены механизмы формирования цепочечных структур при низком (до

4e) и высоком (выше 4e) электронном заряде на ячейку. Приведены теоретические эмиссионные спектры моделей.

EXAFS ИССЛЕДОВАНИЯ ЛОКАЛЬНОЙ АТОМНОЙ СТРУКТУРЫ КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО И РАЗУПОРЯДОЧЕННОГО ГЕРМАНИЯ

А.Н. ДЕЕВ¹, Р.Г. ВАЛЕЕВ¹, Ю.А. БАБАНОВ², Ю.В. РАЦ¹, П.Н. КРЫЛОВ³,
В.М. КОБЗИЕВ³

¹ Физико-технический институт УрО РАН, Ижевск, Россия

² Институт физики металлов УрО РАН, Екатеринбург, Россия

³ Удмуртский государственный университет, Ижевск, Россия

Германий является одним из традиционных материалов в технологии получения электронных и оптических устройств. Электронные и структурные свойства кристаллического и аморфного германия хорошо изучены в многочисленных исследованиях. Известно, что атомы германия образует алмазную решетку в случае кристалла, причем алмазоподобная решетка сохраняется и в разупорядоченном состоянии по крайней мере до 2 - 3 первых координационных сфер: немного искажаются межатомные расстояния и углы между связями. Образцы кристаллического, нанокристаллического и аморфного германия были получены методом ионно-кластерного распыления порошка в вакууме на полиимидные подложки.

В качестве метода исследования локальной атомной структуры использовались данные по дальним тонким структурам спектров рентгеновского поглощения (EXAFS-спектроскопия). Для получения парных корреляционных функций (ПКФ) из EXAFS-данных был предложен новый подход с использованием метода регуляризации по Тихонову с пробными функциями. В качестве пробных функций использовались модельные ПКФ кристаллического германия.

Были получены параметры для первых трех координационных сфер атомов германия (длины связи, координационные числа, среднеквадратичные отклонения, коэффициенты асимметрии для кристаллического и разупорядоченного состояний материала. Предложенный метод может быть использован для исследования локальной атомной структуры бинарных соединений в различных структурных состояниях.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВАЛЕНТНОСТИ ЦЕРИЯ В МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СОЕДИНЕНИЯХ СО СТРУКТУРОЙ ГРАНАТА

Н.Н. ЕФРЕМОВА, Н.И. ЛОБАЧЕВСКАЯ, Л.Д. ФИНКЕЛЬШТЕЙН

Институт физики металлов УрО РАН, Екатеринбург

Феррит-гранаты состава $A_3B_5O_{12}$, где А – р. з. ионы, получили широкую известность в качестве материалов для термомагнитной записи. Особенность их кристаллического

строения, связанная с наличием трех эквивалентных подрешеток позволяет проводить коррекцию свойств материалов при изо- и гетеровалентном замещении.

В настоящем сообщении рассмотрена возможность легирования гадолиниевого феррит-галлиевого граната $Gd_3Fe_{3.8}Ga_{1.8}O_{12}$ ионами Ca, Bi, Ce по типу $Gd_{2-x}Bi_x(Ca,Ce)_xFe_{3.8}Ga_{1.2}O_{12}$, определены параметры решетки образующихся твердых растворов, оценено валентное состояние ионов Ce.

Синтез образцов осуществлялся реакцией твердофазного взаимодействия соответствующих оксидов (Cd_2O_3 , Bi_2O_3 , CeO_2 , Fe_2O_3 , Ga_2O_3 и $CaCO_3$ - все марки ХЧ) в области температур 850-1100°C. Контроль фазового состава осуществляли рентгеноструктурным анализом.

Валентное состояние ионов Ce определялось методом рентгеновской L₃- абсорбционной спектроскопии. Рентгеновские L₃-спектры поглощения были получены на вакуумном рентгеновском спектрометре АРС-КД-2 с регистрацией координатным детектором.

В результате проведенных исследований установлено, что замещение ионов Gd на Ce в $Gd_3Fe_{3.8}Ga_{1.8}O_{12}$ не происходит, образцы, как правило, были неоднородными в качестве примеси присутствовал CeO_2 . Допирование ионами Ca совместно с Ce также не способствовало образованию однофазных образцов. И только при частичном замещении Gd на Bi удалось синтезировать однофазный образец со структурой граната $GdBiCa_{0.5}Ce_{0.5}Fe_{3.8}Ga_{1.2}O_{12}$. Рентгеноспектральное исследование показало, что в данном соединении церий находится в четырехвалентном состоянии. Сопоставление сложной структуры спектров поглощения четырехвалентного церия в исследованном соединении и CeO_2 выявило перераспределение интенсивностей подполос основного сигнала, причины которого обсуждаются.

ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА $CuGeO_3$: ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРОННЫХ КОРРЕЛЯЦИЙ

А. В. ГАЛАХОВ¹, В. Р. ГАЛАХОВ², В. И. АНИСИМОВ², Э. З. КУРМАЕВ²,
Л. И. ЛЕОНЮК³, М. НОЙМАНН⁴

¹ Уральский государственный университет, Екатеринбург

² Институт физики металлов УрО РАН, Екатеринбург,

³ Московский государственный университет, Москва

⁴ Университет Оснабрюка, Германия

Медно-германиевый оксид $CuGeO_3$ является первым неорганическим соединением, испытывающим спин-Паейрлсовский переход. Это соединение относится к системам с электронными корреляциями и, следовательно, расчет подобных систем должен быть проведен с учетом корреляций. Однако, несмотря на довольно значительное количество работ, посвященных исследованию электронной структуры $CuGeO_3$, до сих пор не был

проведен анализ влияния корреляций на взаимное положение Си $3d$ - и O $2p$ -состояний и соответствия рассчитанной электронной структуры спектральным измерениям.

В данной работе электронная структура SiOeO_3 вычислена методом $LDA+U$ при значениях корреляционного параметра $U=0, 2, 4, 6$ и 8 эВ. Результаты расчета сравниваются с рентгеновским фотоэлектронным спектром валентной полосы и рентгеновскими эмиссионными Си $L\alpha$ - и O $K\alpha$ -спектрами. Измерения проведены на моно кристаллическом образце SiOeO_3 . Рентгеновский эмиссионный O $K\alpha$ -спектр получен при электронном возбуждении на рентгеновском микроанализаторе JEOL, а Си γ -спектр получен в условиях припорогового возбуждения, что позволило получить спектр без сателлита Костера-Кронига. Рентгеновский фотоэлектронный спектр получен при возбуждении монохроматизированным Al $K\alpha$ -излучением.

Сравнение рассчитанной электронной структуры со спектральными данными позволило установить, что наилучшее согласие в описании Си $3d$ -состояний достигается при величине корреляционной поправки $U=6$ эВ. Величина вычисленной энергетической щели при этом составляет $1,2$ эВ, что значительно меньше, чем найденная из оптических измерений - $3,7$ эВ. Расчеты лучше всего описывают O $2p$ -состояния при отсутствии корреляционной поправки, но в этом случае расчет не воспроизводит энергетическую щель. Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты 99-03-32503 и 00-15-96575).

РЕНТГЕНОВСКИЕ ЭМИССИОННЫЕ СПЕКТРЫ И ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА $R_{1-x}A_x\text{MnO}_{3-\delta}$ ($R=\text{La}$, $A=\text{Ba}$, Sr)

Н. А. ОВЕЧКИНА¹, В. Р. ГАЛАХОВ¹, Э. З. КУРМАЕВ¹,
Н. И. ЛОБАЧЕСКАЯ², М. ДЕМЕТЕР³, М. НОЙМАН³

¹ Институт физики металлов УрО РАН, Екатеринбург

² Институт химии твердого тела УрО РАН, Екатеринбург

³ Университет Оснабрюка, Германия

Манганиты $R_{1-x}A_x\text{MnO}_{3-\delta}$ с замещением редкоземельного элемента ($R=\text{La}$) щелочноземельным ($A=\text{Ba}, \text{Sr}$), а также с нестехиометрией по кислородной гюдрешетке привлекают внимание большого числа исследователей благодаря уникальным магнитным и электрическим свойствам, в частности, наличию эффекта колоссального магнетосопротивления.

Оксиды переходных металлов, к которым относятся манганиты, являются сильно коррелированными системами, при расчетах электронной структуры которых необходимо вводить корреляционные поправки. Расчеты электронной структуры данного класса соединений, выполненные методами $L(S)DA$ и $L(S)DA+U$ (здесь U - параметр, учитывающий кулоновское взаимодействие), дают противоречащие друг другу результаты.

Результаты, полученные методами рентгеновской эмиссионной и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, служат важным критерием применимости теоретических расчетов электронной структуры и позволяют определить взаимное расположение и локализацию t_{2g} - и $O\ 2p$ -состояний в валентной полосе.

Для соединений $La_{1-x}Ba_xMnO_3$, $La_{1-x}Sr_xMnO_3$, $LaMnO_{3-\delta}$ измерены Mn $L\alpha$ -, O $K\alpha$ -рентгеновские эмиссионные спектры с помощью рентгеновского спектрометра РСМ-500. Представлены рентгеновские фотоэлектронные спектры валентной полосы и внутренних линий, полученные на спектрометре ESCA (PHI 5600 ci).

Анализ рентгеновских эмиссионных и рентгеновских фотоэлектронных спектров валентной полосы приведенных к единой шкале энергий связи, показал сильную гибридизацию Mn $3d$ - и $O\ 2p$ -состояний. $O\ 2p$ - и t_{2g} -состояния занимают один и тот же энергетический интервал, а вблизи уровня Ферми лежат Mn e_g -состояния. Установлено влияние допирования стронцием и барием и кислородной нестехиометрии на электронную структуру валентной полосы.

Сравнение экспериментальных данных с зонными расчетами показало, что электронная структура манганитов лучше описывается расчетами $L(S)DA$ чем $L(S)DA+t'$.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты 99-02-16280, 99-03-32503 и 00-15-96575).

ЭЛЕКТРОННАЯ КОНФИГУРАЦИЯ ДОПИРОВАННЫХ МАНГАНИТОВ: Mn 3S-СПЕКТРЫ

В. Р. ГАЛАХОВ¹, Н. А. ОВЕЧКИНА¹, М. ДЕМЕТЕР², Э. З. КУРМАЕВ¹,
М. НОЙМАНН²

¹ Институт физики металлов УрО РАН, Екатеринбург

² Университет Оснабрюка, Германия

Манганиты с разновалентными ионами марганца, обладающие структурой перовскита, изучаются уже около 50-ти лет. Интерес к их исследованию был стимулирован открытием в них эффекта колоссального отрицательного магнето сопротивления.

Манганиты с переменной валентностью марганца могут быть представлены как твердые растворы соединений с чисто трехвалентными ионами марганца ($LaMnO_3$) и с чисто четырехвалентными ($SrMnO_3$). Замещение трехвалентного лантана двухвалентным стронцием или наличие дефектов в катионной подрешетке приводит к появлению допирующих дырок, которые для соединений *зарядового переноса* должны быть локализованы на узлах кислорода, а для соединений типа *Мотта-Хаббарда* — в нижней зоне Хаббарда.

Мы провели измерения рентгеновских фотоэлектронных Mn 3s-спектров полированных манганитов — $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ ($x=0, 0,1, 0,15, 0,20, 0,30$), $La_{0,2}Ca_{0,8}MnO_3$, дефектных манганитов $La_{0,9}MnO_3$, $(La_{0,9}Sr_{0,9})_{0,9}MnO_3$, $LaMnO_{3-\delta}$ — как монокристаллов, так и керамических образцов. Кроме того, исследованы спектры манганитов

$\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$, $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7$, Li_xMnO_2 ($x=0.97, 0.99, 1.00, 1.03, 1.05$), Li_2MnO_3 , $\text{SrMnO}_{3-\delta}$, MnO , Mn_3O_4 .

Установлено, что при повышении формальной валентности марганца от $3+$ до $3,3+$ за счет допирования стронцием или дефектности по катионной под-решетке расщепление $\text{Mn } 3s$ -спектров остается примерно равным 5.35 ± 0.05 эВ. Понижение формальной валентности Mn в манганитах от $3+$ за счет дефектности по кислороду приводит к увеличению расщепления. Повышение валентности, наблюдаемое у соединений с формальной валентностью Mn выше $3,4+$ ($\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7$, $\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ и далее) сопровождается плавным уменьшением величины расщепления до 4.5 эВ у Li_2MnO_3 .

Наблюдаемый эффект можно объяснить формированием дырок в $O 2p$ -состояниях для марганца с формальной валентностью $3,0-3,3$ (формирование конфигурации основного состояния $3d^4L$), а при большей величине валентности - - формированием дырок в $\text{Mn } 3d$ -состояниях (формирование конфигурации $3d^3$). Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты 99-02-16280, 99-03-32503 и 00-15-96575).

Научное издание

ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА И МЕЗОСКОПИЯ

Главный редактор: академик РАН А.М. ЛИПАНОВ

Члены редакционной коллегии:

проф. РАН В.П. Бегишев (Пермь)
чл.-корр. РАН А.А. Берлин (Москва).
акад. А.Л. Бучаченко (Москва).
проф. В.А. Журавлёв (Ижевск).
д.ф.-м.н. Ю.Ф. Кисаров (Ижевск).
проф. В.И. Кодолов (зам. гл. ред.-Ижевск).
проф. А.В. Косточко (Казань).
проф. В.И. Корнев (Ижевск).
проф. А.А. Малыгин (С.-Петербург).

чл.-корр. РАН В.И. Нефёдов (Москва).
доц. С.С. Савинский (отв. секретарь-Ижевск).
проф. В.А. Трапезников (Ижевск).
проф. И.Н. Шабанова (Ижевск).
проф. Н.А. Халтуринский (Москва).
чл.-корр. РАН А.И. Холькин (Москва).
акад. РАН О.Н. Чупахин (Екатеринбург).
проф. Ю.В. Фролов (Москва).
проф. С.А. Цыганов (Москва).

Ответственные за рецензирование статей номера: проф., д.ф.-м.н. И.Н. Шабанова,
проф., д.х.н. В.И. Кодолов

Адрес ответственного секретаря журнала С.Савинского:
426034, г.Ижевск, ул. Университетская 1, корп.4, комн.12
Тел. (3412) 751758
e-mail: Savinsky@uni.udm.ru

Технический редактор Т.Алиева

Компьютерная верстка выполнена сотрудниками Интернет-центра УдГУ
А.П.Алексеевой, Е.В.Бухтуловой

Подписано в печать 14.05.2001.

Формат 60×84 ¹/₈.

Бумага «Хегох Paper».

Печать офсетная.

Усл. печ. л. 15.

Тираж 100 экз.

Издательство Института прикладной механики УрО РАН.

Лицензия на издательскую деятельность серия ИД. №04847; от 24 мая 2001 года.

<http://hfm.uni.udm.ru>