

**ИЗВЕСТИЯ КАБАРДИНО-БАЛКАРСКОГО
ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА**

**PROCEEDINGS OF THE
KABARDINO-BALKARIAN
STATE UNIVERSITY**

TOM VIII, № 1, 2018

Учредитель: Кабардино-Балкарский государственный
университет им. Х.М. Бербекова (КБГУ)

Главный редактор **Б.С. КАРАМУРЗОВ**
Первый зам. главного редактора **А.П. САВИНЦЕВ**
Зам. главного редактора **Х.Б. ХОКОНОВ**
Зам. главного редактора **А.А. ШЕБЗУХОВ**
Зам. главного редактора **Г.Б. ШУСТОВ**
Зам. главного редактора **М.Х. ШХАНУКОВ-ЛАФИШЕВ**
Ответственный секретарь **М.Ч. ШОГЕНОВА**

Редакционная коллегия

Берлин А.А., Гуфан Ю.М., Заиков Г.Е., Киреев В.В., Кушхов Х.Б., Лучинин В.В., Мазуров В.Д.,
Махнев А.А., Радченко В.П., Рубаков В.А., Тешев Р.Ш., Фортон В.Е., Хохлов А.Р.

Свидетельство о регистрации ПИ № ФС 77-44485 от 31.03.2011 г.
Подписной индекс в Каталоге «Пресса России» 43720.

Журнал включен в Перечень рецензируемых научных журналов и изданий для опубликования
основных научных результатов диссертаций.

Доступ к рефератам статей журнала осуществляется на сайте научной электронной библиотеки
«eLIBRARY.RU» (<http://elibrary.ru>).

ISSN 2221-7789

Адрес редакции: Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова
360004, г. Нальчик, ул. Чернышевского, 173

Телефоны: (88662) 722313

E-mail: rio@kbsu.ru, <http://izvestia.kbsu.ru>

© Авторы, 2018

© Кабардино-Балкарский государственный
университет им. Х.М. Бербекова, 2018

Founder: Kabardino-Balkarian State University (KBSU)

Editor in chief **B.S. KARAMURZOV**
The 1st Deputy Editor **A.P. SAVINTSEV**
Deputy Editor **H.B. KHOKONOV**
Deputy Editor **A.A. SHEBZUHOV**
Deputy Editor **G.B. SHUSTOV**
Deputy Editor **M. H. SHKHANUKOV-LAFISHEV**
Executive sekretary **M.Ch. SHOGENOVA**

Editorial board

Berlin A.A., Gufan Yu.M., Zaikov G.E., Kireev V.V., Kushkhov H.B., Luchinin V.V., Mazurov V.D.,
Makhnev A.A., Radchenko V.P., Rubakov V.A., Teshev R.Sh., Fortov V.E., Khokhlov A.R.

Registration certificate PI № FS 77-44485 from 31.03.2011

Subscription index in the catalog «Russian Press» 43720

Access to abstracts of articles of the magazine is carried out on the Scientific Electronic Library Online
«eLIBRARY.RU» (<http://elibrary.ru>).

ISSN 2221-7789

Editorial address: Kabardino-Balkarian State University, 360004, Nalchik, Chernyshevsky st., 173

Phone number: (88662)722313

E-mail: rio@kbsu.ru , <http://izvestia.kbsu.ru>

© Authors, 2018

© Kabardino-Balkarian State University, 2018

СОДЕРЖАНИЕ

ФИЗИКА

Дышеков А.А., Хапачев Ю.П., Савинцев А.П. Двухмасштабное представление рентгеновского волнового поля в кристалле в условиях динамической дифракции	5
Савинцев А.П., Гавашели Ю.О., Дышеков А.А. Изучение области лучевого разрушения, возникающего при воздействии на поверхность хлорида натрия лазерных импульсов длительностью 40 фс	14
Хоконов М.Х., Кацibaева А.Х., Ваганян Л.Г. Особенности многократного рассеяния и радиационного охлаждения электронов в ориентированных кристаллах при высоких энергиях	21
Хоконов М.Х., Матусьян Д.А., Уджуху Р.А. Генерация гамма-квантов в кристалле вольфрама электронами с энергией в сотни ГэВ	25

ХИМИЯ

Казанчева Л.А., Кумышева Ю.А., Мирзоева А.А., Иттиев А.Б., Гавашели Г.Ш. Общая характеристика микроэлементного состава вод малых водоемов Кабардино-Балкарской Республики	29
Виндижева М.К., Мукожева Р.А., Загаштокова Л.А., Кишева Ф.А. Синтез вольфраматов РЗМ из галогенидно-оксидных расплавов	34
Инаркиева З.И., Султыгова З.Х., Саламов А.Х., Парчиева М.М., Ялхороева М.А., Бажева Р.Ч., Хараев А.М. Конденсационные мономеры на основе хлораля	39
Бородулин А.С., Бештоев Б.З., Калинин А.Н., Хараев А.М., Шаов А.Х., Бажева Р.Ч. Синтез полиэфирэфиркетонов и исследование их свойств	43
Кяров А.А., Хочуев И.Ю., Хасанов В.В., Мирзоев Р.С., Камбачокова Л.В., Гуминюк О.И. Гетерогенное равновесие и свойства насыщенных растворов в системе $\text{Na}_2\text{MoO}_4\text{--Na}_2\text{CO}_3\text{--H}_2\text{O}$ при 27 °С	47
Шаов А.Х., Наужокова З.Х., Гуминюк О.И., Камбачокова Л.В. Исследование характера влияния ароматического олигокетона на физико-химические характеристики полиэтилена высокой плотности	52
Кахтан А.М., Кушхов Х.Б., Лигидова М.Н., Тленкопачев М.Р., Шогенова Д.Л., Мукожева Р.А. Электрораспределение ионов диспрозия в эвтектическом сплаве NaCl--KCl--CsCl при 823 К	57
Кахтан А.М., Кушхов Х.Б., Лигидова М.Н., Тленкопачев М.Р., Жаникаева З.А. Высокотемпературный электросинтез силицидов диспрозия в хлоридных расплавах ...	67
Требования к оформлению научной статьи, представляемой в журнал «Известия Кабардино-Балкарского государственного университета»	74

CONTENTS

PHYSICS

Dyshekov A.A., Khapachev Yu.P., Savintsev A.P. Two-scale presentation of x-ray wave field in crystal under conditions of dynamic diffraction	5
Savintsev A.P., Gavasheli Yu.O., Dyshekov A.A. Study field of laser destruction, arising on surface sodium chloride by influence laser pulses duration 40 fs	14
Khokonov M.Kh., Katsibaeva A.Kh., Vaganyan L.G. Energy electrons in oriented crystals ...	21
Khokonov M.Kh., Matusyan D.A., Udzhukhu R.A. Gamma-quanta generation by hundred GeV electrons in tungsten crystal	25

CHEMISTRY

Kazancheva L.A., Kumisheva Yu.A., Mirzoeva A.A., Ittiev A.B., Gavasheli G.Sh. General characteristics of the trace element composition of waters of small water reservoirs of Kabardino-Balkarian Republic	29
Vindizheva M.K., Mukozheva R.A., Zagashtokova L.A., Kisheva F.A. Synthesis of rare-earth tungstenates from halide-oxide melts	34
Inarkieva Z.I., Sulygova Z.Kh., Salamov A.Kh., Parchieva M.M., Yalkharoeva M.A., Bazheva R.Ch., Kharaev A.M. Condensation monomers based on chloral	39
Borodulin A.S., Beshtoev B.Z., Kalinnikov A.N., Kharaev A.M., Shaov A.Kh., Bazheva R.Ch. Synthesis of polyetherether ketones and investigations of their properties ...	43
Kyarov A.A., Khochuev I.Yu., Khasanov V.V., Mirzoev R.C., Kambachokova L.V., Guminyuk O.I. Heterogeneous equilibrium and properties of saturated solutions in the system $\text{Na}_2\text{MoO}_4\text{--Na}_2\text{CO}_3\text{--H}_2\text{O}$ at 27 °C	47
Shaov A.Kh., Naujokova Z.Kh., Guminyuk O.I., Kambachokova L.V. Research of character of influence dean aromatic oligoketone on physical and chemical characteristics of polyethylene of high density	52
Qahtan A.M., Kushkhov Kh.B., Ligidova M.N., Tlenkopachev M.R., Shogenova D.L., Mukozheva R.A., Vindizheva M.K. The electroreduction of dysprosium ions in eutectic NaCl--KCl--CsCl Melt at 823 K	57
Qahtan A.M., Saleh M.M., Kushkhov Kh.B., Ligidova M.N., Tlenkopachev M.R., Zhanikaeva Z.A. The high-temperature electrosynthesis of dysprosium silicides in chloride melts	67
The demand to the design of the scientific article, represented in the journal «Proceedings of the Kabardino-Balkarian State University»	74

ФИЗИКА

УДК 53(01); 539.26:539.3:548.7

ДВУХМАСШТАБНОЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЕ РЕНТГЕНОВСКОГО ВОЛНОВОГО ПОЛЯ В КРИСТАЛЛЕ В УСЛОВИЯХ ДИНАМИЧЕСКОЙ ДИФРАКЦИИ

*Дышеков А.А., Хапачев Ю.П., Савинцев А.П.

Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова

*dyshekov@yandex.ru

В работе рассматривается описание рентгеновского волнового поля в кристалле на основе анализа решений уравнений Максвелла в среде методами теории возмущений. В качестве малого параметра выбирается фурье-компонента поляризуемости кристалла. Показано, что прямое разложение становится несправедливым при выполнении геометрических условий Лауэ. Для описания случая дифракционного отражения использован метод многих масштабов. Получены фундаментальные соотношения, связывающие амплитуды проходящей и дифрагированной волн в условиях динамической дифракции. Показано соответствие полученных результатов с динамической теорией Такаги-Топена.

Ключевые слова: уравнения Максвелла, поляризуемость, динамическая дифракция, прямое разложение, метод многих масштабов.

TWO-SCALE PRESENTATION OF X-RAY WAVE FIELD IN CRYSTAL UNDER CONDITIONS OF DYNAMIC DIFFRACTION

Dyshekov A.A., Khapachev Yu.P., Savintsev A.P.

Kabardino-Balkarian State University

The paper discusses the description of the X-ray wave field in a crystal based on the analysis of solutions of Maxwell's equations in a medium using perturbation theory method. The Fourier component of the crystal polarizability is chosen as a small parameter. It is shown that the direct decomposition becomes unfair if the geometric conditions of Laue are fulfilled. To describe the case of diffraction reflection, a multi-scale method was used. Fundamental relations have been obtained that relate the amplitudes of transmitted and diffracted waves under dynamic diffraction conditions. The correspondence of the obtained results with the dynamic theory of Takagi-Taupin is shown.

Keywords: Maxwell's equations, polarizability, dynamic diffraction, direct decomposition, multi-scale method.

Введение

Современная динамическая теория рассеяния рентгеновских лучей в деформированной кристаллической решетке основывается на фундаментальной системе уравнений Такаги-Топена [1]. В основе теории лежит представление волнового поля в виде суперпозиции проходящей и дифрагированной волн с медленно меняющимися амплитудами, зависящими от координат.

Существенным ограничением теории Такаги-Топена является невозможность описания дифракционного рассеяния в крайне асимметричных и скользящих геометриях дифракции. Как извест-

но, именно такие геометрии дифракции позволяют анализировать ультратонкие приповерхностные области кристалла [2].

Целью настоящей работы является представление альтернативного подхода к описанию динамической дифракции в кристалле, который основывается на непосредственном анализе решений уравнений Максвелла для кристаллической среды с переменной диэлектрической проницаемостью [3, 4].

Физическая модель и основное уравнение

На кристалл из вакуума падает плоская монохроматическая волна. Граница кристалл–вакуум рассматривается как геометрическая, так что оказываются применимыми классические граничные условия из оптики.

Единое волновое поле в кристалле описывается с помощью уравнений Максвелла, дополненных материальным уравнением $\mathbf{D} = \varepsilon(\mathbf{r})\mathbf{E}$ с трехмерно-периодической с периодами решетки диэлектрической проницаемостью $\varepsilon(\mathbf{r})$. Эти предположения вполне соответствуют модели, положенной в основу теории Эвальда – Лауэ.

Уравнения Максвелла для волнового поля в кристалле имеют вид:

$$\text{rot}\mathbf{E} = -\frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{H}}{\partial t}; \quad (1)$$

$$\text{div}\mathbf{H} = 0; \quad (2)$$

$$\text{rot}\mathbf{H} = \frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} = \frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial t} (1 + \chi(\mathbf{r}'))\mathbf{E} = \frac{1}{c} (1 + \chi(\mathbf{r}')) \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t}; \quad (3)$$

$$\text{div}\mathbf{D} = 0. \quad (4)$$

Эти уравнения дополняются материальными соотношениями:

$$\mathbf{D} = \varepsilon(\mathbf{r}')\mathbf{E} = (1 + \chi(\mathbf{r}'))\mathbf{E}; \quad \mathbf{B} = \mu\mathbf{H} = \mathbf{H}. \quad (5)$$

Предположим, что зависимость $\mathbf{E}$ и $\mathbf{H}$ от времени гармоническая:

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}', t) = \mathbf{E}(\mathbf{r}') \exp(-i2\pi vt); \quad \mathbf{H}(\mathbf{r}', t) = \mathbf{H}(\mathbf{r}') \exp(-i2\pi vt).$$

Тогда из (1), (3) имеем (здесь и далее включаем множитель 2π в k : $2\pi k \rightarrow k$):

$$\begin{aligned} \text{rot}\mathbf{E} &= -\frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{H}}{\partial t} = ik\mathbf{H}; \\ \text{rot}\mathbf{H} &= \frac{1}{c} (1 + \chi(\mathbf{r}')) \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} = -ik(1 + \chi(\mathbf{r}'))\mathbf{E}. \end{aligned} \quad (6)$$

От системы (6) перейдем к одному основному уравнению теории:

$$\text{rotrot}\mathbf{E} - k^2 (1 + \chi(\mathbf{r}'))\mathbf{E} = 0. \quad (7)$$

Введем модель идеального кристалла $\chi(\mathbf{r}')$ в виде, соответствующем 2-волновому приближению теории дифракции:

$$\chi(\mathbf{r}') = \chi_0 + \chi_H \exp(i2\pi \mathbf{H} \mathbf{r}') + \chi_{\bar{H}} \exp(-i2\pi \mathbf{H} \mathbf{r}').$$

Далее будем включать 2π в $\mathbf{H}$: $2\pi \mathbf{H} \rightarrow \mathbf{H}$. Тогда из (7) имеем:

$$\text{rotrot}\mathbf{E}(\mathbf{r}') - k^2 (1 + \chi_0 + \chi_H \exp(i\mathbf{H} \mathbf{r}') + \chi_{\bar{H}} \exp(-i\mathbf{H} \mathbf{r}'))\mathbf{E}(\mathbf{r}') = 0. \quad (8)$$

Приведем (8) к безразмерному виду, для чего выберем в качестве характерного пространственного масштаба длину вектора обратной решетки:

$$\frac{\mathbf{H}}{H} = \mathbf{h}; \quad |\mathbf{h}| = 1; \quad \mathbf{H} \mathbf{r}' = \mathbf{h} H \mathbf{r}' = \mathbf{h} \mathbf{r}; \quad \mathbf{r} = \mathbf{H} \mathbf{r}';$$

$$\text{rotrot}\mathbf{E}(\mathbf{r}) - \kappa^2(1 + \chi_0 + \chi_H \exp(i\mathbf{h}\mathbf{r}) + \chi_{\bar{H}} \exp(-i\mathbf{h}\mathbf{r}))\mathbf{E}(\mathbf{r}) = 0; \quad (8')$$

$$\kappa = \frac{k}{H}.$$

Будем рассматривать $\chi_H \sim 10^{-5} \div 10^{-6}$ в качестве параметра возмущения.

Прямое разложение и геометрические условия дифракции

Для нахождения приближенного решения (8') применим прямое разложение первого порядка по параметру χ_H :

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}) = \mathbf{E}_0(\mathbf{r}) + \chi_H \mathbf{E}_1(\mathbf{r}) + \dots$$

Имеем:

$$\begin{aligned} & \text{rotrot}\mathbf{E}_0 + \chi_H \text{rotrot}\mathbf{E}_1 + \dots \\ & - (\kappa^2(1 + \chi_0) + \kappa^2 \chi_H (\exp(i\mathbf{h}\mathbf{r}) + \frac{\chi_{\bar{H}}}{\chi_H} \exp(-i\mathbf{h}\mathbf{r}))) (\mathbf{E}_0 + \chi_H \mathbf{E}_1 + \dots) = 0. \end{aligned} \quad (9)$$

Невозмущенное уравнение получается из (9) при $\chi_H = 0$:

$$\text{rotrot}\mathbf{E}_0 - \kappa_0^2 \mathbf{E}_0 = 0;$$

$$\kappa_0^2 = \kappa^2(1 + \chi_0).$$

Решение этого уравнения выбираем в виде суперпозиции двух плоских волн:

$$\mathbf{E}_0(\mathbf{r}) = \mathbf{E}_{01}(\mathbf{r}) \exp(i\mathbf{\kappa}_0 \mathbf{r}) + \mathbf{E}_{02}(\mathbf{r}) \exp(-i\mathbf{\kappa}_0 \mathbf{r});$$

$$(\mathbf{\kappa}_0 \mathbf{E}_i) = 0.$$

В первом приближении теории возмущений из (9) получается неоднородное волновое уравнение:

$$\begin{aligned} & \text{rotrot}\mathbf{E}_1 - \kappa_0^2 \mathbf{E}_1 = \\ & \kappa^2 (\exp(i(\mathbf{\kappa}_0 + \mathbf{h})\mathbf{r}) + \frac{\chi_{\bar{H}}}{\chi_H} \exp(i(\mathbf{\kappa}_0 - \mathbf{h})\mathbf{r})) \mathbf{E}_{01} + \\ & + \kappa^2 (\exp(-i(\mathbf{\kappa}_0 - \mathbf{h})\mathbf{r}) + \frac{\chi_{\bar{H}}}{\chi_H} \exp(-i(\mathbf{\kappa}_0 + \mathbf{h})\mathbf{r})) \mathbf{E}_{02}. \end{aligned} \quad (10)$$

Исходя из правила теории возмущений, необходимо найти частное решение (10). Частное решение (10) ищем в виде плоской волны. Подставляя пробное решение в уравнение

$$\text{rotrot}\mathbf{E}_0 - \kappa_0^2 \mathbf{E}_0 = \mathbf{A} \exp(i\mathbf{q}\mathbf{r})$$

с учетом поперечности поля и отсутствия источников получим искомое частное решение:

$$\mathbf{E} = \frac{\mathbf{A} \exp(i\mathbf{q}\mathbf{r})}{q^2 - \kappa_0^2}. \quad (11)$$

Отсюда получаем частное решение (10):

$$\begin{aligned} \mathbf{E}_1 = & \kappa^2 \frac{\mathbf{E}_{01} \exp(i(\mathbf{\kappa}_0 + \mathbf{h})\mathbf{r})}{(\mathbf{\kappa}_0 + \mathbf{h})^2 - \kappa_0^2} + \kappa^2 \frac{\chi_{\bar{H}}}{\chi_H} \frac{\mathbf{E}_{01} \exp(i(\mathbf{\kappa}_0 - \mathbf{h})\mathbf{r})}{(\mathbf{\kappa}_0 - \mathbf{h})^2 - \kappa_0^2} + \\ & \kappa^2 \frac{\mathbf{E}_{02} \exp(-i(\mathbf{\kappa}_0 - \mathbf{h})\mathbf{r})}{(\mathbf{\kappa}_0 - \mathbf{h})^2 - \kappa_0^2} + \kappa^2 \frac{\chi_{\bar{H}}}{\chi_H} \frac{\mathbf{E}_{02} \exp(-i(\mathbf{\kappa}_0 + \mathbf{h})\mathbf{r})}{(\mathbf{\kappa}_0 + \mathbf{h})^2 - \kappa_0^2}. \end{aligned} \quad (12)$$

В итоге прямое разложение с точностью до χ_H^2 имеет вид:

$$\begin{aligned} \mathbf{E}(\mathbf{r}) = & \mathbf{E}_{01} \left(\exp(i\mathbf{\kappa}_0 \mathbf{r}) + \kappa^2 \chi_H \frac{\exp(i(\mathbf{\kappa}_0 + \mathbf{h})\mathbf{r})}{(\mathbf{\kappa}_0 + \mathbf{h})^2 - \kappa_0^2} + \kappa^2 \chi_{\bar{H}} \frac{\exp(i(\mathbf{\kappa}_0 - \mathbf{h})\mathbf{r})}{(\mathbf{\kappa}_0 - \mathbf{h})^2 - \kappa_0^2} \right) + \\ & \mathbf{E}_{02} \left(\exp(-i\mathbf{\kappa}_0 \mathbf{r}) + \kappa^2 \chi_H \frac{\exp(-i(\mathbf{\kappa}_0 - \mathbf{h})\mathbf{r})}{(\mathbf{\kappa}_0 - \mathbf{h})^2 - \kappa_0^2} + \kappa^2 \chi_{\bar{H}} \frac{\exp(-i(\mathbf{\kappa}_0 + \mathbf{h})\mathbf{r})}{(\mathbf{\kappa}_0 + \mathbf{h})^2 - \kappa_0^2} \right) + \dots \end{aligned} \quad (13)$$

Вид (13) показывает, что волновое поле в кристалле определяется в основном преломленной и отраженной волнами. Плоские волны с волновыми векторами $\mathbf{\kappa}_0 \pm \mathbf{h}$, имеют амплитуды, в χ_H раз меньшие волн с волновыми векторами $\pm \mathbf{\kappa}_0$.

Такое положение, однако, радикально меняется, когда реализуется условие Лауэ для рентгеновских лучей:

$$(\mathbf{\kappa}_0 \pm \mathbf{h})^2 - \kappa_0^2 \leq \chi_H.$$

Таким образом, при некоторых значениях $\mathbf{\kappa}_0$ возникают новые направления распространения волн, отличные от первоначального, т.е. дифракция.

Отсюда следует, что вблизи резонансных значений $\mathbf{\kappa}_0$, при которых наблюдается дифракция, необходима модификация прямого разложения. Принципиальным моментом здесь является параметрический характер взаимодействия среды и волнового поля.

Все способы модификации прямого разложения направлены на получение т.н. равномерно пригодного разложения вблизи интересующих нас значений параметров. Мы используем известный метод многих масштабов [5].

Метод многих масштабов

Основная идея метода состоит в следующем. Особенности волнового поля проявляются на разных пространственных масштабах, определяемых малым параметром разложения χ_H . Соответственно, можно рассматривать эти особенности независимо. Математически это достигается переходом от одной пространственной переменной $\mathbf{r}$ к двум $(\mathbf{r}_0, \mathbf{r}_1)$.

Будем искать приближенное решение (8) в области брэгговского максимума, когда выполняется условие Лауэ $\mathbf{\kappa}_0 \pm \mathbf{h} = \mathbf{\kappa}_h$. Сделаем в (8) замену $\mathbf{r} \rightarrow (\mathbf{r}_0, \mathbf{r}_1) = (\mathbf{r}_0, \chi_H \mathbf{r}_0)$. Тем самым мы предполагаем, что поле определяется двумя пространственными масштабами (двухволновое приближение):

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}) = \mathbf{E}(\mathbf{r}_0, \mathbf{r}_1).$$

Для $\text{rot } \mathbf{A}$ получим:

$$\text{rot} \mathbf{A} = (\text{rot}_0 + \chi_H \text{rot}_1 + \dots) \mathbf{A}.$$

Индекс у оператора означает пространство, в котором он действует.

Разложим также волновой вектор $\mathbf{\kappa}_0$ по степеням χ_H :

$$\begin{aligned} \mathbf{E} &= \mathbf{E}_0(\mathbf{r}_0, \mathbf{r}_1, \dots) + \chi_H \mathbf{E}_1(\mathbf{r}_0, \mathbf{r}_1, \dots) + \dots; \\ \mathbf{\kappa}_0 &= \mathbf{\kappa}_{00} + \chi_H \mathbf{\kappa}_{01} + \dots; \\ \kappa_0^2 &= (\mathbf{\kappa}_0, \mathbf{\kappa}_0) = \kappa_{00}^2 + 2\chi_H (\mathbf{\kappa}_0, \mathbf{\kappa}_{01}) + \dots = \kappa_{00}^2 + \chi_H X; \quad X = 2(\mathbf{\kappa}_0, \mathbf{\kappa}_{01}). \end{aligned} \quad (14)$$

Подставляем все разложения в основное уравнение (8):

$$\begin{aligned} & (\text{rot}_0 \text{rot}_0 + \chi_H \text{rot}_1 \text{rot}_0 + \chi_H \text{rot}_0 \text{rot}_1 + \dots) (\mathbf{E}_0 + \chi_H \mathbf{E}_1 + \dots) - \\ & - (\kappa_{00}^2 + \chi_H X + \dots + \kappa^2 \chi_H (\exp(i\mathbf{h}\mathbf{r}_0) + \frac{\chi_{\bar{H}}}{\chi_H} \exp(-i\mathbf{h}\mathbf{r}_0))) (\mathbf{E}_0 + \chi_H \mathbf{E}_1 + \dots) = 0. \end{aligned} \quad (15)$$

Последовательным приравниванием коэффициентов при степенях параметра возмущения χ_H получаются исходное приближение и дальнейшие приближения. Равномерно пригодное разложение получается при исключении секулярных членов разложения.

Исходное приближение имеет обычный вид:

$$\text{rot}_0 \text{rot}_0 \mathbf{E}_0 - \kappa_0^2 \mathbf{E}_0 = 0. \quad (16)$$

Однако, в отличие от прямого разложения, оператор rot действует здесь только на $\mathbf{r}_0$. Исходя из этого, решение (16) модифицируется:

$$\begin{aligned} \mathbf{E}_0 &= \mathbf{e}_1 c_1(\mathbf{r}_1) \exp(i\kappa_0 \mathbf{r}_0) + \mathbf{e}_2 c_2(\mathbf{r}_1) \exp(i\kappa_h \mathbf{r}_0), \\ (\kappa_0, \mathbf{e}_i) &= (\kappa_h, \mathbf{e}_i) = 0. \end{aligned} \quad (17)$$

Амплитуды $c_i(\mathbf{r}_1)$ относятся к пространственному масштабу $\mathbf{r}_1$.

Такая структура волнового поля предполагает выполнение условия Лауэ $\kappa_0 \pm \mathbf{h} = \kappa_h$ и наличие отражающей плоскости. В самом деле, из $(\kappa_0 \pm \mathbf{h})^2 - \kappa_0^2 = 0$ следует условие $(\kappa_0 \mathbf{h}) = \pm \frac{1}{2}$, которое накладывает ограничение лишь на составляющую κ_0 , направленную вдоль $\mathbf{h}$: $-\kappa_{0\parallel}$. Нормальная к $\mathbf{h}$ компонента $\kappa_{0\perp}$ для κ_0 и κ_h одинакова.

Обычно рассматриваются два случая поляризации: σ -поляризация, когда амплитуда поля лежит в плоскости, ортогональной плоскости дифракции; и π -поляризация, когда амплитуда поля лежит в плоскости дифракции.

Приближение первого порядка по χ_H приводит к уравнению:

$$\begin{aligned} \text{rot}_0 \text{rot}_0 \mathbf{E}_1 - \kappa_0^2 \mathbf{E}_1 &= -(\text{rot}_1 \text{rot}_0 + \text{rot}_0 \text{rot}_1) \mathbf{E}_0 + X \mathbf{E}_0 + \\ &\kappa^2 \left(\exp(i\mathbf{h} \mathbf{r}_0) + \frac{\chi_{\bar{H}}}{\chi_H} \exp(-i\mathbf{h} \mathbf{r}_0) \right) \mathbf{E}_0. \end{aligned} \quad (18)$$

Выполняя необходимые вычисления в правой части (18), получим:

$$\begin{aligned} \text{rot}_0 \text{rot}_0 \mathbf{E}_1 - \kappa_0^2 \mathbf{E}_1 &= \left((i2(\nabla_1 c_1, \kappa_0) + X c_1) \mathbf{e}_1 + \kappa^2 \frac{\chi_{\bar{H}}}{\chi_H} c_2 \mathbf{e}_2 \right) \exp(i\kappa_0 \mathbf{r}_0) + \\ &+ (\kappa^2 c_1 \mathbf{e}_1 + (i2(\nabla_1 c_2, \kappa_h) + X c_2) \mathbf{e}_2) \exp(i\kappa_h \mathbf{r}_0) + \\ &+ \kappa^2 \frac{\chi_{\bar{H}}}{\chi_H} \exp(i(\kappa_0 - \mathbf{h}) \mathbf{r}_0) c_1 \mathbf{e}_1 + \kappa^2 \exp(i(\kappa_h + \mathbf{h}) \mathbf{r}_0) c_2 \mathbf{e}_2. \end{aligned} \quad (19)$$

Два первых члена в правой части (19), как следует из (11), порождают секулярные составляющие в разложении. Следовательно, чтобы получить равномерное приближение, необходимо обратить указанные члены в ноль.

Тогда получаем следующую систему векторных уравнений:

$$\begin{cases} (i2(\nabla_1 c_1, \kappa_0) + X c_1) \mathbf{e}_1 + \kappa^2 \frac{\chi_{\bar{H}}}{\chi_H} c_2 \mathbf{e}_2 = 0, \\ (i2(\nabla_1 c_2, \kappa_h) + X c_2) \mathbf{e}_2 + \kappa^2 c_1 \mathbf{e}_1 = 0. \end{cases} \quad (20)$$

В (20) необходимо выделить характерные направления, вдоль которых решение оказывается равномерно пригодным. Эти направления связаны с проходящей (κ_0) и дифрагированной волнами (κ_h).

Тогда мы должны потребовать обращения в ноль проекции на $\mathbf{e}_1$ первого уравнения (20) и проекции на $\mathbf{e}_2$ – второго уравнения. Умножая скалярно первое уравнение (20) на $\mathbf{e}_1$, а второе на $\mathbf{e}_2$, получим скалярную систему:

$$\begin{cases} i2(\nabla_1 c_1, \mathbf{\kappa}_{00}) + Xc_1 + \kappa^2 \frac{\chi_{\bar{H}}}{\chi_H} \eta c_2 = 0, \\ \kappa^2 \eta c_1 + i2(\nabla_1 c_2, \mathbf{\kappa}_h) + Xc_2 = 0, \end{cases} \quad (21)$$

где $\eta = (\mathbf{e}_1 \mathbf{e}_2) = \begin{cases} 1 - \text{для } \sigma - \text{поляризации,} \\ \cos 2\theta - \text{для } \pi - \text{поляризации.} \end{cases}$

Система (21) представляет собой дифференциальную форму дисперсионного соотношения для проходящей и дифрагированной волн в двухволновом приближении.

Перейдём к алгебраической форме (21), для чего сделаем подстановку $c_j(\mathbf{r}_1) \rightarrow c_j \exp(i\mathbf{P}\mathbf{r})$, где $\mathbf{P}$ – некоторый постоянный вектор. Получим:

$$\begin{cases} (-2(\mathbf{P}\mathbf{\kappa}_{00}) + X)c_1 + \kappa^2 \frac{\chi_{\bar{H}}}{\chi_H} \eta c_2 = 0, \\ \kappa^2 \eta c_1 + (-2(\mathbf{P}\mathbf{\kappa}_h) + X)c_2 = 0. \end{cases} \quad (22)$$

Ограничение поля должно быть обеспечено в направлении нормали в глубь кристалла. Учитывая это, перепишем систему в виде:

$$\begin{cases} (-2P\kappa_{00}\gamma_0 + X)c_1 + \kappa^2 \frac{\chi_{\bar{H}}}{\chi_H} \eta c_2 = 0, \\ \kappa^2 \eta c_1 + (-2P\kappa_h\gamma_h + X)c_2 = 0. \end{cases} \quad (23)$$

Здесь $\gamma_{0,h}$ – направляющие косинусы соответствующих волновых векторов, $\kappa_h = \kappa_{00}$. Нетривиальное решение этой системы требует обращения в ноль соответствующего детерминанта:

$$\begin{vmatrix} -2P\kappa_{00}\gamma_0 + X & \kappa^2 \frac{\chi_{\bar{H}}}{\chi_H} \eta \\ \kappa^2 \eta & -2P\kappa_h\gamma_h + X \end{vmatrix} = 0. \quad (24)$$

Решение квадратного уравнения относительно P имеет вид:

$$P_{1,2} = \frac{X(\gamma_0 + \gamma_h) \pm \left[X^2(\gamma_0 - \gamma_h)^2 + 4\gamma_0\gamma_h\kappa^4\eta^2 \frac{\chi_{\bar{H}}}{\chi_H} \right]^{1/2}}{4\kappa_{00}\gamma_h\gamma_0} = \frac{X(\gamma_0 + \gamma_h) \pm D}{4\kappa_{00}\gamma_h\gamma_0}. \quad (25)$$

Тогда, разрешая, скажем, первое уравнение системы относительно c_2 , получим:

$$c_2 = \frac{X(\gamma_0 - \gamma_h) \pm D}{2\kappa^2 \eta \gamma_h \frac{\chi_{\bar{H}}}{\chi_H}} c_1 = \alpha_{1,2} c_1. \quad (26)$$

В итоге волновое поле в кристалле имеет следующий вид:

$$\begin{aligned} \mathbf{E} = & \exp(i\chi_H(\mathbf{P}_1\mathbf{r}))(\exp(i\kappa_{00}\mathbf{r})\mathbf{e}_1 + \alpha_1 \exp(i\kappa_h\mathbf{r})\mathbf{e}_2)c_{11}, \\ & + \exp(i\chi_H(\mathbf{P}_2\mathbf{r}))(\exp(i\kappa_{00}\mathbf{r})\mathbf{e}_1 + \alpha_2 \exp(i\kappa_h\mathbf{r})\mathbf{e}_2)c_{12}. \end{aligned} \quad (27)$$

Здесь константы c_{ij} снабжены дополнительными индексами, соответствующими значениям P_1 и P_2 .

Выражение для волнового поля упрощается в случае полубесконечного кристалла, когда исключается отражение волн от нижней грани кристалла.

В этом случае выбор знака в $P_{1,2}$ и, соответственно, в $\alpha_{1,2}$ определяется физическими соображениями. А именно, необходимо потребовать, чтобы при отклонении от точного брэгговского условия волновое поле переходило к обычному виду преломленной волны, распространяющейся в кристалле, как континууме. Тогда имеем:

$$P = \frac{X(\gamma_0 + \gamma_h) - \text{sgn}(X)D}{4\kappa_{00}\gamma_h\gamma_0}; \quad (28)$$

$$\alpha = \frac{X(\gamma_0 - \gamma_h) - \text{sgn}(X)D}{2\kappa^2\eta\gamma_h \frac{\chi_{\bar{H}}}{\chi_H}}, \quad (29)$$

$$\text{sgn}(X) = \begin{cases} 1, & X \geq 0; \\ -1, & X < 0. \end{cases}$$

В итоге, волновое поле в полубесконечном кристалле имеет вид:

$$\mathbf{E} = \exp(i\chi_H(\mathbf{Pr}))(\exp(i\kappa_{00}\mathbf{r})\mathbf{e}_1 + \alpha \exp(i\kappa_h\mathbf{r})\mathbf{e}_2)c, \quad (30)$$

где константа c определяется из граничных условий.

Чтобы сопоставить полученное выражение с известными результатами и с экспериментом, необходимо перейти к угловой переменной – отклонению от точного угла Брэгга $\Delta\theta$. Для этого параметр $X = 2(\kappa_{00}\kappa_{01})$ должен быть выражен через $\Delta\theta$. Как уже отмечалось, параметрический резонанс (дифракционное условие Лауэ $(\kappa_0\mathbf{h}) = \mp \frac{1}{2}$) определяется лишь компонентой κ_{01} , направленной вдоль $\mathbf{h}$ в силу векторного характера задачи. Это означает, что вектор κ_{01} в разложении $\kappa_0 = \kappa_{00} + \chi_H\kappa_{01}$ направлен вдоль $\mathbf{h}$:

$$\kappa_{01} = \kappa_{01}\mathbf{h} \text{ (напомним, } |\mathbf{h}|=1\text{)}. \text{ Тогда имеем:}$$

$$2(\kappa_{00}, \kappa_{01}) = X = 2\kappa_{00}\kappa_{01} \cos(90^\circ + \theta) = -2\kappa_{00}\kappa_{01} \sin \theta.$$

С другой стороны, фиксируемое в эксперименте отражение определяется нормальной компонентой волнового вектора $\kappa_0; \kappa_{0n} = (\kappa_0\mathbf{n})$. То есть угловое сканирование приводит к вариации κ_{0n} . Отсюда получаем соотношения:

$$\kappa_0 = \kappa_{00} + \chi_H\kappa_{01}; \quad \kappa_{0n} = (\kappa_0\mathbf{n}) = \kappa_{00}\gamma_0 + \chi_H\kappa_{01}\kappa_{00}(\gamma_h - \gamma_0).$$

Здесь учтено $\mathbf{h} = \kappa_h - \kappa_0$, а также $|\kappa_{00}| = |\kappa_h|$. Тогда имеем:

$$\kappa_{01}\kappa_{00} = \frac{1}{\chi_H} \frac{\gamma_0}{\gamma_h - \gamma_0} (\kappa_0 - \kappa_{00}).$$

По условию дифракции $\kappa_{00} \sin \theta = \frac{h}{2} = \frac{1}{2}$; $\kappa_0 \sin(\theta + \Delta\theta) = \frac{h}{2} = \frac{1}{2}$,

$$\kappa_0 - \kappa_{00} = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{\sin(\theta + \Delta\theta)} - \frac{1}{\sin \theta} \right) \approx -\frac{\Delta\theta \cos \theta}{2 \sin^2 \theta}.$$

Подставляем в выражение для X :

$$X = \frac{1}{\chi_H} \frac{\gamma_0}{\gamma_h - \gamma_0} \frac{2\Delta\theta \sin \theta \cdot \cos \theta}{2 \sin^2 \theta} = -\frac{1}{\chi_H} \frac{\gamma_0}{\gamma_h - \gamma_0} \kappa_{00}^2 \beta_H. \quad (31)$$

Здесь введена стандартная (с точностью до преломления) угловая переменная

$$\beta_H = -2\Delta\theta \sin 2\theta.$$

Как известно, в теории дифракции рассматриваются две основные схемы: по Лауэ ($\gamma_0 > 0, \gamma_h > 0$) и по Брэггу ($\gamma_0 > 0, \gamma_h < 0$). В случае дифракции по Брэггу структура волнового поля будет качественно различаться в зависимости от рассматриваемого углового интервала. В частности, в интервале

$$X^2 (\gamma_0 + |\gamma_h|)^2 < 4\gamma_0 |\gamma_h| \kappa^4 \eta^2 \frac{\chi_{\bar{H}}}{\chi_H}$$

волны будут экспоненциально затухать по нормали в глубь кристалла. В терминах качественной теории дифференциальных уравнений решение будет неустойчивым. Известная интерпретация [6] приводит к выводу о «выталкивании» волны из кристалла и формировании дифракционного максимума. Таким образом, указанное условие отделяет устойчивые решения от неустойчивых на параметрической плоскости (X, κ^2) [6].

Ширина области экстинкционного затухания определяется выражением:

$$\Delta\theta = \frac{2\eta(\chi_H \chi_{\bar{H}})^{1/2}}{(1 + \chi_0) \sin 2\theta} \left(\frac{|\gamma_h|}{\gamma_0} \right)^{1/2}. \quad (32)$$

Это известное выражение (с точностью до преломления) для угловой ширины брэгговского столика в случае полубесконечного идеального непоглощающего кристалла.

Длина экстинкции Λ_{ext} определяется как декремент затухания волны в точном брэгговском положении:

$$\Lambda_{ext} = \frac{2\kappa_{00} (|\gamma_h| \gamma_0)^{1/2}}{\kappa^2 \eta (\chi_{\bar{H}} \chi_H)^{1/2}} \approx \frac{\kappa}{|\chi_H|}. \quad (33)$$

Заключение и выводы

Применение обобщенного метода многих масштабов позволило получить систему фундаментальных уравнений, описывающую поведение волнового поля вблизи брэгговского максимума в двухволновом приближении. Эта система является прямым аналогом дисперсионных соотношений теории Эвальда – Лауэ и системы Такаги – Топэна обобщенной динамической теории. Существенное отличие развиваемого варианта теории состоит в отказе от процедуры укорочения уравнений путем отбрасывания вторых производных. Принципиальный момент здесь – разложение по χ_H , которое позволяет максимально сохранить структуру уравнений Максвелла для волнового поля в кристалле в условиях динамической дифракции.

Сопоставление полученных результатов с известными из теории Такаги – Топэна показывает полное соответствие как в качественной интерпретации типов полученных решений в различных угловых интервалах в случае дифракции по Брэггу, так и в аналитических выражениях для ширины брэгговского максимума и длины экстинкции. Это соответствие указывает также на то обстоятельство, что, несмотря на формальное представление $\chi(\mathbf{r})$ в виде бесконечного ряда Фурье в теориях Эвальда – Лауэ и Такаги – Топэна, в действительности используются лишь три члена ряда.

Библиография

1. Пинскер З.Г. Рентгеновская кристаллооптика. М.: Наука, 1982. 392 с.
2. Андреева М.А., Кузьмин Р.Н. Мессбауэровская и рентгеновская оптика поверхности. М.: Изд.-во Общонац. академии знаний, 1996. 128 с.
3. Дышеков А.А. Пространственное масштабирование в теории рассеяния рентгеновских лучей. Нестандартная динамическая теория // Металлофизика и новейшие технологии. 2010. Т. 32, № 1. С. 13–21.
4. Дышеков А.А. Нестандартная динамическая теория рассеяния рентгеновских лучей в кристаллах // Поверхность. 2010. № 11. С. 1–10.
5. Найфэ А. Введение в методы возмущений. М.: Мир, 1984. 536 с.
6. Молодкин В.Б., Шпак А.П., Дышеков А.А., Хапачев Ю.П. Динамическое рассеяние рентгеновского и синхротронного излучения в сверхрешетках. Рентгенодифракционная кристаллооптика сверхрешеток. Киев: Академперіодика, 2004. 120 с.

**ИЗУЧЕНИЕ ОБЛАСТИ ЛУЧЕВОГО РАЗРУШЕНИЯ, ВОЗНИКАЮЩЕГО
ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ НА ПОВЕРХНОСТЬ ХЛОРИДА НАТРИЯ
ЛАЗЕРНЫХ ИМПУЛЬСОВ ДЛИТЕЛЬНОСТЬЮ 40 ФС**

***Савинцев А.П., Гавашели Ю.О., Дышеков А.А.**

Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова

***pnr@kbsu.ru**

Рассмотрены некоторые характеристики области лучевого разрушения на поверхности хлорида натрия, наблюдаемого при воздействии на ионный кристалл лазерных импульсов длительностью 40 фс.

Ключевые слова: лазерное разрушение, фемтосекундный лазерный импульс, порог лучевого разрушения, кратер, хлорид натрия.

**STUDY FIELD OF LASER DESTRUCTION, ARISING ON SURFACE SODIUM
CHLORIDE BY INFLUENCE LASER PULSES DURATION 40 FS**

Savintsev A.P., Gavasheli Yu.O., Dyshekov A.A.

Kabardino-Balkarian State University

Some characteristics field of laser destruction, arising on surface sodium chloride, observing by the action to ionic crystal laser pulses duration 40 fs is considered.

Keywords: laser destruction, femtosecond laser pulse, thresholds radial destruction, crater, sodium chloride.

В представляемой работе проводилось изучение некоторых характеристик области оптического разрушения (термомеханической абляции поверхностного слоя [1–3]) хлорида натрия лазерными импульсами длительностью $\tau = 40 \pm 2$ фс [1]. Это более короткая длительность импульсов по сравнению с другой $\tau = 80$ фс, использованной в близких опытах [4–7].

Плотность мощности в проведенных экспериментах достигала 90 ТВт/см^2 , а напряженность электрического поля (E) доходила до 182 МВ/см .

Эксперименты проводились на тераваттной титан-сапфировой фемтосекундной лазерной системе, входящей в состав Центра коллективного пользования уникальным научным оборудованием «Лазерный фемтосекундный комплекс» Объединенного института высоких температур Российской академии наук [8].

Лазерные импульсы, генерируемые титан-сапфировой лазерной системой на длине волны 800 нм , фокусировались на поверхность грани (100) кристалла хлорида натрия (мишени) под углом 60° линзой с фокусным расстоянием 20 см .

Исследовалось воздействие на поверхность p -поляризованного лазерного излучения.

Пространственное распределение плотности энергии в фокальном пятне соответствовало гауссову.

Относительная погрешность измерений составляла 0.2% .

Для фиксации повреждения поверхности мишени после лазерного воздействия применялась схема фемтосекундной микроскопии [7, 8], которая позволяла регистрировать изображения поверхности до облучения, в момент облучения с регулируемой временной задержкой и после облучения.

С помощью программы обработки изображения определялись геометрические размеры R_x и R_y (размеры главных полуосей) пятен повреждений, которые имели форму эллипса вследствие наклонного падения излучения на мишень.

Размеры пятен сопоставлялись с энергией лазерного импульса G , вызвавшего повреждение поверхности.

Далее строился график зависимости размера пятна от G для нахождения пороговой энергии, когда размеры пятна лучевого повреждения обращаются в нуль (рис. 1, 2) [7, 9].

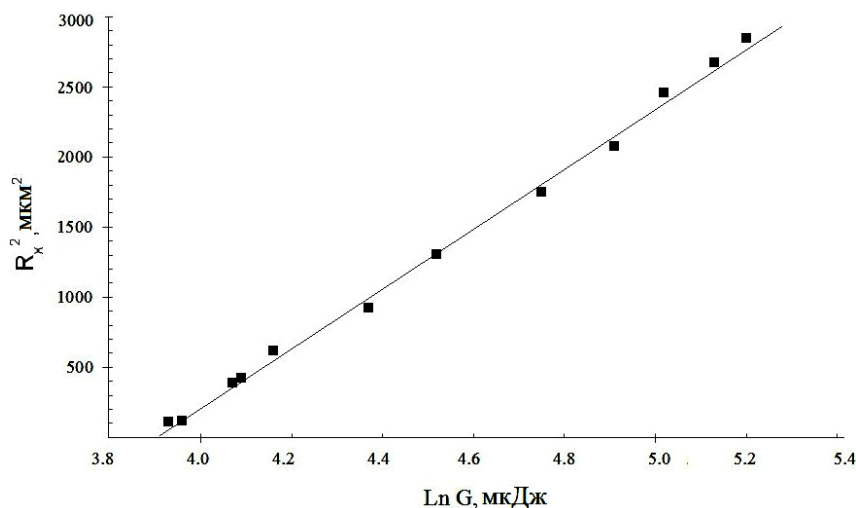


Рис. 1. Зависимость размера большой полуоси области лучевого повреждения поверхности хлорида натрия от энергии лазерного импульса: точки – экспериментальные данные; линия – линейная аппроксимация

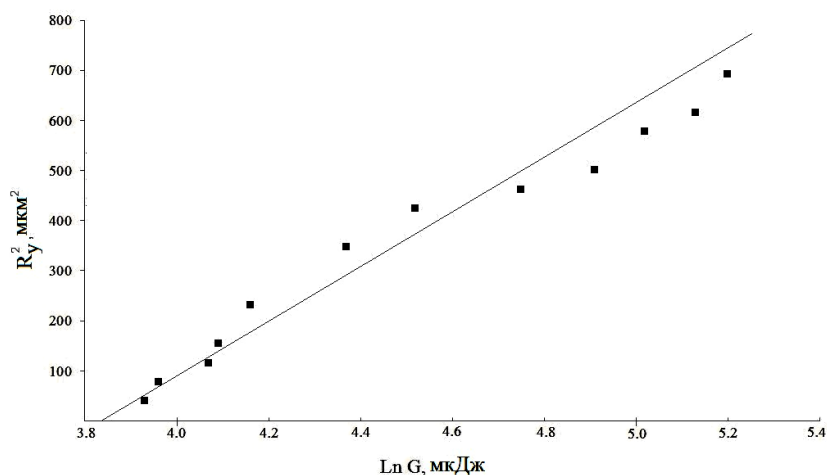


Рис. 2. Зависимость размера малой полуоси пятна лучевого повреждения поверхности хлорида натрия от энергии лазерного импульса: точки – экспериментальные данные; линия – линейная аппроксимация

Линейная аппроксимация полученных экспериментальных данных в координатах R^2 от $\ln G$ на приведенном графике подтверждает корректность проведенных измерений для пучка с гауссовым пространственным распределением.

По результатам аппроксимации была определена энергия импульса, соответствующая порогу повреждения поверхности $G_0 = 49$ мкДж.

Учитывая размеры лазерного пучка $R_{ox} = 29$ мкм и $R_{oy} = 56$ мкм по уровню e^{-1} , найдено, что плотность энергии порога оптического повреждения поверхности хлорида натрия лазерными импульсами длительностью 40 ± 2 фс равна 0.97 Дж/см².

Это в пересчете дает значение критической напряженности электрического поля $E_{cr} = 94 \pm 2$ МВ/см.

Ранее в [10, 11] указывалось, что для $\tau = 40$ фс следует ожидать $E_{кр} = 100 \pm 5$ МВ/см (относительная погрешность измерения $\varepsilon_1 = 5\%$). В случае $\tau = 40 \pm 2$ фс, будет $\varepsilon_2 = 5\%$. Тогда, согласно [12], для $E_{кр}$ при $\tau = 40 \pm 2$ фс получим: $\varepsilon_{общ} = (\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2)^{1/2} = 7\%$, и имеем значение 100 ± 7 МВ/см.

Это означает хорошее согласие предсказанных и найденных в опыте величин.

Полученные экспериментальные результаты при $\tau = 40$ фс [1, 13] дали новую опорную точку (рис. 3) (наряду с данными, полученным при $\tau = 80$ фс [6, 7]) и позволили подойти к определению величины порога лучевого разрушения ионного кристалла для фемтосекундных лазерных импульсов в широком диапазоне значений τ .

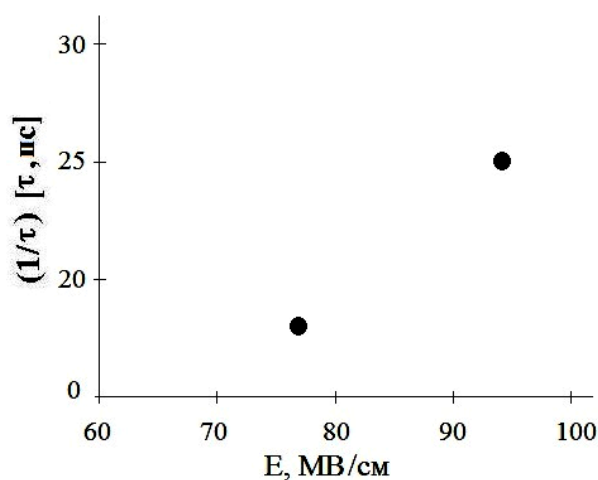


Рис. 3. Зависимость критической напряженности электрического поля хлорида натрия от длительности импульса: экспериментальные точки 80 фс и 40 фс

Данные, приведенные на рис. 1 и 2, дают выше порога разрушения кристалла линейную зависимость площади пятна оптического повреждения от энергии лазерного импульса (рис. 4).

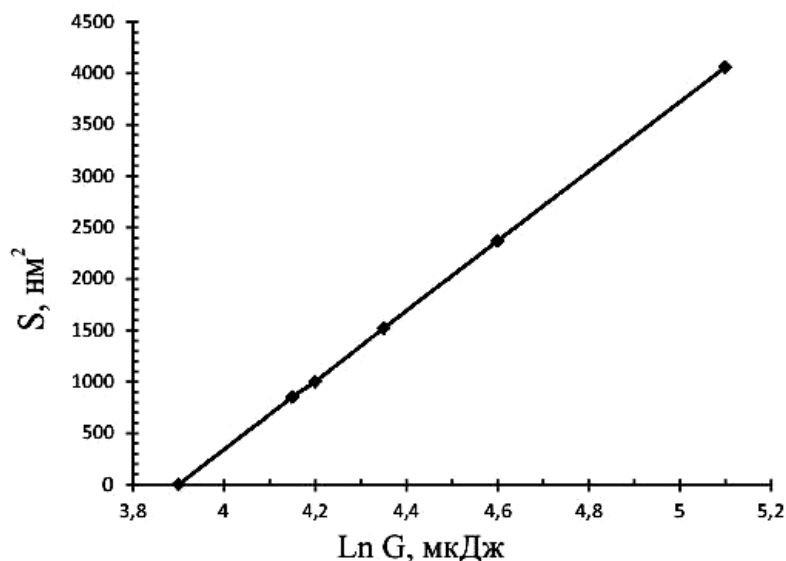


Рис. 4. Зависимость площади пятна лучевого повреждения поверхности хлорида натрия от энергии лазерного импульса

В опытах по изучению лазерного разрушения хлорида натрия лазерными импульсами длительностью 80 фс определялись только размеры пятна оптического повреждения [7]. После облучения образцов лазерными импульсами длительностью 40 фс были определены дополнительные геометрические параметры: глубина и профиль кратера, возникающего в приповерхностной области хлорида натрия [13].

На первом этапе при оценке глубины кратера (h) использовалась методика сдвига интерференционных полос, которая хорошо зарекомендовала себя для металлов [14].

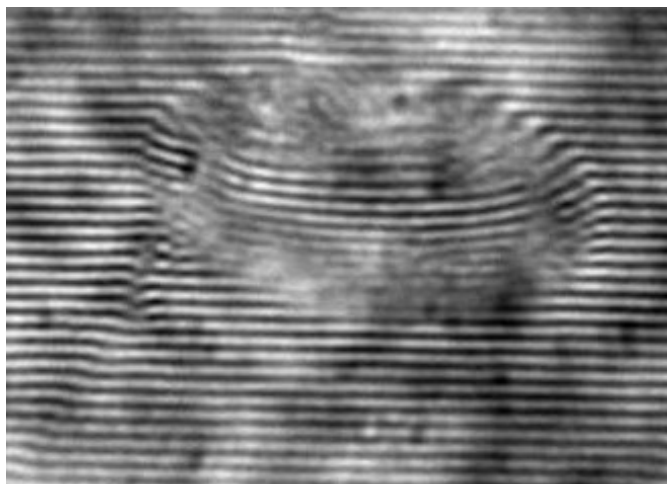


Рис. 5. Интерференционные полосы на участке оптического повреждения поверхности хлорида натрия лазерными импульсами длительностью 40 фс

Однако, как показали наблюдения (рис. 5), для хлорида натрия контраст интерференционных полос оказался довольно невысоким, и можно было только оценить, что глубина кратера превышает 100 нм, в отличие от металлов, где h – десятки нм (рис. 6) [15].

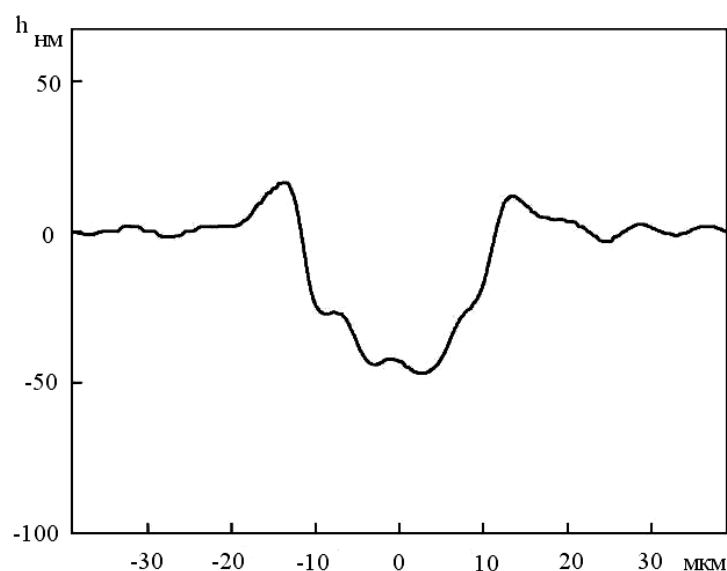


Рис. 6. Профиль кратера на поверхности алюминия

На втором этапе область лучевого повреждения на поверхности хлорида натрия (рис. 7) изучалась с использованием атомного силового микроскопа (АСМ).

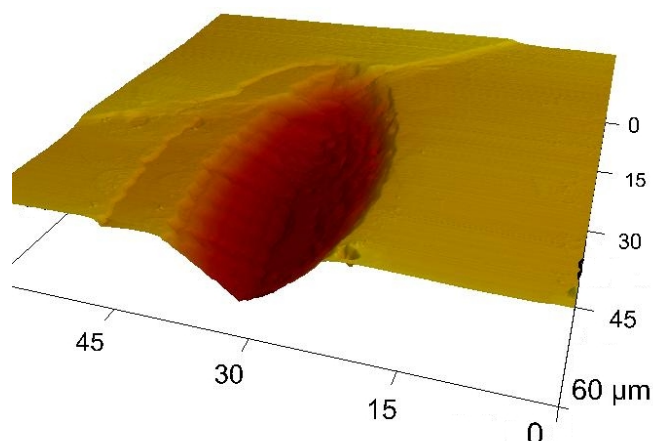


Рис. 7. Область лучевого разрушения на поверхности хлорида натрия: снимок на атомном силовом микроскопе

На АСМ сканировался профиль кратера, и определялась его глубина (рис. 8).

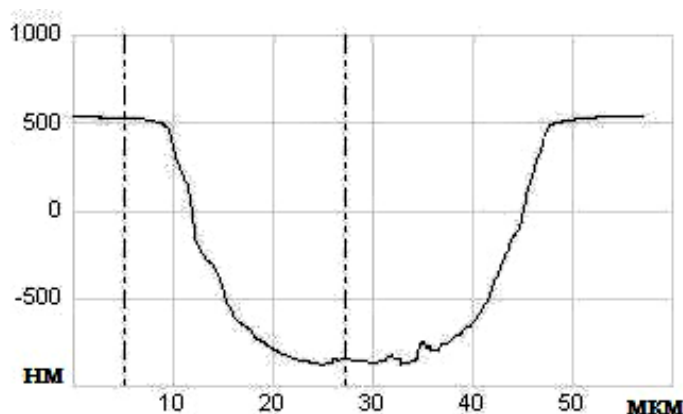


Рис. 8. Профиль кратера в приповерхностной области хлорида натрия

Как видно, профиль кратера оказался симметричным.

Согласно проведенным измерениям, для импульса с плотностью энергии $F=3.5$ Дж/см² глубина кратера у хлорида натрия равнялась 1.45 мкм. У алюминия же, согласно [16], при той же величине F ожидается h порядка 100 нм.

Таким образом, h хлорида натрия существенно (на порядок) выше, чем у металлов.

В табл. 1 показана зависимость h в приповерхностной области хлорида натрия от G .

Таблица 1

Зависимость глубины кратера хлорида натрия
от энергии лазерного импульса длительностью 40 фс

$\ln G$, мкДж	5.10	4.60	4.35	4.20	4.15	3.90
h , мм	1.41	1.32	1.16	1.05	0.78	0

Найдено, что по мере увеличения G при малых глубинах h кратера сначала растет по линейному закону, а потом, начиная с h порядка 1 мм, рост идет по более сложной степенной зависимости.

Используя экспериментальные точки, представленные в табл. 1 и на рис. 1, 2, 4, был построен график, отражающий зависимость объема кратера на поверхности хлорида натрия от энергии лазерного импульса (рис. 9).

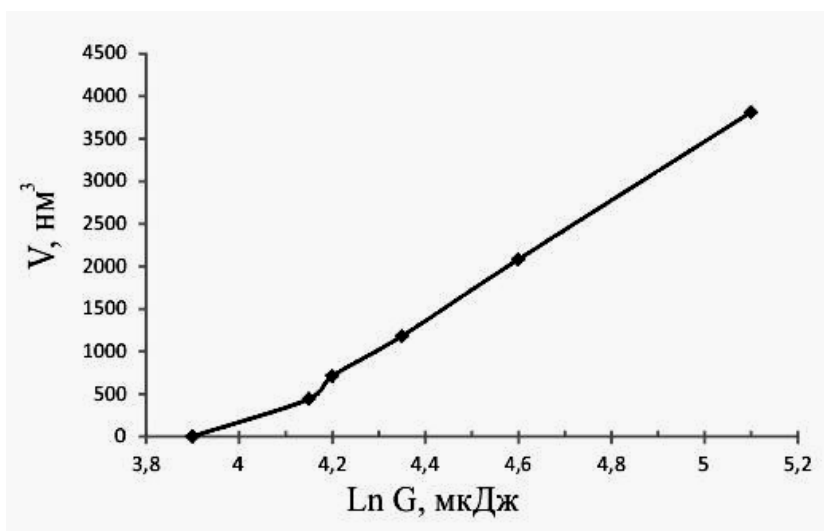


Рис. 9. Зависимость объема кратера на поверхности хлорида натрия от энергии лазерного импульса

Согласно табл. 1, а также рис. 1, 2, 4, 9, в изученной области F , все размеры кратера растут по мере увеличения энергии лазерного импульса.

Выводы

1. Наблюдается хорошее согласие найденной и предсказанной критической напряженности электрического поля для лазерных импульсов длительностью порядка 40 фс.
2. Имеет место линейная зависимость площади пятна лучевого разрушения от энергии лазерного импульса.
3. Глубина кратера лучевого разрушения у хлорида натрия на порядок больше, чем у металлов.

Работа выполнена в рамках базовой части госзадания Минобрнауки России КБГУ на 2017–2019 годы (номер проекта 3.8382.2017/БЧ).

Библиография

1. Гавашели Ю.О., Комаров П.С., Ашитков С.И., Савинцев А.П. Изучение оптического повреждения хлорида натрия ультракороткими лазерными импульсами // Письма в журн. технич. физики. 2016. Т. 42. Вып. 11. С. 27–32.
2. Анисимов С.И., Лукьянчук Б.С. Избранные задачи теории лазерной абляции // УФН. 2002. Т. 172, № 3. С. 301–333.
3. Stuart B.C., Feit M.D., Herman S., Rubenchik A.M., Shore B.W., Perry M.D. Nanosecond-to-femtosecond laser-induced breakdown in dielectrics // Physical Review B. 1996. V. 53, N 4. P. 1749–1761.
4. Савинцев А.П. Ионные диэлектрики в поле фемтосекундных лазерных импульсов // Физика экстремальных состояний вещества-2005: сборник статей / под ред. акад. В.Е. Фортова и др. Черноголовка, 2005. С. 32–34.
5. Савинцев А.П. Хлорид натрия в поле фемтосекундных лазерных импульсов // Физика экстремальных состояний вещества-2006: сборник статей / под ред. акад. В.Е. Фортова и др. Черноголовка, 2006. С. 175–177.
6. Карпенко С.В., Савинцев А.П., Темроков А.И. Об аномальном поведении поверхностных характеристик некоторых ионных кристаллов при высоких давлениях // Доклады РАН. 2008. Т. 419, № 2. С. 179–183.
7. Савинцев А.П. Оптическое повреждение поверхности хлоридов натрия и калия фемтосекундными лазерными импульсами // Письма в журн. технич. физики. 2008. Т. 34. Вып. 3. С. 66–69.

8. Агранат М.Б., Анисимов С.И., Ашитков С.И., Овчинников А.В., Кондратенко П.С., Ситников Д.С., Фортон В.Е. О механизме поглощения фемтосекундных лазерных импульсов при плавлении и абляции Si и GaAs // Письма в журн. эксперим. и технич. физики. 2006. Т. 83, № 11. С. 592–595.
9. Liu J.M. Simple technique for measurements of pulsed Gaussian-beam spot size // Optics Letters. 1982. V. 7. Is. 5. P. 196–198.
10. Савинцев А.П., Гавашели Ю.О. Изучение фазовых траекторий, возникающих при облучении хлорида натрия короткими лазерными импульсами // Доклады РАН. 2013. Т. 452, № 4. С. 379–381.
11. Савинцев А.П. Расчет порогов лазерного разрушения хлорида натрия импульсами 30–50 фс // Известия КБГУ. 2015. Т. 5, № 4. С. 95–96.
12. Зайдель А.Н. Ошибки измерений физических величин. Л.: Наука, 1974. 108 с.
13. Гавашели Ю.О., Комаров П.С., Ашитков С.И., Савинцев А.П., Агранат М.Б. Исследование области разрушения хлорида натрия фемтосекундным лазером // Доклады РАН. 2016. Т. 471, № 5. С. 531–532.
14. Ашитков С.И., Овчинников А.В., Ситников Д.С. Динамика расширения поверхностного слоя мишени под действием фемтосекундных лазерных импульсов // Физика экстремальных состояний вещества. 2006. С. 156.
15. Ашитков С.И., Комаров П.С., Овчинников А.В., Струлева Е.В., Жаховский В.В., Иногамов Н.А., Агранат М.Б. Абляция металлов и образование наноструктур под действием фемтосекундных лазерных импульсов // Квантовая электроника. 2014. Т. 44, № 6. С. 535–539.
16. Colombier J.P., Combis P., Bonneau F., Le Harzic R., Audouard E. Hydrodynamic simulation of metal ablation by femtosecond laser irradiation // Phys. Rev. B. 2005. V. 71. P. 165406.

**ОСОБЕННОСТИ МНОГОКРАТНОГО РАССЕЯНИЯ
И РАДИАЦИОННОГО ОХЛАЖДЕНИЯ ЭЛЕКТРОНОВ
В ОРИЕНТИРОВАННЫХ КРИСТАЛЛАХ ПРИ ВЫСОКИХ ЭНЕРГИЯХ**

***Хоконов М.Х., Кацibaева А.Х., Ваганян Л.Г.**

Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова

***khokon6@mail.ru**

В работе исследованы вторичные факторы, сопровождающие излучение электронов с энергиями 150 и 300 ГэВ при их прохождении через ориентированный в направлении $\langle 110 \rangle$ кристалл германия. Вычислены среднее и среднеквадратичное приращение поперечной энергии на единице длины для реалистического потенциала с учётом углового момента. Показано, что эти величины слабо зависят от углового момента при заданной поперечной энергии, причём наиболее важными на практике величинами являются именно среднеквадратичные приращения. При энергии 150 ГэВ конкурирующие эффекты радиационного охлаждения и многократное рассеяние приблизительно компенсируют друг друга.

Ключевые слова: ориентированные кристаллы, радиационное охлаждение пучка, многократное рассеяние, угловой момент.

**PECULIARITIES OF MULTIPLE SCATTERING AND RADIATION COOLING
OF HIGH ENERGY ELECTRONS IN ORIENTED CRYSTALS**

Khokonov M.Kh., Katsibaeva A.Kh., Vaganyan L.G.

Kabardino-Balkarian State University

The secondary processes accompanying penetration and radiation of 150 and 300 GeV electrons through germanium crystal axially oriented along $\langle 110 \rangle$ direction have been studied. The mean and mean square variations per unit length of the transverse energy with account of the angular momentum have been calculated for realistic potential. It has been shown that these quantities depend only weakly on the angular momentum for given transverse energy, and in practice the mean square variations turn out to be more important quantity. Two competing processes of radiation cooling and multiple scattering approximately compensate each other at electron energy of 150 GeV.

Keywords: oriented crystals, radiation cooling of the beam, multiple scattering, angular momentum.

Основной интерес физики ориентационных эффектов, возникающих при прохождении быстрых заряженных частиц через кристаллы, ориентированные вдоль направления падающего пучка, сконцентрирован в настоящее время в области высоких энергий порядка 100 ГэВ и более [1]. В частности, недавно сообщалось о возможности впервые экспериментально измерить силу радиационного трения и её влияние на движение релятивистского электрона [2, 3]. В ориентированных кристаллах сечения электромагнитных процессов возрастают на один-два порядка по сравнению с аморфными мишенями (или неориентированными кристаллами). Основным теоретическим методом исследования таких процессов является численное моделирование [4–6], которое позволяет учесть такие важные вторичные факторы, как многократное рассеяние налетающих на кристалл электронов на тепловых колебаниях атомов решётки и радиационное уменьшение поперечной энергии при излучении гамма-квантов.

В настоящей работе изучены именно эти два типа вторичных эффектов, причём полученные результаты будут представлены в виде, полезном для простых численных оценок, не требующих громоздких вычислений, связанных с моделированием методом Монте-Карло. В отличие от предыдущих

работ [4–6], нами будет учитываться наличие, помимо поперечной энергии $E_{\perp}$, и углового момента μ как второго интеграла движения у электронов, каналированных в поле непрерывного потенциала атомной цепочки $U(r)$, где r – расстояние до атомной цепочки. Количественным выражением указанных вторичных факторов являются средние и среднеквадратичные изменения поперечной энергии электронов на единице длины проникновения в кристалл: $\delta E_{\perp}$ и $\delta E_{\perp}^2$. В свою очередь, в кристалле эти величины зависят от расстояния до атомной цепочки.

В условиях статистического равновесия в поперечном к цепочке атомов фазовом пространстве вероятность электрону с заданными $E_{\perp}$ и μ оказаться на расстоянии r от атомной цепочки определяется выражением:

$$\frac{dw(r, E_{\perp}, \mu)}{dr} = \frac{1}{T} \left(\frac{2 m \gamma}{E_{\perp} - U_{eff}(r)} \right)^{1/2}, \quad (1)$$

где $U_{eff} = U(r) (1 - \mu^2) / m r^2 \gamma$ – эффективный потенциал, $\gamma = (1 - \beta^2)^{-1/2}$ – Лоренц-фактор электрона, m – его масса покоя, β – скорость электрона в единицах скорости света, $T = T(E_{\perp}) \mu$ – период поперечных радиальных колебаний электрона. Расстояния в выражении (1) изменяются в пределах $r_{min} < r < r_{max}$, где r_{min} и r_{max} определяются из равенства нулю знаменателя в выражении (1). Почти во всех предыдущих работах [4–6] использовалось приближение равномерного пространственного распределения электронов с заданной поперечной энергией в пределах поперечной доступной области с площадью $S(E_{\perp})$, что существенно облегчало вычисления. В этом случае вместо выражения (1) пространственное распределение электронов определяется только одним интегралом движения – поперечной энергией: $dw(r, E_{\perp}) = 2\pi r dr / S(E_{\perp})$. В настоящей работе мы используем распределение (1), что позволяет учесть влияние углового момента на $\delta E_{\perp}$ и $\delta E_{\perp}^2$.

Приращение поперечной энергии $\delta E_{\perp}$ обусловлено исключительно вторичными конкурирующими факторами радиационного охлаждения пучка и многократного рассеяния. В частности, уменьшение поперечной энергии в результате излучения фотона с энергией ω электроном с энергией E равно [5]:

$$-\delta E_{\perp}(\omega, E) = \frac{\omega}{2\gamma^2} \frac{E}{E - \omega} + \frac{\theta_{\gamma}^2}{2} \omega, \quad (2)$$

где θ_{γ} есть угол вылета фотона относительно атомной цепочки. При больших энергиях электронов применимо приближение постоянного поля (ППП) [1]. В этом случае можно считать, что фотон излучается в направлении вектора скорости электрона, а соответствующее сечение процесса зависит только от величины локального поля, действующего на электрон. Тогда угол θ_{γ} в (2) будет совпадать с углом между вектором скорости и атомной цепочкой $\theta_{\gamma} \approx \theta_e$, причём угол θ_e определяется по заданной поперечной энергии из выражения $E_{\perp} = E \theta_e^2 / 2 + U(r)$, где r есть точка излучения. В этом случае левая часть (2) будет зависеть также от расстояния до атомной цепочки r .

Пусть $\sigma_{\omega}(r) d\omega$ есть вероятность излучить фотон с энергией ω электроном с энергией E на единице длины пути в кристалле. Выражение (2) следует усреднить по этой вероятности, что даст для радиационного уменьшения поперечной энергии

$$\frac{\delta E_{\perp}(r)}{\delta z} = \int_0^E \delta E_{\perp}(r, \omega) \sigma_{\omega}(r) E d\omega. \quad (3)$$

Аналогично по вероятности $\sigma_{\omega}(r)$ можно определить и среднеквадратичное приращение поперечной энергии $\delta E_{\perp}^2$ в результате излучения. Левая часть в (3) остаётся функцией расстояния r ,

поэтому требуется ещё одно усреднение по поперечному пространственному распределению (1). Результат такого усреднения для любой функции $f(\theta)$ имеет вид

$$\overline{f(E_\perp)}(\mu) = \int f(\theta) r \, dw \, r \, E_\perp \, \mu, \quad (4)$$

где теперь левая часть является функцией поперечной энергии и углового момента.

Среднее и среднеквадратичные приращения поперечной энергии в результате многократного рассеяния можно вычислить исходя из формул общей теории каналирования [7]:

$$\delta E_\perp(\theta) \approx E \delta \theta^2 \quad \text{и} \quad \overline{\delta E_\perp^2}(\mu) = E_\perp^2 - U(\mu) \delta \theta^2, \quad (5)$$

где $\delta \theta^2(\mu) \approx \delta \theta_{am}^2 P(\mu)$ есть среднеквадратичное приращение угла рассеяния в результате многократного рассеяния при каналировании как функция расстояния до атомной цепочки ($\delta \theta_{am}^2$ есть аналогичная величина для аморфной среды. Функция $P(\mu)$ задаётся гауссовым распределением со среднеквадратичным разбросом, равным квадрату амплитуды тепловых колебаний атомов u^2).

На рис. 1 и 2 показаны результаты расчётов среднего и среднеквадратичного приращения поперечной энергии на единице длины $\overline{\delta E_\perp} / \delta z$ (в eV/μm) и $\overline{\delta E_\perp^2} / 2\delta z$ (в eV²/μm) за счёт излучения фотонов и многократного рассеяния (пунктирные кривые на рис. 2), усреднённые указанным выше образом для кристалла германия в направлении оси <110>. Расчёты проводились для реалистичного атомного потенциала в аппроксимации Дойля–Тёрнера при температуре кристалла 100 К. Глубина потенциальной ямы при этом $U_m = U(0) = 303$ eV. В качестве сечения излучения $\sigma_\omega(r, E)$ использовалось ППП в виде, представленном в работе [8].

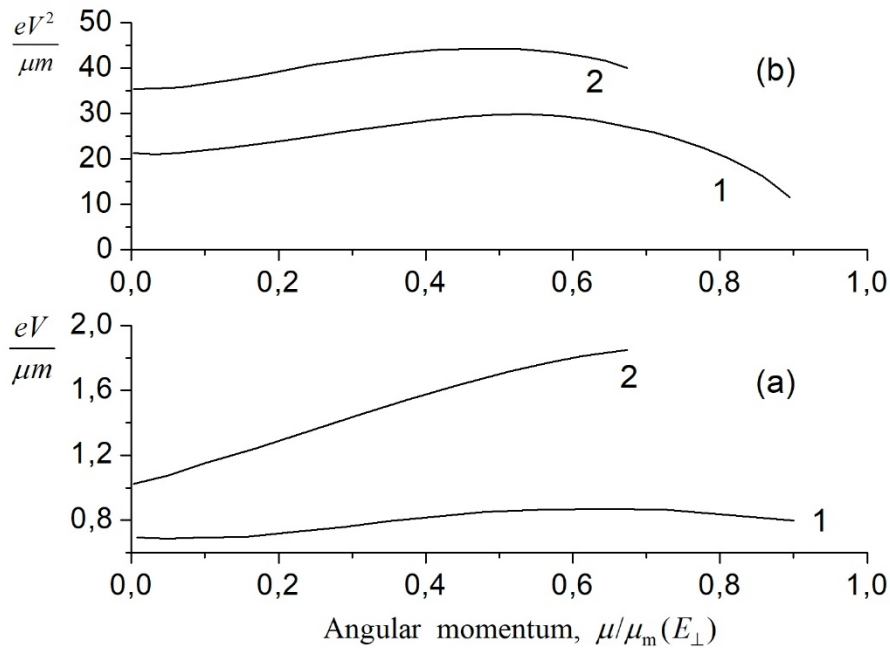


Рис. 1. Среднее (а) и среднеквадратичное (б) приращения поперечной энергии вследствие излучения (2) для электронов с энергией 150 GeV в германии <110> как функции углового момента.

Кривые 1 и 2 соответствуют поперечным энергиям -23 eV и -68 eV соответственно

Расчёты, представленные на рис. 1 и 2, позволяют сделать следующие выводы. Зависимость $\overline{\delta E_\perp} / \delta z$ и $\overline{\delta E_\perp^2} / 2\delta z$ от углового момента при фиксированной поперечной энергии слабая, то есть можно использовать приближение равномерного распределения по угловым моментам, когда последний меняется в пределах $0 < \mu < \mu_m(E_\perp)$, где $\mu_m(E_\perp)$ есть максимально возможный угловой момент для заданной поперечной энергии. Он определяется из условия, что поперечная энергия должна превышать минимум $U_{eff}(\theta)$.

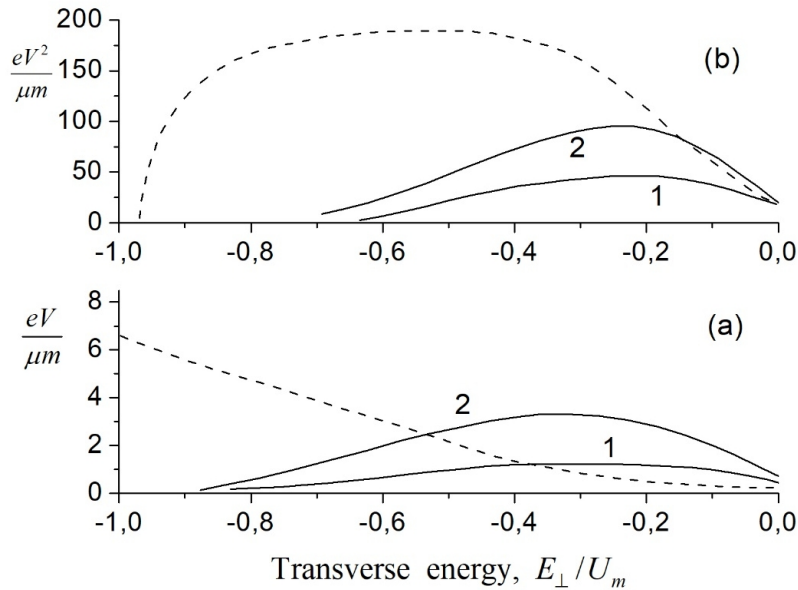


Рис. 2. Среднее (а) и среднееквадратичное (б) приращение поперечной энергии в результате излучения как функция поперечной энергии, усреднённые по угловым моментам для электронов с энергиями 150 GeV (кривые 1) и 300 GeV (кривые 2) в германии <110>. Пунктирные линии – аналогичные приращения вследствие многократного рассеяния при энергии 150 GeV

Электроны с $\mu = \mu_m(E_{\perp})$ имеют строго круговые поперечные траектории. Квадратный корень из среднееквадратичного разброса за счёт излучения почти на порядок превышает само приращение поперечной энергии. Это говорит о широком разбросе функции распределения электронов по приращениям поперечной энергии, то есть именно среднееквадратичные отклонения являются более важными на практике. В связи с этим интересно заметить, что именно при энергии 150 GeV в германии среднееквадратичное уменьшение изменение поперечной энергии за счёт радиационного затухания примерно совпадает с увеличением этой величины за счёт многократного рассеяния. То есть при этой энергии радиационное уменьшение поперечной энергии компенсирует её увеличение за счёт многократного рассеяния. По-видимому, это обстоятельство является причиной хорошего совпадения теории и эксперимента в расчётах, вообще не учитывающих обоих вторичных эффектов [8].

Библиография

1. Uggerhoj U.I. The interaction of relativistic particles with strong crystalline fields // *Reviews of Modern Physics*. 2005. V. 77, N 4. P. 1131–1171.
2. Dinu V., Harvey C., Ilderton A., Marklund M., Torgrimsson G. Quantum radiation reaction: from interference to incoherence // *Physical Review Letters*. 2016. V. 116, N 4. P. 044801.
3. Di Piazza A., Wistisen T.N., Uggerhoj U.I. Investigation of classical radiation reaction with aligned crystals // *Physics Letters B*. 2017. V. 765. P. 1–5.
4. Kononets Y.V. Theoretical investigations of hard gamma radiation and radiative kinetics of super relativistic electrons in oriented crystals in connection with recent precision experiments of the Aarhus / CERN group // *J. Moscow Phys. Soc.* 1992. V. 2. P. 71–100.
5. Khokonov M.Kh. Influence of electromagnetic radiation on the angular distributions of electrons in oriented crystals // *Nucl. Inst. Meth. in Phys. Res. B*. 1996. V. 119. P. 63–66.
6. Khokonov M.Kh. and Efendiev K.V. High energy limit of single photon channeling radiation spectrum // *Nucl. Inst. Meth. in Phys. Res.* 2006. V. 252. P. 36–43.
7. Beloshitsky V.V., Komarov F.F., Kumakhov M.A. Dechanneling, flux-peaking and energy losses of fast charged particles penetrating through thick crystals // *Phys. Rep.* 1986. V.139. P. 293–364.
8. Хоконов М.Х. Каскадные процессы потерь энергии на излучение жёстких фотонов // *ЖЭТФ*. 2004. Т. 126, № 4. С. 799–818.

ГЕНЕРАЦИЯ ГАММА-КВАНТОВ В КРИСТАЛЛЕ ВОЛЬФРАМА ЭЛЕКТРОНАМИ С ЭНЕРГИЕЙ В СОТНИ ГЭВ

***Хоконов М.Х., Матусьян Д.А., Уджуху Р.А.**

Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова

***khokon6@mail.ru**

Методом численного моделирования изучена возможность использования тяжёлых ориентированных кристаллов для генерации гамма-квантов при энергии налетающих электронов 150 ГэВ. Используется реалистичный атомный потенциал в аппроксимации Дойля – Тёрнера, для которого подобраны параметры. Показано, что вольфрам является эффективным генератором жёстких фотонов, число которых в крайне жёсткой части спектра может превышать число фотонов в кремнии на порядок.

Ключевые слова: ориентированный кристалл, генерация гамма-квантов, спектр фотонов, потенциал Дойля – Тёрнера.

GAMMA-QUANTA GENERATION BY HUNDRED GEV ELECTRONS IN TUNGSTEN CRYSTAL

Khokonov M.Kh., Matusyan D.A., Udzhukhu R.A.

Kabardino-Balkarian State University

The perspectives of using heavy oriented crystals to generate gamma-quanta at an incident electron energy of 150 GeV has been studied by means of computer simulation. A realistic atomic potential is used in the Doyle – Turner approximation, for which parameters are obtained. It is shown that tungsten is an effective generator of hard photons, the number of which in the extremely hard part of the spectrum can exceed the number of photons in silicon by an order of magnitude.

Keywords: oriented crystal, gamma-quanta generation, photon spectrum, Doyle – Turner potential.

Тяжёлые кристаллы привлекают внимание исследователей радиационных процессов, сопровождающих прохождение через них электронов и позитронов высоких энергий, тем, что глубина потенциальной ямы в них и градиенты полей могут почти на порядок превышать эти же значения в ориентированных кристаллах алмаза ($Z = 6$), кремния ($Z = 14$) и германия ($Z = 32$), Z – атомный номер. Именно эти кристаллы наиболее часто используются в экспериментах в силу совершенства их кристаллической структуры. Тем не менее, как показали эксперименты, и тяжёлые кристаллы обладают достаточной степенью совершенства решётки для наблюдения ориентационных электромагнитных эффектов. Так, в работе [1] впервые наблюдалось излучение, связанное с переворотом спина, для электронов с энергией 243 ГэВ в кристалле вольфрама $\langle 111 \rangle$ ($Z = 74$). В работах [2, 3] тяжёлые кристаллы использовались как генераторы электронно-позитронных пар, причём наряду с вольфрамом изучались кристаллы иридия ($Z = 77$) [3]. Тем не менее на сегодняшний день систематического исследования генерации гамма-квантов в тяжёлых кристаллах не проводилось. В работе представлены результаты расчётов сечений излучения гамма-квантов электронами с энергией 150 ГэВ в ориентированном вдоль оси $\langle 111 \rangle$ вольфраме на основе численного моделирования с кодом ARR [4]. Физические основы моделирования аналогичны изложенным в работах [5, 6].

Код ARR основан на использовании атомного потенциала Дойля – Тёрнера, как наиболее реалистично описывающего реальный потенциал. Потенциал атомной цепочки, усреднённый по тепловым колебаниям атомов кристалла, в аппроксимации Дойля – Тёрнера имеет вид:

$$U(r)_{\text{exp}} = -\frac{2e^2}{d} \sum_{i=1}^4 \frac{a_i}{B_i + u^2} \left(-\frac{r^2}{B_i + u^2} \right), \quad (1)$$

где r – расстояние от цепочки атомов, u – средняя амплитуда тепловых колебаний атомов, e – заряд электрона, d – расстояние между соседними атомами в цепочке, $B_i = b_i / (4\pi^2)$, a_i и b_i – параметры, табулированные для каждого из атомов в оригинальной работе Дойля и Тёрнера [7]. Параметры a_i и b_i для вольфрама не приводятся в литературе. Нами определены значения этих параметров для вольфрама из условия максимального приближения его по градиенту к потенциалу Мольера: $a_i = (4.05, 5.10, 3.05, 1.10)$, $b_i = (60.5, 13.5, 2.80, 0.28)$.

На рис. 1 показано сравнение нашей аппроксимации с потенциалом Мольера для вольфрама $\langle 111 \rangle$ ($d = 2.74 \text{ \AA}$, $u = 0.0707 \text{ \AA}$, число атомов в единице объёма $N = 0.063 \text{ \AA}^{-3}$) при температуре 293 К. Как видно из рисунка, наибольшее соответствие нашей аппроксимации потенциалу Мольера достигается в наиболее важной области максимального градиента потенциала $0.05 \text{ \AA} < r < 0.5 \text{ \AA}$.

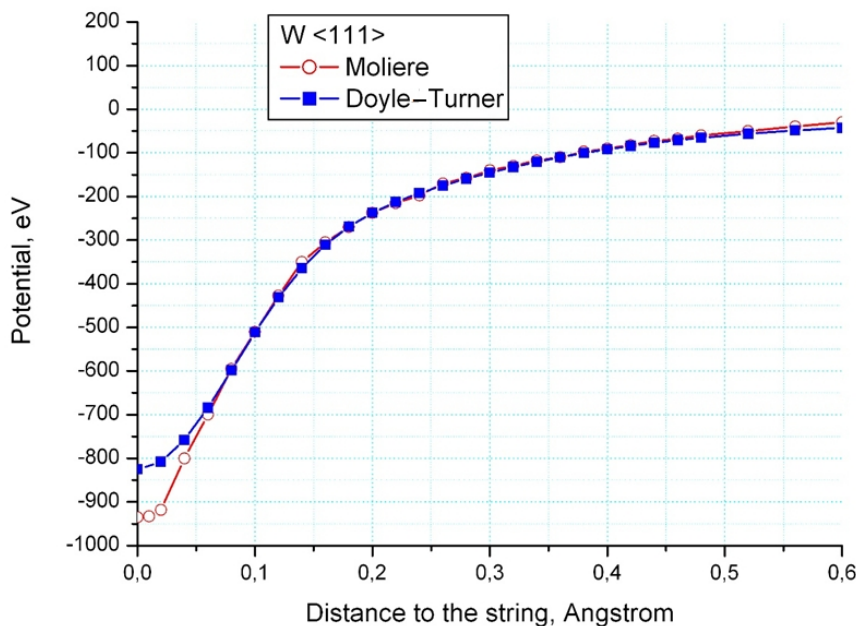


Рис. 1. Потенциал атомной цепочки кристалла вольфрама $\langle 111 \rangle$ в эВ как функция расстояния до атомной цепочки в $\text{\AA}$. Квадратные символы – потенциал Дойля – Тёрнера с нашими параметрами, кружки – потенциал Мольера. Радиус канала для вольфрама $r_0 = 1.36 \text{ \AA}$

На рис. 2 показаны полные потери на излучения относительно начальной энергии $\Delta E / E_0$, равной $E_0 = 150 \text{ ГэВ}$, в зависимости от глубины проникновения в кристаллы вольфрама (квадратные символы, глубина потенциальной ямы 830 эВ) и кремния (треугольники, глубина потенциальной ямы 110 эВ) при начальных углах влёта $\theta_{in} < 0.2\theta_L$, где θ_L – критический угол Линдхарда. Как это следует из рис. 2, несмотря на более сильное многократное рассеяние и деканализирование в вольфраме, чем в кремнии, вольфрам является гораздо более эффективным, чем кремний, генератором фотонов. То есть при одной и той же начальной энергии в кристаллах с одной и той же толщиной электрон теряет значительно большую долю своей энергии в вольфраме. Так, на глубине 600 мкм электрон в вольфраме теряет на излучение почти 90 % своей энергии, тогда как в кремнии, в гораздо более толстом кристалле (1400 мкм), теряется только 58 % первоначальной энергии.

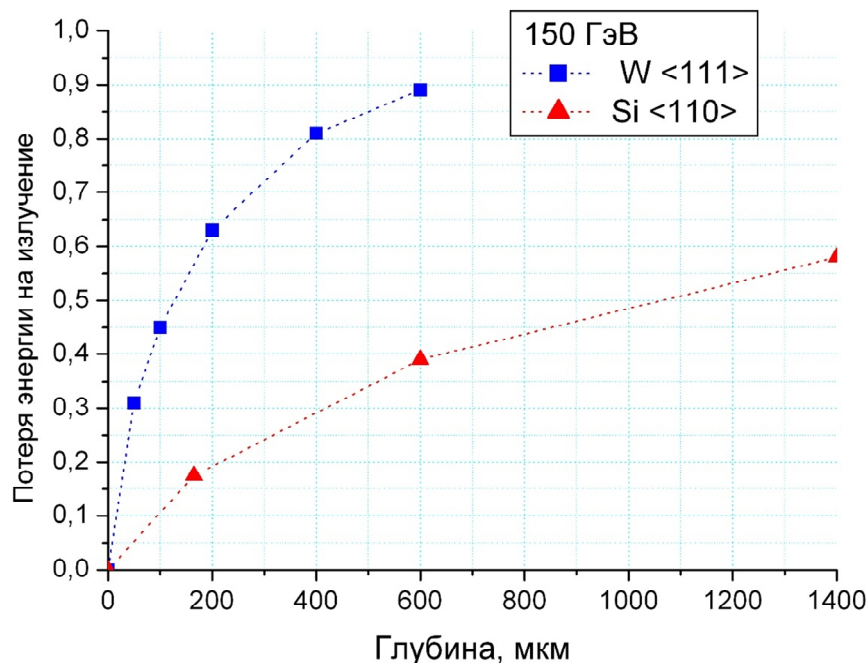


Рис. 2. Полные потери на излучение относительно начальной энергии, равной 150 ГэВ, в зависимости от глубины в вольфраме (синие квадратные символы) и кремнии (красные треугольники) при начальных углах влёта $\theta_{in} < 0.2\theta_L$

Эффект сильного поля в вольфраме особенно хорошо иллюстрируется большим числом излучённых фотонов (кратность излучения) в сравнении с кристаллом кремния. На рис. 3 показана кратность излучения в вольфраме (квадратные символы) и кремнии (треугольники) в зависимости от толщины мишени. Так, в вольфраме с толщиной 600 мкм излучается в среднем 35 фотонов, тогда как в кремнии (в значительно более толстом кристалле с толщиной 1400 мкм), эта величина составляет только 15 фотонов.

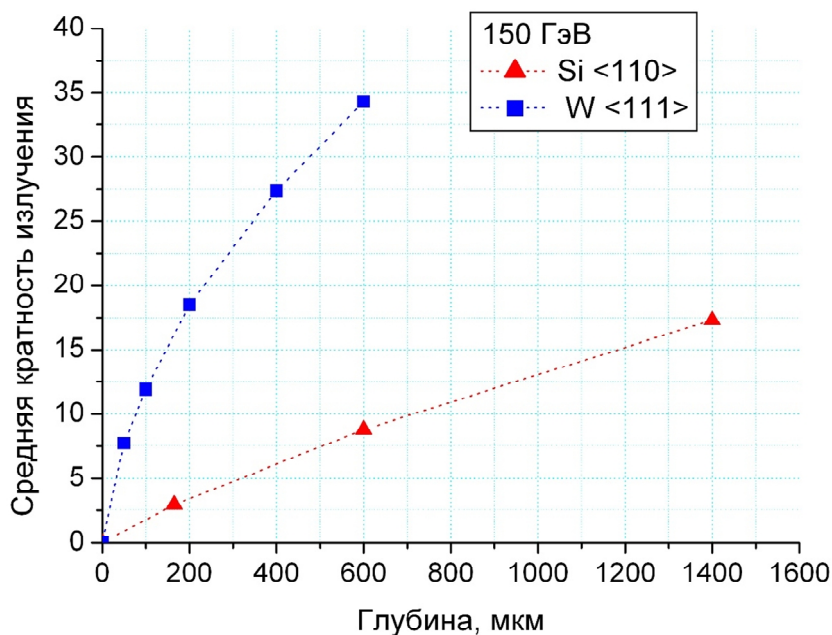


Рис. 3. Кратность излучения в вольфраме (квадратные символы) и кремнии (треугольники) в зависимости от толщины мишени при начальных углах влёта $\theta_{in} < 0.2\theta_L$

Практический интерес представляет спектр одиночных фотонов, то есть число фотонов, излучённых в заданный интервал частот. Эта величина для вольфрама и кремния показана на рис. 4.

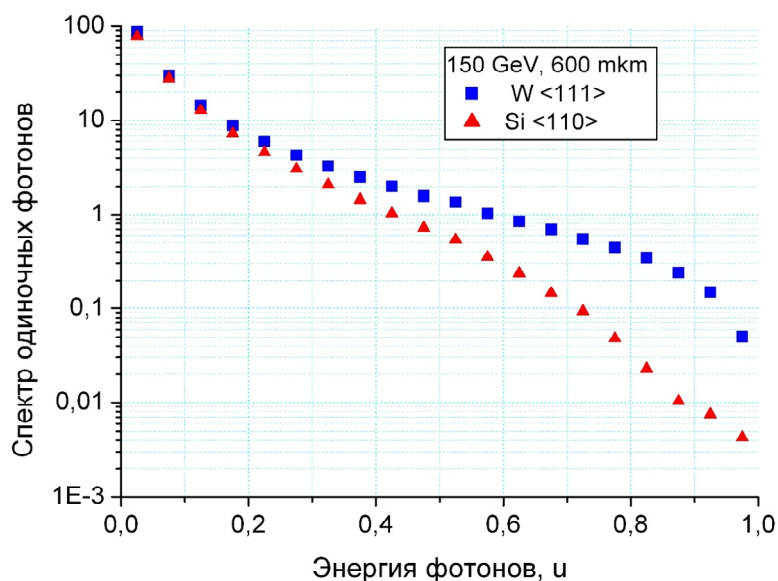


Рис. 4. Спектр одиночных фотонов в вольфраме (квадратные символы) и кремнии (треугольники) в зависимости от частоты излучённого фотона, заданного по оси абсцисс в единицах первоначальной энергии электрона $u = \omega / E_0$. Толщина мишени одна и та же – 600 мкм, начальные углы влёта $\theta_{in} < 0.2\theta_L$

Толщина мишени для вольфрама и кремния на рис. 4 одна и та же и равна 600 мкм. Площадь под этими кривыми равна числу излученных фотонов. Из рис. 4 следует, что в мягкой части спектра с $\omega < 0.3E_0$ (или $u < 0.3$) число излучённых фотонов в кремнии и вольфраме практически совпадают, тогда как число жёстких фотонов в вольфраме значительно превышает число таких фотонов в кремнии.

Таким образом, можно заключить, что эффекты сильного поля при высоких энергиях особенно хорошо проявляются в вольфраме в сравнении с более лёгкими кристаллами, например, кремнием, характеристики излучения в котором не значительно отличаются от алмаза и германия. Численное моделирование ясно показывает, что вольфрам является эффективным генератором жёстких фотонов, число которых в крайне жёсткой части спектра может превышать число фотонов в кремнии на порядок.

Библиография

1. Kirsebom K., Mikkelsen U., Uggerhoj E. et. al. First measurements of the unique influence of spin on the energy loss of ultrarelativistic electrons in strong electromagnetic fields // Phys. Rev. Lett. 2001. V. 87. P. 054801.
2. Moore R., Parker M.A., Baurichter A. et. al. Measurement of pair-production by high energy photons in an aligned tungsten crystal // Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B. 1996. V. 119. P. 149–155.
3. Kirsebom K., Kononets Y.V., Mikkelsen U. et. al. Pair production by 5–150 GeV photons in the strong crystalline fields of germanium, tungsten and iridium // Nuc. Inst. Meth. Phys. Res. B. 1998. V. 135, N 1-4. P. 143–148.
4. Хоконов М.Х., Тлячев В.Б. Свидетельство о государственной регистрации программ для ЭВМ № 2015661450 от 28.10.2015.
5. Khokonov M.Kh. Influence of electromagnetic radiation on the angular distributions of electrons in oriented crystals // Nucl. Inst. Meth. in Phys. Res. B. 1996. V. 119. P. 63–66.
6. Khokonov M.Kh., Efendiev K.V. High energy limit of single photon channeling radiation spectrum // Nucl. Inst. Meth. in Phys. Res. B. 2006. V. 252. P. 36–43.
7. Doyle P.A., Turner P.S. Relativistic hartry-fock X-ray and electron scattering factors // Acta Crystallographica A. 1968. V. 24, N 3. P. 390–397.

ХИМИЯ

УДК 574.633: 577.118 (470.64)

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА МИКРОЭЛЕМЕНТНОГО СОСТАВА ВОД МАЛЫХ ВОДОЕМОВ КАБАРДИНО-БАЛКАРСКОЙ РЕСПУБЛИКИ

Казанчева Л.А.¹, *Кумышева Ю.А.¹, Мирзоева А.А.¹, Иттиев А.Б.¹, Гавашели Г.Ш.²

¹*Кабардино-Балкарский государственный аграрный университет им. В.М. Кокова*

²*Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова*

*ykumysheva@mail.ru

В статье дана оценка микроэлементного состава вод малых водоемов КБР. Показано, что содержание в водах микроэлементов в основном определяется текучестью и быстротой смены воды, а также питанием реки, в зависимости от преобладания поверхностного или грунтового питания, существенно различающихся по составу вносимых в реки объемов воды. Во время паводков содержание микроэлементов бывает минимальной, а в межпаводковые периоды достигает наибольшей величины. Обеспеченность воды микроэлементами зависит от их наличия в донных отложениях и в прибрежных почвах, от категории водоемов, биологических процессов в нем, pH, близости грунтовых вод и других факторов.

Ключевые слова: экология, микроэлементы, ихтиофауна, эвтрофирование, гидробионт.

GENERAL CHARACTERISTICS OF THE TRACE ELEMENT COMPOSITION OF WATERS OF SMALL WATER RESERVOIRS OF KABARDINO-BALKARIAN REPUBLIC

Kazancheva L.A.¹, Kumisheva Yu.A.¹, Mirzoeva A.A.¹, Ittiev A.B.¹, Gavasheli G.Sh.²

¹*Kabardino-Balkarian State Agrarian University*

²*Kabardino-Balkarian State University*

In this article the estimation of microelement composition of small water bodies of the CBD. It is shown that the content of trace elements in water is mainly determined by the fluidity and speed of change of water and the power of the river, depending on the predominance of surface or ground power, significantly different in composition of the water introduced into the river. During floods, the trace element composition is minimal, and in between flood periods it reaches the highest value. Security water trace elements depends on the number in the bottom sediments in and surrounding the pond soils, from the category of water bodies, biological processes, pH, proximity to groundwater, and other factors.

Keywords: ecology, trace elements, fish fauna, eutrophication, marine organisms.

В экологии большое внимание уделяется изучению экосистемы водной среды. Поэтому в условиях возрастающего антропогенного эвтрофирования внутренних водоемов особое значение приобретает изучение экологического состояния пресноводных водоемов.

Много проблем еще имеется в определении роли микроэлементов в жизни гидробионтов и важности применения определенных доз металлов для систематификации процессов, происходящих в

пресных водоемах. В связи с этим возрастает необходимость выяснения роли и взаимосвязи компонентов экосистем, одним из которых является гидрофауна.

Микроэлементы широко распространены в окружающей среде. Исследователи отмечают значительную вариабельность содержания микроэлементов в различных районах биосферы. Все это приводит к понятию химической мозаичности биосферы, изучением которой занимается новая наука – геохимическая экология (В.В. Ковальский, 1973; 1974) [1, 2].

По мнению ряда исследователей, микро- и ультрамикроэлементы вообще не следует отождествлять с минеральными веществами по той причине, что в трофных и животных организмах они содержатся главным образом в виде органических соединений или комплексов, обладающих биологической активностью. Однако это обстоятельство, по-видимому, не является основанием для обособления микроэлементов в особую группу биологически активных веществ.

Возникает необходимость совершенствовать теорию влияния микроэлементов на эколого-биологическую продуктивность водоемов. Решение этой задачи связано с некоторыми трудностями.

Нами была проведена серия экспериментов по определению обеспеченности основных звеньев экосистем малых водоемов микроэлементами по эколого-климатическим зонам республики.

Минеральный состав воды рек республики определяют следующие основные факторы: 1 – текучесть и быстрая смена воды, что обуславливает непродолжительное воздействие ее на породы; 2 – питание реки происходит главным образом за счет атмосферных осадков, снегового и ледникового таяния, и поэтому микроэлементный состав воды находится в большой зависимости от гидрометеорологических условий; 3 – воды рек при своем формировании соприкасаются преимущественно с хорошо перемытыми породами, которые содержат мало растворимых солей. Все это является причиной того, что воды рек мало минерализованы [3].

Для соблюдения оптимальных условий выращивания различных видов гидробионтов к составу воды малых водоемов предъявляются даже более жесткие требования, чем к питьевой воде [4]. Однако в настоящее время предельно допустимые концентрации определены далеко не для всех металлов. Не исследован и нижний порог концентрации микроэлементов в воде, при котором гидробионты могли бы нормально жить и развиваться. Поэтому микроэлементный состав воды может служить лишь одним из показателей недостатка или избытка металла (таблица, рис. 1а, б, в).

Таблица

Содержание микроэлементов в воде по эколого-климатическим зонам (мг/л)

Микроэлементы	весна	лето	осень	средняя	весна	лето	осень	средняя
	I				II			
Железо	0,025	0,02	0,081	0,042	0,030	0,019	0,087	0,045
Марганец	0,033	0,002	0,040	0,025	0,034	0,004	0,042	0,027
Медь	0,004	0,003	0,008	0,005	0,006	0,004	0,009	0,0063
Цинк	0,005	0,002	0,006	0,0043	0,005	0,004	0,008	0,0057
Никель	0,0015	0,001	0,0045	0,0032	0,003	0,002	0,006	0,0037
Вольфрам	0,0013	0,001	0,004	0,0021	0,0019	0,0012	0,0043	0,0025
Молибден	0,0015	0,0009	0,0021	0,0015	0,0019	0,0001	0,0035	0,0018
Кобальт	0,0002	0,0001	0,0003	0,0002	0,0002	0,0001	0,0004	0,00023
Итого	0,0715	0,03	0,1459	0,0833	0,082	0,0344	0,1602	0,09223
	III				IV			
Железо	0,032	0,029	0,09	0,050	0,036	0,022	0,101	0,053
Марганец	0,037	0,004	0,043	0,028	0,041	0,006	0,045	0,031
Медь	0,009	0,006	0,01	0,0083	0,01	0,008	0,011	0,0096
Цинк	0,006	0,004	0,009	0,0063	0,009	0,007	0,010	0,0086
Никель	0,003	0,002	0,007	0,004	0,004	0,003	0,007	0,0047
Вольфрам	0,001	0,0013	0,0049	0,0028	0,0025	0,0015	0,0055	0,0032
Кобальт	0,002	0,001	0,005	0,0026	0,002	0,001	0,007	0,0033
Молибден	0,002	0,001	0,003	0,002	0,002	0,001	0,0004	0,0023
Итого	0,092	0,0483	0,1719	0,104	0,1065	0,0495	0,1779	0,1157
	V							
Железо	0,04	0,026	0,105	0,057				
Марганец	0,044	0,008	0,05	0,034				
Медь	0,01	0,009	0,012	0,010				
Цинк	0,01	0,008	0,009	0,009				
Никель	0,005	0,003	0,009	0,0057				
Кобальт	0,003	0,002	0,009	0,0046				
Вольфрам	0,003	0,002	0,006	0,0037				
Молибден	0,003	0,001	0,005	0,0030				
Итого	0,118	0,059	0,205	0,127				

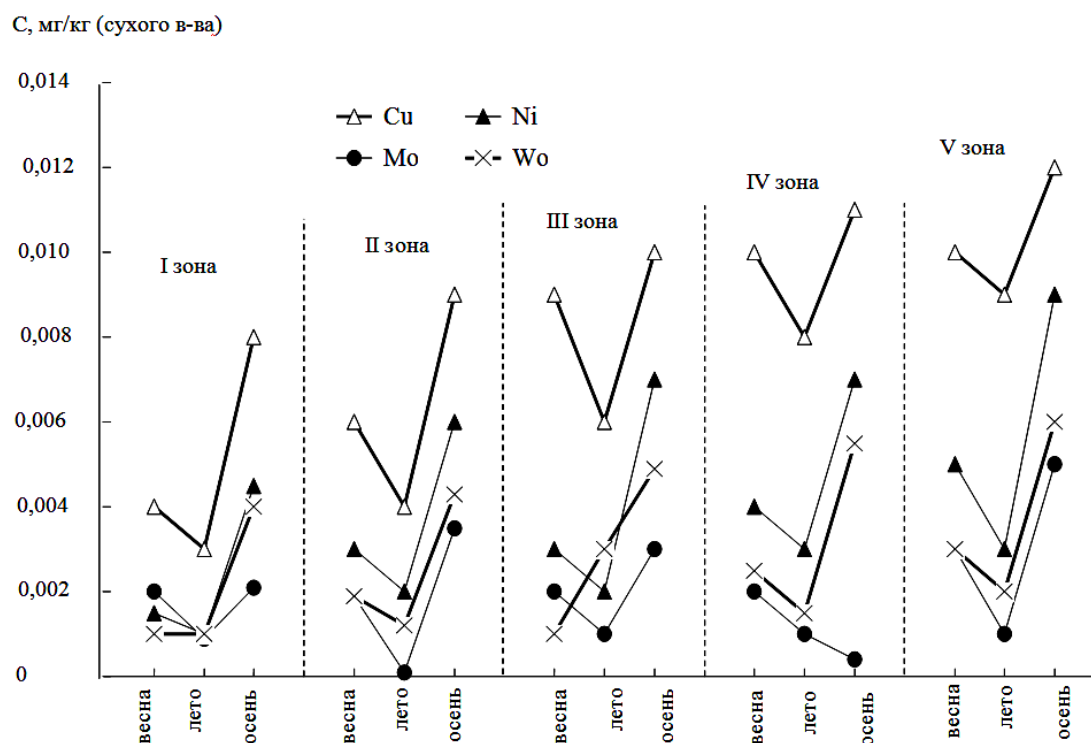


Рис. 1а. Распределение микроэлементов в воде по эколого-климатическим зонам в зависимости от времени года

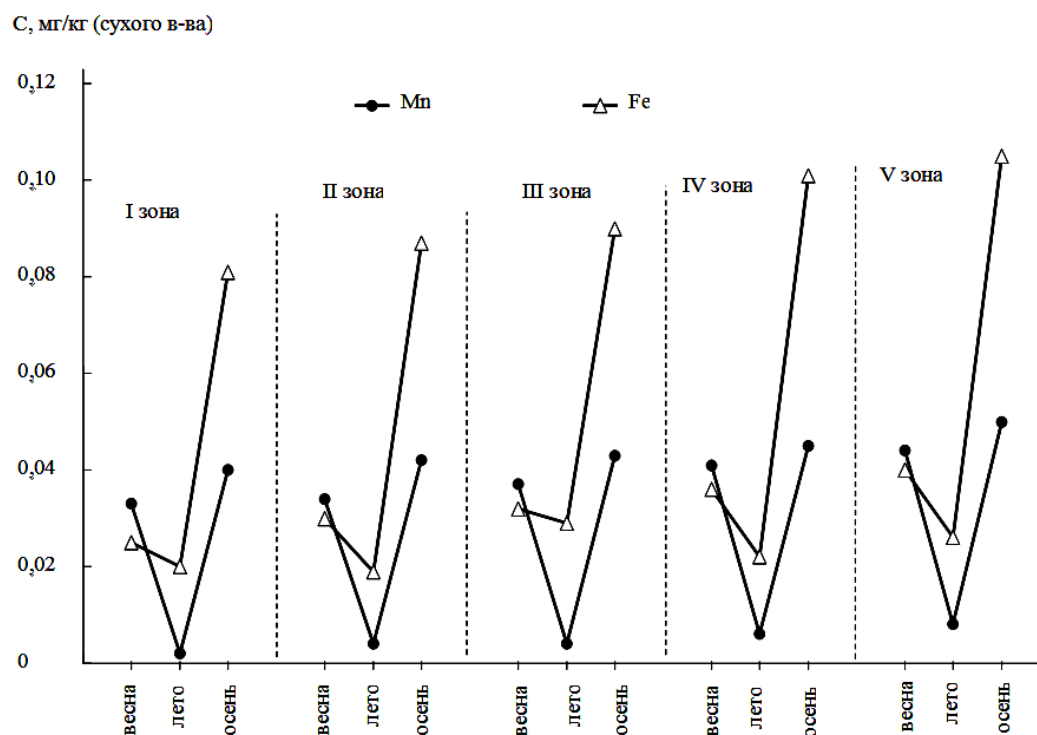


Рис. 1б. Распределение Mn и Fe в воде по эколого-климатическим зонам в зависимости от времени года

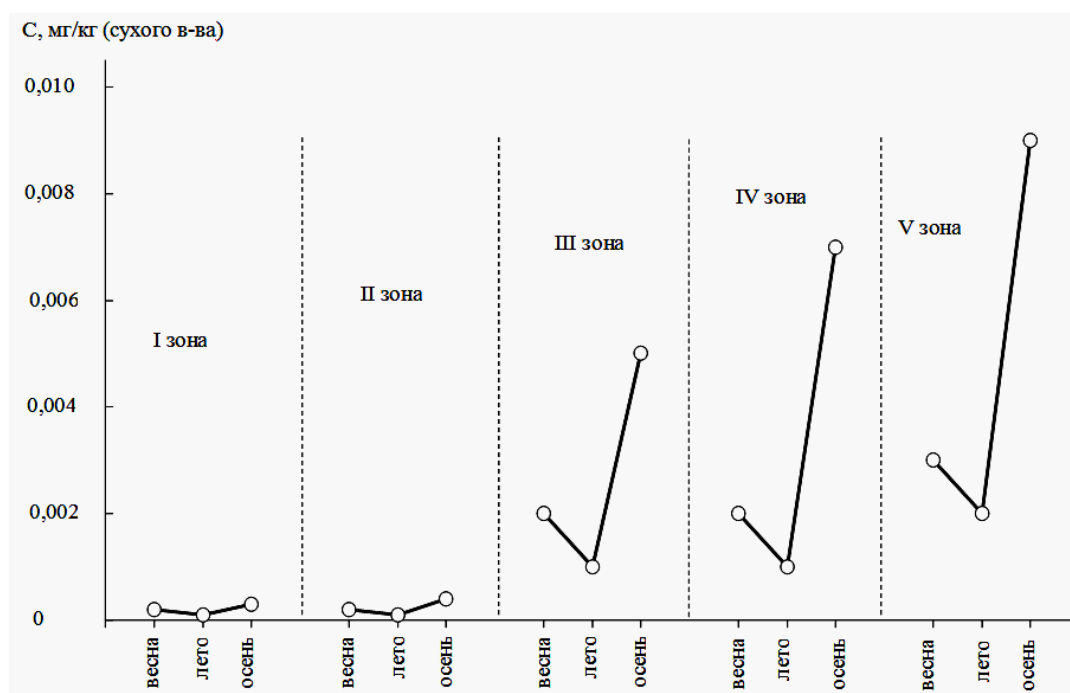


Рис. 1в. Распределение S_o в воде по эколого-климатическим зонам в зависимости от времени года

Как видно из данных таблицы, количество микроэлементов в воде изменяется. Изменение микроэлементного состава воды во времени зависит от характера питания реки, изменяющегося в течение года. В зависимости от преобладания поверхностного или грунтового питания, существенно различающихся по составу вносимой в реки воды, формируется микроэлементный состав малых водоемов [5].

Во время паводков, происходящих за счет талых вод и дождей, микроэлементный состав (летний период) бывает минимальный, а в межпаводковые периоды (весна и осень) он достигает наибольшей величины. Самые большие концентрации железа в зависимости от эколого-климатических зон наблюдаются в весенние (I – 0,025; II – 0,03; III – 0,032 IV – 0,036 и V – 0,04 мг/л) и осенние (I – 0,081; II – 0,087; III – 0,09; IV – 0,101 и V – 0,105) периоды. В летний период количество всех микроэлементов уменьшается, составляя от 0,0001 до 0,001 мг/л, что связано, по нашему мнению, с разбавлением речных вод при паводке. Во всех случаях разница достоверна: $P > 0,99$.

Сезонная динамика микроэлементов зависит от категории малых водоемов. В воде нагульных водоемов количество всех изучаемых элементов повышается к осени. Одним из источников накопления микроэлементов являются экскременты растительноядных рыб, которые, благодаря высокой концентрации в них металлов, играют роль своеобразных микроудобрений. Однако необходимо учитывать поступление металлов с грунтовыми водами и другие факторы.

Вода водоемов I, II и отчасти III эколого-климатической зоны содержит меньше цинка, марганца и меди, по сравнению с предельно-допустимыми концентрациями.

Содержание микроэлементов в воде V, IV и некоторых водоемов III-ей эколого-климатической зоны характеризуется очень близкими, даже немного большими по отношению к ПДК (в 1,5–2,7 раза) величинами.

Выводы

1. Установлено, что сезонная динамика микроэлементов зависит от категории малых водоемов. Сравнительный анализ содержания их в малых водоемах показывает, что в ряде случаев их количество в грунте предопределяет его концентрацию в воде. Однако обеспеченность воды микроэлементами зависит не только от количества их в донных отложениях и в прибрежных почвах, но и от категории водоемов, биологических процессов в нем, pH, близости грунтовых вод и других факторов

2. Показано, что в ряде случаев прослеживается соответствие между наличием микроэлементов в грунтах водоемов и их количеством в воде, планктоне, бентосной фауне, органах и тканях ихтиофауны.

3. Если в трофических цепях водоемов установлен дефицит нескольких микроэлементов, то целесообразно их комплексное применение. Обогащение микроэлементами кормов для различных видов рыб необходимо проводить с учетом содержания металлов в компонентах трофических смесей и биогеохимического состояния водоемов каждой конкретной эколого-климатической зоны.

Библиография

1. Ковальский В.В. Геохимическая экология. М.: Природа, 1973. С. 20–30.
2. Ковальский В.В. Регионы биосферы – основа биогеохимического районирования // Биосфера и ее ресурсы. 1974. С. 15–18.
3. Казанчева Л.А., Мирзоева А.А., Кумышева Ю.А., Иттиев А.Б. Некоторые сведения о возможностях накопления Mn (VII) в природных водах // Современные проблемы науки и образования. 2015. № 6.
4. Порохонская Е.М. К вопросу о содержании микроэлементов в донных отложениях прудов лесостепи Полесья, Прикарпатья УССР // Рыбное хозяйство. 1968. № 6. С. 121–126.
5. Кожаева Д.К., Казанчев С.Ч. Экологические аспекты влияния минеральных удобрений на биологическую продуктивность водоемов // Известия Оренбургского ГАУ. 2013. № 3. С. 239–242.

СИНТЕЗ ВОЛЬФРАМАТОВ РЗМ ИЗ ГАЛОГЕНИДНО-ОКСИДНЫХ РАСПЛАВОВ

*Виндижева М.К., Мукожева Р.А., Загаштокова Л.А., Кишева Ф.А.

Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова

*ood_kbsu@mail.ru

Методом ионного обмена в галогенидно-оксидном расплаве синтезированы вольфраматы лантана, церия и самария. Изучены структура, фазовый и элементный состав продуктов синтеза.

Ключевые слова: хлориды редкоземельных металлов, ионный обмен, химический синтез, вольфрамат натрия.

SYNTHESIS OF RARE-EARTH TUNGSTENATES FROM HALIDE-OXIDE MELTS

Vindizheva M.K., Mukozheva R.A., Zagashtokova L.A., Kisheva F.A.

Kabardino-Balkarian State University

By the ion-exchange method in a halide-oxide melt lanthanum, cerium and samarium tungstenates were synthesized. The structure, phase and elemental composition of the products of synthesis were studied.

Keywords: rare-earth chlorides, ion exchange, chemical synthesis, sodium tungstenates.

Введение

Соединения на основе вольфрамов, молибдатов, оксисульфидов лантана, церия и гадолиния, активированные самарием и тербием, находят применение в качестве рентгенолюминофоров в экранах рентгеновских электронно-оптических преобразователей и в медицине. Люминофоры, активированные европием, широко применяются в технике цветного телевидения и электронно-лучевых приборах различного назначения для получения красного цвета свечения, для изготовления люминесцентных ламп, газоразрядных индикаторов, защитных покрытий, катодо- и рентгенолюминофоров.

Двойные вольфраматы щелочных металлов и редкоземельных металлов (РЗМ) проявляют спектрально-люминесцентные и генерационные свойства и входят в состав высококонцентрированных лазерных материалов, т.к. особенности их строения позволяют создавать значительные коэффициенты усиления в ограниченных объемах [1–3].

На состав получаемых соединений огромное влияние оказывают условия синтеза. Солевые расплавы являются перспективными рабочими средами для реализации инновационных технологий, в том числе и при производстве редкоземельных элементов и их соединений.

Реакции ионного обмена в расплавах имеют ряд преимуществ по сравнению с водными растворами – более высокая эффективность и скорость процесса, лучшие характеристики продукта, разнообразие химических и электрохимических характеристик процесса и широкий температурный интервал.

Цель исследования состояла в разработке способа синтеза вольфрамов РЗМ из галогенидно-оксидных расплавов.

Методика проведения эксперимента

Как известно, хлориды РЗМ – это гигроскопичные соли, которые легко взаимодействуют с водой, даже оставаясь на воздухе, и образуют гидраты. Ввиду таких особенностей проведение эксперимента необходимо проводить в высоком вакууме или в атмосфере инертного газа.

Ионы РЗМ вводились в расплав в виде безводных трихлоридов (99.9%, ультрасухой). Манипуляции с хлоридами проводились в атмосфере аргона в перчаточном боксе mBraunLabstar 50.

Вольфрамат натрия квалификации «чда» сушили в вакуумном сушильном шкафу марки SPT-200 при температуре 373 К.

Методика приготовления электролита заключалась в следующем. Хлориды натрия и калия квалификации «хч» подвергали перекристаллизации, прокаливали в муфельной печи, смешивали в необходимом соотношении (эквимольная смесь) и помещали в алундовый стакан. Ячейку со стаканом вакуумировали до остаточного давления 0.7 Па сначала при комнатной температуре, а затем при постепенном ступенчатом нагревании до 473, 673, 873 К. После этого ее заполняли инертным газом (аргоном) и расплавляли электролит.

Дополнительные приспособления (ячейку, капилляры, тигли) перед экспериментами и анализами промывали дистиллированной водой и просушивали в сушильном шкафу при температуре 180 °С.

Рентгенофазовый анализ образцов синтезированных соединений проводили на рентгеновском дифрактометре D2 Phaser («Bruker», Германия). С помощью растрового электронного микроскопа SEM VEGA 3LMH («Tescan», Чехия), снабжённого системой для рентгеноспектрального микроанализа («X-Max», Oxford Instruments) изучалась микроструктура поверхности образцов продукта синтеза, а также проводился качественный и количественный элементный анализ продукта.

Результаты исследования

Навеску солевого электролита, содержащего хлорид РЗМ ($\sim 1,0 \cdot 10^{-4}$ моль/см³), помещали в алундовый тигель, в который прибавляли рассчитанное количество соли-растворителя и необходимое количество вольфрамата щелочного металла. Тигель помещали в герметично закрывающуюся кварцевую ячейку, которую вакуумировали, заполняли аргоном и опускали в предварительно разогретую до требуемой температуры печь. После выдержки в печи в течение требуемого времени ячейку извлекали, вскрывали и тигель быстро переносили в эксикатор для охлаждения. Время выдержки составляло 30, 60 и 120 мин.

Соотношение компонентов синтеза вольфрамата натрия и хлоридов РЗМ (лантана, церия и самария) подбиралось в соответствии с уравнением реакции:



Полученный продукт (рис. 1) отмывали в дистиллированной воде многократным кипячением. Процесс отмывки продукта синтеза играет важную роль, так как остатки фонового электролита растворяются только при многократном кипячении в дистиллированной воде с последующей декантацией. Горячий раствор фильтровали через бумажный плотный фильтр для отделения вольфраматов РЗМ от расплава, сушили в сушильном шкафу при температуре 130 °С, затем осадок снимали с фильтра и использовали для анализа.



Рис. 1. Фотографический снимок солевого плава, полученного при добавлении в систему NaCl–KCl–Na₂WO₄: 1) LaCl₃; 2) CeCl₃; 3) Sm Cl₃.
Время синтеза – 60 мин. Соотношение компонентов синтеза 1:4

На микрофотографическом снимке поверхности образца (рис. 2) продукта синтеза отмечается слоисто-пластинчатая структура для вольфрамата самария.

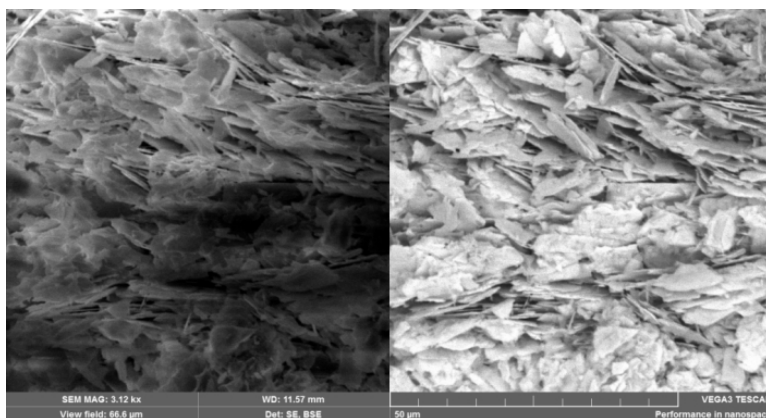


Рис. 2. Микрофотография поверхности образца вольфрамата самария

Рис. 3, показывающий локализацию элементов на поверхности исследуемого образца, подтверждает образование вольфраматной фазы самария.

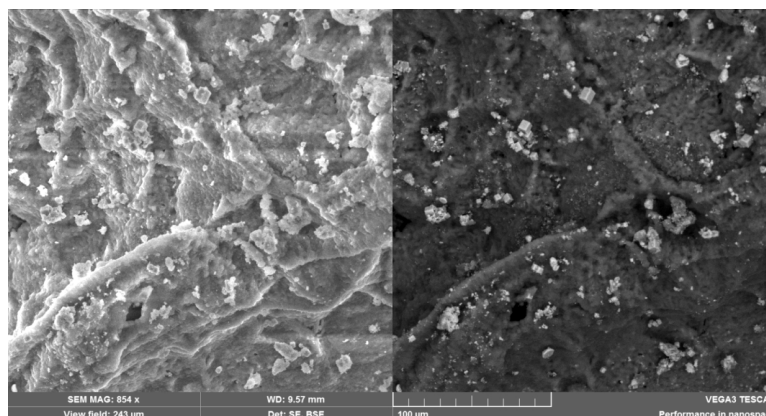


Рис. 3. Микрофотография поверхности образца $\text{Ce}_2(\text{WO}_4)_3$

На микрофотографиях при больших увеличениях (рис. 3) фаза вольфрамата церия идентифицируется в виде аморфных конгломератов.

На рис. 4 приведены микрофотографии поверхности образца конечного продукта, полученные с помощью СЭМ Vega 3 LMN (Tescan). Соотношение концентраций $\text{C}(\text{MeCl}_3):\text{C}(\text{Na}_2\text{WO}_4) = 1:2$ (где Me – La, Sm, Ce), а время выдержки после расплавления составляло 1 час.

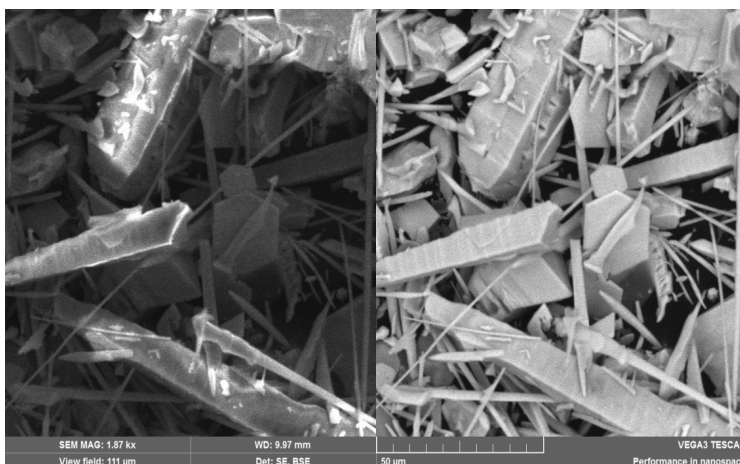


Рис. 4. Микрофотография поверхности образца $\text{La}_2(\text{WO}_4)_3$

Рентгеновский микроанализ исследуемого порошка позволяет определить его качественный и количественный состав (рис. 5).

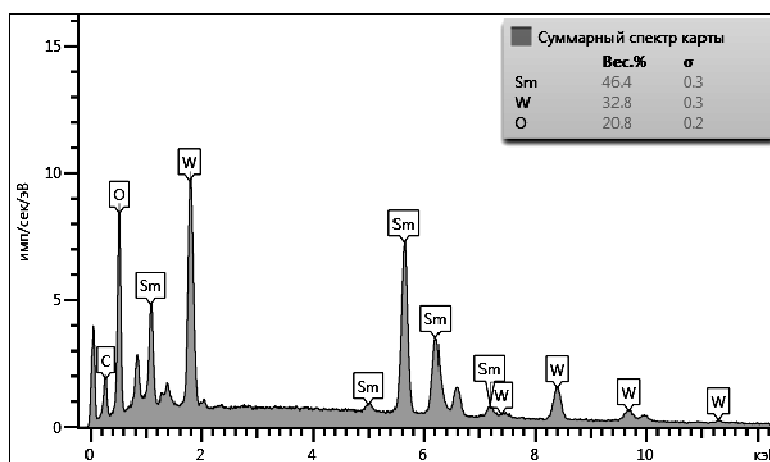


Рис. 5. Спектрограмма поверхности образца вольфрамата самария

Результаты качественного и количественного элементного анализа исследованных участков поверхности приводятся на спектрограммах и таблицах состава (рис. 6).

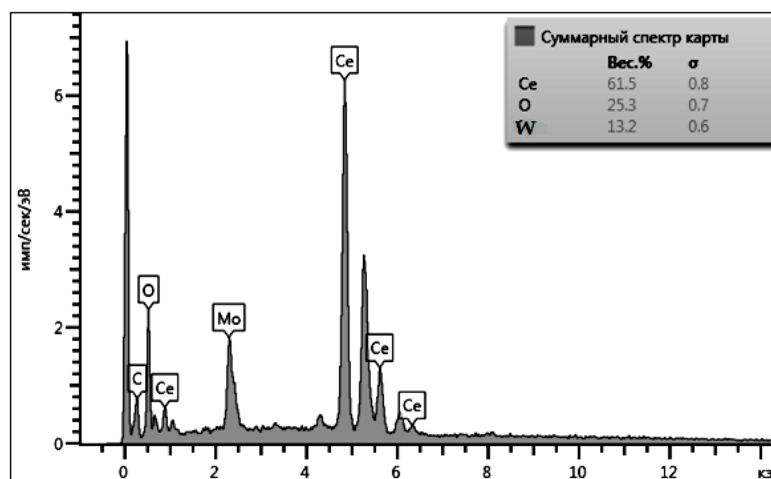


Рис. 6. Спектрограмма и таблица элементного состава поверхности образца, полученные с помощью рентгеновского детектора X-Max

Нами изучена зависимость состава продукта от таких параметров синтеза, как соотношение молярных концентраций компонентов и продолжительность синтеза.

Таблица

Зависимость состава продукта синтеза в системе $\text{NaCl-KCl-Na}_2\text{WO}_4\text{-MeCl}_3$ от молярного соотношения компонентов расплава и времени синтеза

C(CeCl ₃), масс. %	C(Na ₂ WO ₄), масс. %	C(CeCl ₃): C(Na ₂ WO ₄)	Состав продукта электролиза
3,1	2,8	1:1	Ce ₂ WO ₆
3,1	5,5	1:2	Ce ₂ (WO ₄) ₃ Ce ₂ W ₂ O ₉
3,0	10,4	1:4	Ce ₄ W ₃ O ₁₅
C(LaCl ₃), масс. %	C(Na ₂ WO ₄), масс. %	C(LaCl ₃):C(Na ₂ WO ₄)	Состав продукта электролиза
1,6	2,8	1:1	La ₂ (WO ₄) ₃
1,5	5,5	1:2	La ₂ WO ₆ La ₂ W ₂ O ₉
1,4	10,4	1:4	La ₁₀ W ₂ O ₂₁

Выводы

1. Проведён синтез вольфраматов РЗМ (лантана, церия и самария) методом ионного обмена в галогенидно-оксидных расплавах.
2. Изучена зависимость состава продукта синтеза от молярного соотношения компонентов расплава и продолжительности синтеза.
3. Установлен фазовый и элементный состав, а также изучена микроструктура поверхности образца продуктов синтеза $\text{Me}_2(\text{WO}_4)_3$.

Библиография

1. Мохосоев М.В., Алексеев Ф.П., Бутуханов В.Л. Двойные молибдаты и вольфраматы / отв. ред. К.А. Никифоров. Новосибирск: Наука, 1981. 137 с.
2. Мохосоев М.В., Базарова Ж.Г. Сложные оксиды молибдена и вольфрама с элементами I–IV групп / отв. ред. Ф.П. Алексеев. М.: Наука, 1990. 256 с.
3. Трунов В.К., Ефремов В.А. Кристаллохимия и свойства двойных молибдатов и вольфраматов. Ленинград: Наука, 1986. 205 с.

КОНДЕНСАЦИОННЫЕ МОНОМЕРЫ НА ОСНОВЕ ХЛОРАЛЯ

Инаркиева З.И.¹, Султыгова З.Х.¹, Саламов А.Х.¹,
Парчиева М.М.¹, Ялхороева М.А.¹, *Бажева Р.Ч.², Хараев А.М.²

¹*Ингушский государственный университет*

²*Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова*

*r.bazheva@mail.ru

Представлен обзор способов получения конденсационных мономеров на основе хлорала.

Ключевые слова: хлораль, трихлоруксусный альдегид, диарилтрихлорэтаны, дихлорэтиленовая группа.

CONDENSATION MONOMERS BASED ON CHLORAL

Inarkieva Z.I.¹, Sultygova Z.Kh.¹, Salamov A.Kh.¹,
Parchieva M.M.¹, Yalkharoeva M.A.¹, Bazheva R.Ch.², Kharaev A.M.²

¹*Ingush State University*

²*Kabardino-Balkarian State University*

A review of how to obtain chloral-based condensation monomers is presented.

Keywords: chloral, trichloroacetic aldehyde, diaryltrichloroethanes, dichloroethylene group.

В связи с интенсивным развитием химии и технологии высокомолекулярных соединений особенно актуальной становится проблема обеспечения доступной и недорогой сырьевой базой разработок по созданию новых мономеров и, соответственно, полимеров, обладающих перспективными свойствами, такими как высокая термостойкость, огнестойкость, прочность, электропроводность, люминесцентная активность, нелинейная оптическая активность и т.д. [1].

В качестве сырьевой базы для получения таких мономеров значительный интерес представляет хлораль, причем перспективность использования этого соединения в таком качестве обусловлена рядом факторов [2–7]. Первый фактор касается доступности и себестоимости сырья. Можно утверждать, что хлораль вполне удовлетворяет этим условиям, поскольку это многотоннажный продукт [8, 9], объемы производства которого в начале 70-х годов двадцатого века в США, например, составили порядка 50000 т в год. Такие масштабы производства хлорала обусловлены тем, что он является сырьем для получения фармацевтических препаратов, гербицидов и инсектицидов [9], однако основные количества его всегда использовались для производства ДДТ [10] – широко распространенного инсектицида для борьбы с вредителями сельского хозяйства, объемы потребления которого с начала 40-х до середины 70-х гг. составили более 4,5 млн т [11]. Наряду с этим, значительные количества препаратов на основе хлорала были израсходованы в качестве эффективного средства для борьбы с такими болезнями, как чума, тиф, малярия, желтая лихорадка и т.д. [12]. Тем не менее в последние десятилетия установилась тенденция перепроизводства хлорала и его производных, обусловленная потерей странами-производителями важных рынков их сбыта. Причиной этого явилось то, что в результате многочисленных дискуссий относительно токсического влияния хлорала и его производных на человеческий организм, Всемирная организация здравоохранения запретила их использование в любом качестве (инсектицидов, пестицидов), определяющем возможность попадания в человеческий организм и, как следствие, в странах, использующих эти препараты, началась кампания по постепенному переходу на менее токсичные аналоги.

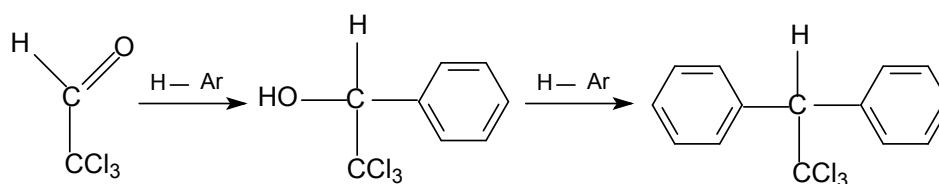
Тем не менее производство хлорала и его производных (главным образом для использования в развивающихся странах) в объемах, превышающих мировые потребности, как уже отмечалось, продолжается [12], и сегодня уже приходится говорить о возникновении очередной экологической проблемы, требующей решения – проблеме утилизации невостребованных запасов хлорала, к которой,

как к обезвреживанию любого химического препарата, необходим специфический подход. В связи с этим использование хлораля в качестве сырьевой базы также имеет важную экологическую составляющую: применение для синтеза мономеров в определенной степени позволяет решить проблему утилизации этого соединения.

В настоящем обзоре отражены наиболее важные достижения в области получения конденсационных мономеров из хлораля, полученные к настоящему времени.

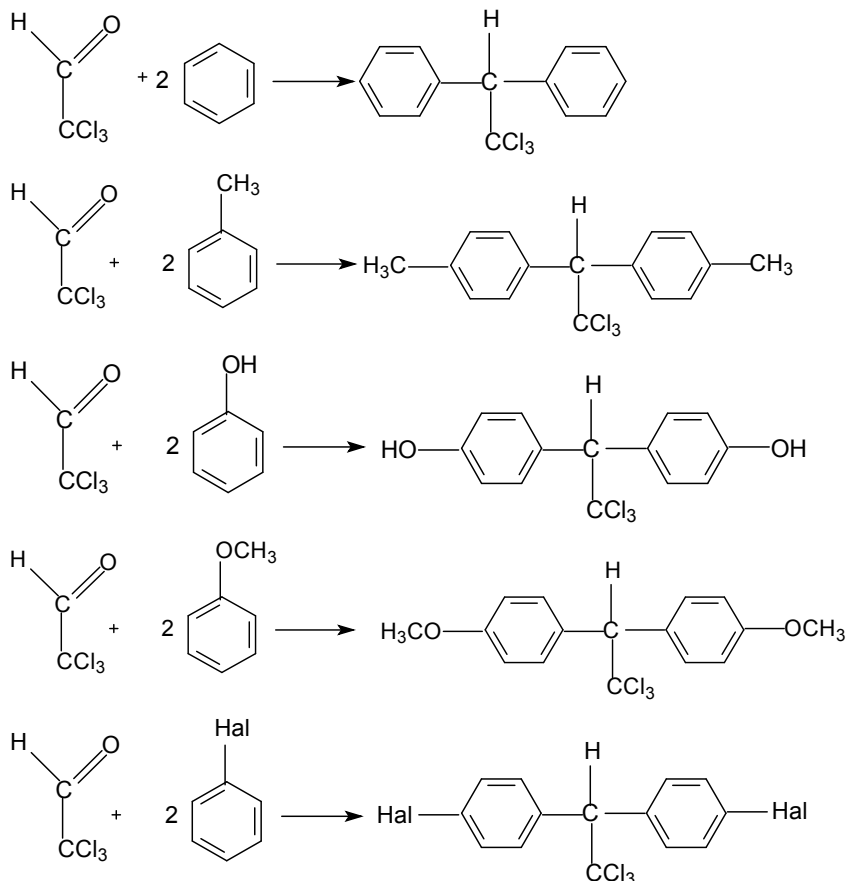
В основе большинства процессов синтеза конденсационных мономеров с использованием хлораля лежат хорошо известные реакции этого соединения с ароматическими углеводородами, алкилароматическими углеводами и ароматическими углеводородами, содержащими различные функциональные группы, продукты которых (диарилтрихлорэтаны) могут быть подвергнуты последующим превращениям по центральным трихлорэтановым группировкам и по ароматическим ядрам [13, 14]. Альдегидная группа хлораля активирована за счет отрицательного индуктивного эффекта трихлорметильной группы, поэтому карбонильный атом углерода является активным электрофильным центром.

Реакции конденсации хлораля с ароматическими углеводородами и их производными приводящие к образованию диарилтрихлорэтановых соединений, осуществляют в присутствии кислотных катализаторов; такие процессы протекают через промежуточную стадию образования карбинолов [15]:

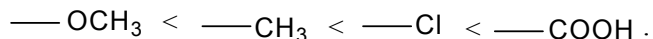


В качестве катализаторов обычно используются концентрированная серная кислота, HCl, HF, P₂O₅, H₃PO₄ и ряд других кислотных агентов [8].

В ряду многочисленных реакций взаимодействия хлораля с ароматическими углеводородами и их производными наибольший интерес с точки зрения синтеза конденсационных мономеров представляют реакции хлораля с бензолом, толуолом, фенолом, анизолом и галогенбензолами – особенно хлорбензолом и фторбензолом. Эти реакции протекают в соответствии с приведенными ниже схемами и приводят к получению 1,1,1- трихлор-2,2-диарилэтанов с высокими выходами:



Замещенные бензолы вступают во взаимодействие с хлоралем с различной легкостью, обусловленной, в первую очередь, электронным влиянием заместителей. Реакционная способность ароматических ядер в процессах взаимодействия с хлоралем уменьшается в зависимости от природы заместителя в ряду:



Превращения полученных 1,1,1-трихлор-2,2-диарилэтанов осуществляются следующими путями:

- 1) превращением центральных 1,1,1-трихлорэтановых групп;
- 2) замещением атомов водорода в ароматических ядрах диарилхлорэтанов и их производных по центральным группам;
- 3) превращением функциональных групп, введенных в ароматические ядра диарилтрихлорэтанов и их производных по центральным группам.

Центральные трихлорэтановые группы могут подвергаться различным превращениям, приводящим к их трансформации в такие группы, как 1,1-дихлорэтиленовая, 1,1-дихлорэтановая, 1-хлорэтановая, этиленовая, карбонильная, метиленовая, карбоксильная, гидроксильная, трихлорэтанольная, 1,1,1,2-тетрахлорэтановая, 1,1,2,2-тетрахлорэтановая, ацетиленовая, α -дикарбонильная и т.д. [15–25].

Таким образом, анализ изложенного выше материала свидетельствует об успехах, достигнутых в области получения конденсационных мономеров на основе хлорала, из которого получена широкая гамма разнообразных мономеров. Некоторые из них представляют значительный интерес с позиции свойств полимеров, которые могут быть получены на их основе, а также с позиции их доступности и потенциальной стоимости.

Библиография

1. Михайлин Ю.А. Термоустойчивые полимеры и полимерные материалы. СПб.: Профессия, 2006. 624 с.
2. Кештов М.Л. Ароматические конденсационные мономеры и полимеры на основе производных хлорала: дисс. ... д-ра хим. наук. М., 2002. 361 с.
3. Кумыков Р.М., Мирзова Ф.Б., Русанов А.Л. Полиафтоиленбензимидазолы на основе ароматических тетраминов – производных хлорала и ДДТ // Современные наукоемкие технологии. 2005. № 3. С. 35–36.
4. Rusanov A.L., Bulycheva E.G., Kazakova G.V., Kopeikin V.V., Kazin V.V., Sibrikov S.G., Keshtov M.L., Mikitaev A.K. Synthesis of polyimides based on 3,3'-diamino-4,4'-bis (dimethylamino) benzophenone // Polymer Science. Series B. 1997. Vol. 39, N 1-2. Pp. 38–40.
5. Сибриков С.Г., Казин В.Н., Копейкин В.В. и др. Строение, анализ и применение производных ДДТ (обзор). Ярославль: Яросл. ун-т, 1986. 23 с. Деп. в ОНИИТЭХИМ. г. Черкассы 23.09.1986, № 1135-хп.
6. Казин В.Н., Сибриков С.Г., Кужин М.Б. Кинетика реакции дегидрохлорирования 1,1,1-трихлор-2,2-дифенилэтана с нитритом натрия в апротонных диполярных растворителях // Башкирский химический журнал. 2013. Т. 20, № 1. С. 58–60.
7. Кештов М.Л., Кештова С.В., Бегретов М.М., Тхакахов Р.Б. Синтез и исследование реакционной способности дифторароматических соединений, содержащих гетероциклические центральные группы // Журнал общей химии. 2003. Т. 73, № 9. – С. 1562–1566.
8. Кумыкова З.З., Кумыков Б.А., Бабгоева А.Г., Бажева Р.Ч., Хараев А.М. ДДТ и его производные. Перспективы использования в качестве мономеров для поликонденсации // Химия и экология – 2015: мат. Междунар. научно-практ. конф. Уфа: УГНТУ, 2015. С. 340–342.
9. Промышленные хлорорганические продукты: справочник / под ред. Л.А. Ошина. М.: Химия, 1978. 656 с.
10. Мельников Н.Н., Набоков В.А., Покровский Е.Л. ДДТ – свойства и применение. М.: Химия, 1997. 206 с.
11. Сибриков С.Г. Синтез и реакционная способность производных 1,1,1-трихлор-2,2-бис(4-хлорфенил)этана: автореф. дис. ... канд. хим. наук. М., 1991. 20 с.

12. Саркисян Г.Б. Простые ароматические полиэферы на основе дифторароматических производных хлораля, содержащих ацетиленовые, α -дикетонные и гетероциклические группы: дисс. ... канд. хим. наук. М., 2001. 140 с.
13. Коршак В.В., Русанов А.Л. Термо- и огнестойкие полимеры на основе хлораля и его производных // Успехи химии. 1989. Т. 58. С. 1006–1031.
14. Русанов А.Л., Хотина И.А., Бегретов М.М. Использование палладий-катализируемого кросс-сочетания в синтезе полимеров, содержащих виниленовые и ацетиленовые группы // Успехи химии. 1997. Т. 66, № 12. С. 1162–1179.
15. Chattaway F.D., Muir R.J.K. The formation of carbinols in the condensation of aldehydes with hydrocarbons // J. Chem. Soc. 1984. P. 701.
16. Казанчева Ф.К., Барокова Е.Б., Бесланеева З.Л., Бажева Р.Ч. Дихлордифенилтрихлорметилметан и его производные в качестве исходных мономеров для синтеза олигомеров и полимеров // Теоретические и прикладные аспекты химической науки, товарной экспертизы и образования: матер. Междунар. научно-практ. конф., посвященной 75-летию со дня рождения В.Н. Николаева. 2013. С. 93–94.
17. Бажева Р.Ч., Бажев А.З., Хараев А.М., Инаркиева З.И. Мономер для получения поликонденсационных полимеров // Патент на изобретение RUS 2621351 31.08.2015.
18. Бажева Р.Ч., Бажев А.З., Хараев А.М., Инаркиева З.И., Барокова Е.Б. Мономер для поликонденсации // Патент на изобретение RUS 2605554 28.07.2015.
19. Бажева Р.Ч., Хараев А.М., Инаркиева З.И., Бесланеева З.Л., Беждугова К.С. Мономер для синтеза поликонденсационных полимеров // Химия: состояние, перспективы развития: матер. междунар. научно-практ. конф. 2017. С. 108–113.
20. Хараев А.М., Бажева Р.Ч., Лукожев Р.В., Инаркиева З.И., Барокова Е.Б. Синтез и свойства полиарилэнэфиркетонов на основе некоторых производных хлораля // Пластические массы. 2014. № 5-6. С. 24–28.
21. Бажева Р.Ч., Хараев А.М., Хараева Р.А., Истепанов М.И. Мономер для поликонденсации // Патент на изобретение RUS 2413713 19.01.2009.
22. Хараев А.М., Бажева Р.Ч., Ольховая Г.Г., Истепанов М.И., Казанчева Ф.К., Хараева Р.А. Мономер для поликонденсации // Патент на изобретение RUS 2401826 25.12.2008.
23. Кештов М.Л., Кештова С.В., Бегретов М.М., Тхакахов Р.Б., Щеголихин А.Н. Новые активированные дифторароматические соединения, содержащие центральные ацетиленовые группы // Журнал общей химии. 2003. Т. 73, № 7. С. 1176–1179.
24. Кештов М.Л., Кештова С.В., Бегретов М.М., Тхакахов Р.Б. Синтез и исследование реакционной способности дифторароматических соединений, содержащих гетероциклические центральные группы // Журнал общей химии. 2003. Т. 73, № 9. С. 1562–1566.
25. Промышленные хлорорганические продукты: справочник / под ред. Л.А. Ошина. М., 1978. С. 159–167.

СИНТЕЗ ПОЛИЭФИРЭФИРКЕТОНОВ И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ СВОЙСТВ

Бородулин А.С.¹, Бештоев Б.З.¹, Калинин А.Н.¹,
Хараев А.М.², Шаов А.Х.², Бажева Р.Ч.²

¹Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана

²Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова

*am_charaev@mail.ru

Используя олигокетоны с различными степенями конденсации ($n = 1, 10, 20$), дихлорангидриды изофталевой и терефталевой кислот и 2,2-ди-(4-гидроксифенил)пропан, были синтезированы полиэфирэфиркетоны (ПЭЭК) методом акцепторно-каталитической поликонденсации. Также исследованы их свойства.

Ключевые слова: полиэфирэфиркетон, олигокетон, конденсация, термические свойства, механические свойства.

SYNTHESIS OF POLYETHERETHER KETONES AND INVESTIGATIONS OF THEIR PROPERTIES

Borodulin A.S.¹, Beshtoev B.Z.¹, Kalinnikov A.N.¹,
Kharaev A.M.², Shaov A.Kh.², Bazheva R.Ch.²

¹Moscow State Technical University named after N.E. Bauman

²Kabardino-Balkarian State University

Block-structured polyetheretherketones on the basis of equimolar quantity of olygoketones with a degree of condensation $n=1, 10, 20$ and 4,4'-dioxydiphenyl-2,2-propan were synthezed by the method of acceptor-catalytic polycondensation.

The structures are established and some properties of the obtained polyetheretherketones are studied.

Keywords: polyetheretherketones, olygoketones, condensation, termal properties, mechanical properties.

Введение

В последнее время в литературе уделяют много внимания синтезу полиэфирэфиркетонов (ПЭЭК) и исследованию их механических и термических свойств. ПЭЭК показывают хорошие эксплуатационные характеристики [1, 2]. Они широко используются как конструкционные материалы и элементы покрытия электрических проводов, которые могут быть эксплуатированы длительное время при температуре 200 °С и выше. Превосходные свойства ПЭЭК способствуют их широкому применению во всех отраслях промышленности [3–5], хотя стоимость ПЭЭК в разы выше, чем обычно используемые конструкционные полимеры.

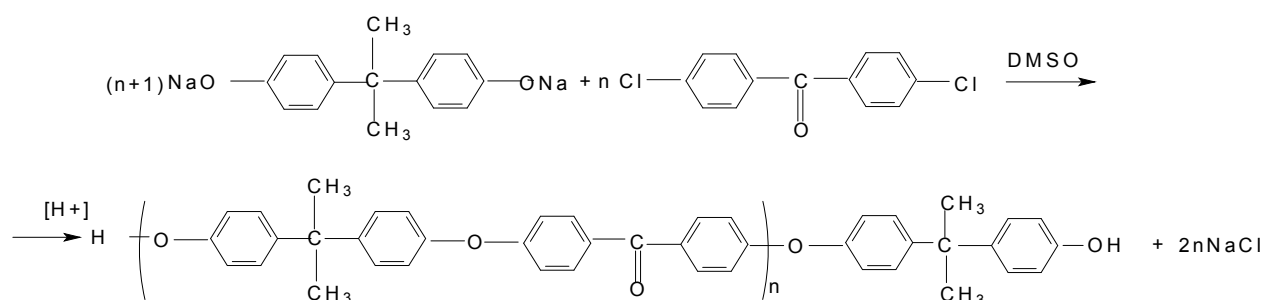
Экспериментальная часть

Изучены свойства блоксополиэфирэфиркетонов, которые были синтезированы взаимодействием олигокетонов на основе бисфенола А, содержащим концевые гидроксильные группы, и эквимлярной смеси дихлорангидридов изофталевой и терефталевой кислот. Использовали химически чистый бисфенол А производства Mitsui Co. Ltd., олигокетоны (ОК) с различными степенями конденсации 1, 10 и 20, были синтезированы взаимодействием соли 4,4'-диоксифенил-2,2-пропана с 4,4'-дихлордифенилкетон в среде безводного диметилсульфоксида (ДМСО) по аналогичной методике, по которой получают олигосульфоны [6].

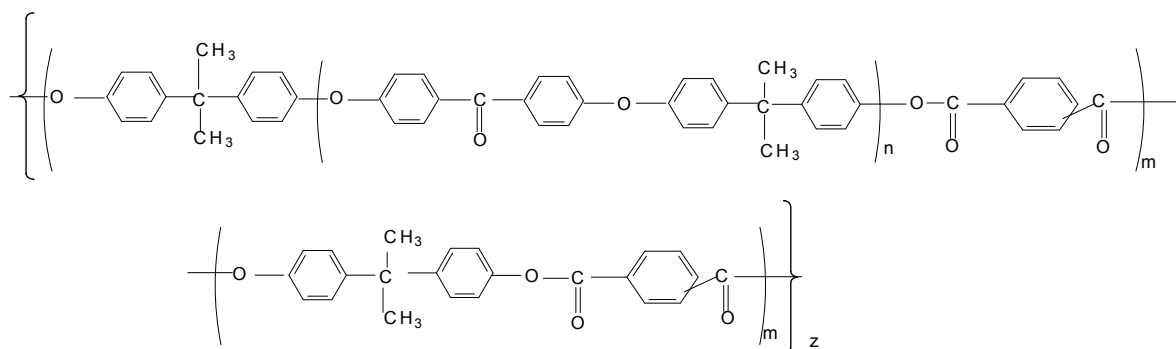
В начале 4,4'-дихлордифенилкетон был получен из 4,4'-дихлордифенилтрихлорметилметан (ДДТ) в две стадии: на первой стадии был синтезирован из ДДТ методом дегидрохлорирования 1,1-дихлор-2,2-ди-(4-хлорфенил)этена; на второй стадии полученный продукт обработали оксидом шес-

тивалентного хрома в ледяной уксусной кислоте, в результате чего был получен 4,4'-дихлордифенилкетон с температурой плавления 146° С. Процесс описали Yanota и др. [7].

Динатриевая соль бисфенола А ввели в реакцию с 4,4'-дихлордифенилкетон в среде растворителя ДМСО.



Полученный продукт имеет светло-желтый цвет. ОК промыты дистиллированной водой до отрицательной реакции на хлорид-ион. Некоторые свойства этих ОК приведены в литературе [6]. ПЭЭК на основе указанных ОК и бисфенола А получены акцепторно-каталитической поликонденсацией при 20 °С в течение 1 часа. В результате получены ПЭЭК, имеющие структуру:



ОК и бисфенол А взяты в эквимольных количествах. Дихлорангидриды изофталевой и терефталевой кислот также использованы в молекулярном соотношении 1:1.

Обсуждение результатов

Получение полимеров заданной химической структуры доказывали методами элементного анализа, ИК-спектроскопией и турбидиметрическим титрованием. Молекулярная масса ПЭЭК находилась в интервале 100000–230000 а.е.м. Наиболее высокие ММ были получены при использовании при поликонденсации ОК со степенью конденсации 1. Повышение степени конденсации ОК приводит к снижению молекулярной массы ПЭЭК. Эти результаты согласуются с литературными данными по ПЭЭК [6].

Результаты ИКС показали полосы поглощения, соответствующие различным связям и группам. Присутствие полос поглощения, соответствующие простой эфирной связи (920–940 см⁻¹), сложноэфирной группе (1000–1300 см⁻¹), изопропилиденовой группе (1350–1360, 1385, 2875, 2970 см⁻¹) и диарилкетонной группе (1600–1675 см⁻¹); к сложноэфирной карбонильной группе были отнесены полосы поглощения 1735 и 1745 см⁻¹. Отсутствие полос поглощения гидроксильных групп (3600 см⁻¹) подтверждает факт полной поликонденсации с образованием сополимеров, а также выражением в структуре полимеров остатков дихлорангидридов изо- и терефталевой кислот.

Результаты турбидиметрического титрования подтвердили структуру полиэфиров. Дифференциальные кривые сополимеров показывают только один максимум, что свидетельствует об образовании статистически смешанных сополимеров. В результате формирования полимеров образуются блоксополимеры, а не смеси гомополимеров.

Также проведен элементный анализ синтезированных полиэфиров. Результаты, полученные при этом, расходятся с теоретически рассчитанными только на 0,15 %. Для ПЭЭК характерны высокие показатели приведенной вязкости (табл. 1). С увеличением степени конденсации ОК вязкость полимеров на их основе снижалась.

Некоторые свойства полиэфирэфиркетонов

ПЭЭК на основе	Выход, %	$\eta_{\text{пр}}$, м ³ /кг	σ_r , МПа	ε , %	T_c , °C	$T_{\text{тек}}$, °C	Температура потери массы, °C		
							$T_{2\%}$	$T_{10\%}$	$T_{50\%}$
ОК-1Д	98,9	0,31	64,7	20,0	175	270	392	483	576
ОК-10Д	98,6	0,24	69,5	17,3	180	280	404	489	583
ОК-20Д	98,1	0,15	79,8	12,3	185	310	415	515	609

Все результаты ИКС, турбидиметрического анализа, количественного элементного анализа и данные по определению приведенной вязкости подтверждают факт получения ПЭЭК предполагаемой структуры.

На коагулирование макромолекул ПЭЭК на основе коротких ОК затрачивается больший объем осадителя (рис. 1), что свидетельствует о существовании взаимосвязи этого эффекта с плотностью упаковки, и коагуляция проходит быстрее тогда, когда требуется меньший объем осадителя.

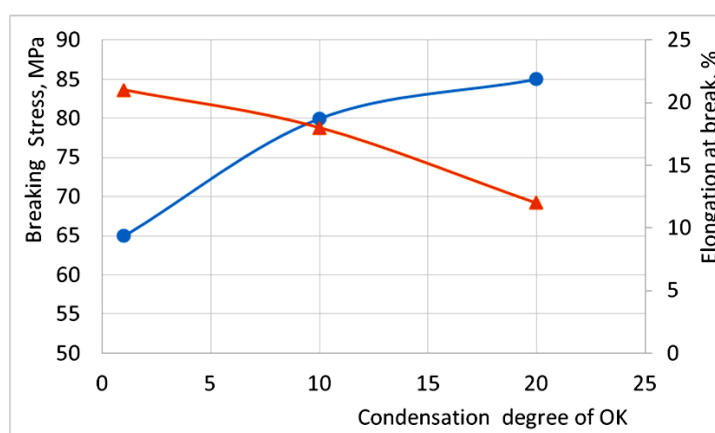


Рис. 1. Зависимость разрывной прочности (●) и относительного удлинения (▲) ПЭЭК от степени конденсации олигокетонов

ПЭЭК показали высокую разрывную прочность в сочетании с высоким удлинением. На рис. 1 показана зависимость разрывной прочности и относительного удлинения ПЭЭК от степени конденсации олигокетонов. Такое изменение значений прочности на разрыв говорит о том, что плотность упаковки макромолекул существенно различается у этих полиэфиров.

Термомеханические испытания показали, что синтезированные ПЭЭК характеризуются высокими температурами стеклования (T_c) и текучести ($T_{\text{тек}}$) (рис. 2). Этот факт может быть связан с присутствием в макроцепи гибких простых эфирных связей. С другой стороны, ход зависимости T_c и $T_{\text{тек}}$ от степени конденсации олигокетонов подтверждает насыщение макроцепи простыми эфирными связями, сопровождающими изменения плотности упаковки.

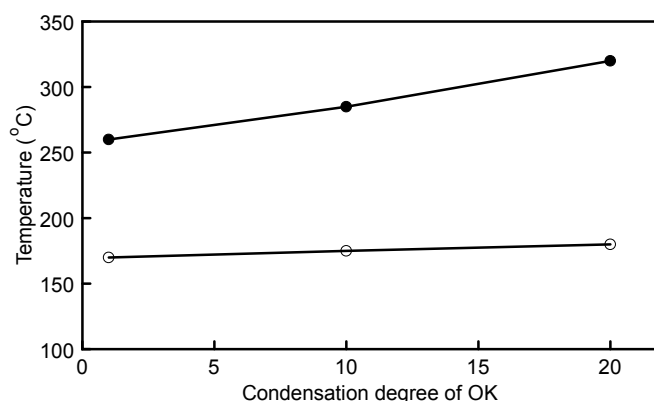


Рис. 2. Зависимость температуры стеклования (●) и текучести (○) ПЭЭК от степени конденсации исходных олигокетонов

Полученные данные ТГА показаны в табл. 1.

ПЭЭК обладают высокой термостойкостью. Так, потеря 2 %-й массы у полимеров наблюдается при температуре 400 °С и выше. Полученные результаты также показывают, что с увеличением степени конденсации олигокетонов повышается термостойкость ПЭЭК. Вероятно, это объясняется повышением в макроцепи количества простых эфирных группировок, а значит, и увеличением плотности упаковки макромолекул блоксополиэфиров.

Результаты диэлектрических исследований по определению тангенса угла диэлектрических потерь и диэлектрической проницаемости синтезированных полимеров приведены в табл. 2. Для стекловидного состояния полимеров значения ϵ' варьируются в пределах 3,65–3,82, а $\tan \delta$ – в пределах $(0,15\text{--}0,45) \times 10^{-2}$. Результаты свидетельствуют о том, что в структурах полученных ПЭЭК не содержатся сильнополярные группировки и остатки вещества, что и объясняет ровные значения диэлектрических характеристик. Как известно [8], более низким значениям диэлектрических характеристик соответствуют более плотноупакованные структуры полимеров. Об этом свидетельствуют данные, приведенные в табл. 2.

Таблица 2

Зависимость диэлектрических характеристик ПЭЭК от температуры

ПЭЭК на основе	T, °C	ϵ'	$\tan \delta \cdot 10^2$
ОК-1Д	20	3,80	0,15
	100	3,81	0,15
	200	4,03	0,09
	300	4,85	3,30
ОК-10Д	20	3,65	0,25
	100	3,65	0,26
	200	3,93	0,24
	300	4,80	4,00
ОК-20Д	20	3,70	0,45
	100	3,82	0,42
	200	4,05	0,36
	300	4,10	4,11

Рентгеноструктурный анализ полимеров показал аморфную структуру сополимеров.

Заключение

Акцепторно-каталитической поликонденсацией на основе олигокетонов с различными степенями конденсации, бисфенола А и дихлорангидридов изо- и терефталевой кислот получены ПЭЭК. Исследованы их механические свойства. Факт строгой корреляции изменения степени конденсации олигокетонов с изменением значений прочности и термических характеристик ПЭЭК подтверждает достоверность полученных экспериментальных данных.

Результаты настоящей работы согласуются с литературными данными [5], которые описывали свойства ПЭЭК на основе бисфенола А и 4,4'-дихлордифенилкетона, а также ПЭК на основе олигокетонфенолфталеина [6] с различными степенями конденсации и дихлорангидридов изо- и терефталевой кислот, которые фиксировали зависимость механических и термических характеристик полимеров от степени конденсации олигомеров.

Библиография

1. Шаов А.Х., Хараев А.М., Микитаев А.К., Карданов А.З. Ароматические полиэфиркетоны и полиэфирэфиркетоны // Пластические массы. 1990. № 11. С. 14–18.
2. Шаов А.Х., Хараев А.М., Микитаев А.К. Основные способы получения 4,4'-дигалогенбензофенонов-мономеров для синтеза полиэфиркетона // Пластические массы. 1990. № 12. С. 35–38.
3. Golemme G., Drioli A., Lufan F. // Высокомолек. соед. 1994. № 36. С. 1946–1949.
4. Микитаев А.К., Хараев А.М., Коршак В.В. Синтез и некоторые свойства блок-сополисульфонарилатов // Высокомолек. соед. 1984. А. Т. 26, № 1. С. 75–78.
5. Ozden S., Charaev A.M., Shaov A.H., Shustov G.B. // J. Appl. Polym. Sci. 68. 1013. (1998).
6. Ozden S., Charaev A.M., Shaov A.H. // J. Mater. Sci. 34. 2741 (1999).
7. Yanota H., Alov E.M., Moskvichev Y.A., Mironov G.S., Org J. // Himia. 21, 365 (1985) (in Russian).
8. Young R.J., Powell P.A. Introduction to Polymers. 2-nd ed. London: Chapman and Hall, 1997. P. 202.

**ГЕТЕРОГЕННОЕ РАВНОВЕСИЕ И СВОЙСТВА НАСЫЩЕННЫХ РАСТВОРОВ
В СИСТЕМЕ $\text{Na}_2\text{MoO}_4\text{--Na}_2\text{CO}_3\text{--H}_2\text{O}$ ПРИ 27 °С**

**Кяров А.А., Хочуев И.Ю., Хасанов В.В.,
Мирзоев Р.С., Камбачокова Л.В., *Гуминюк О.И.**

Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова

*olia9719@gmail.com

Приведены результаты, полученные при изучении растворимости и физико-химических свойств насыщенных растворов в системе молибдат натрия–карбонат натрия–вода при 27 °С. Показано, что данная система простого эвтонического типа, в которой не происходит образования новых химических соединений и твердых растворов. Выявлены области кристаллизации твердых фаз: $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Изученные физико-химические свойства насыщенных растворов находятся в полной корреляции с изменением растворимости.

Ключевые слова: автоклавно-содовое выщелачивание, изотерма растворимости, эвтонический раствор, аддитивность.

**HETEROGENEOUS EQUILIBRIUM AND PROPERTIES
OF SATURATED SOLUTIONS IN THE SYSTEM $\text{Na}_2\text{MoO}_4\text{--Na}_2\text{CO}_3\text{--H}_2\text{O}$ at 27 °C**

**Kyarov A.A., Khochuev I.Yu., Khasanov V.V.,
Mirzoev R.C., Kambachokova L.V., Guminyuk O.I.**

Kabardino-Balkarian State University

The results of the study of solubility and physico-chemical properties of saturated solutions in system sodium molybdate–sodium carbonate–water at 27 °C were obtained. It is shown that this system is of a simple eutonic type in which no new chemical compounds and solid solutions. Areas of crystallization of solid phases were identified: $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. The studied physicochemical properties of saturated solutions are in complete correlation with the change in solubility.

Keywords: autoclave-soda leaching, solubility isotherm, eutonic solution, additive.

Автоклавно-содовое выщелачивание вольфрамо-молибденового сырья требует 2-4-кратного избытка соды. Последующая переработка автоклавного раствора без предварительного выделения этого избытка соды связана не только с безвозвратной потерей последней, но и вызывает необходимость затраты большого количества минеральных кислот на ее нейтрализацию, что влечет за собой увеличение вредных сбросов производства.

Одним из путей уменьшения указанных реагентов является регенерация соды из автоклавных растворов [1, 2]. В этих растворах кроме избыточной соды содержится молибдат натрия и целый ряд других солей натрия как примеси. Поэтому для установления оптимальных условий извлечения избыточной соды из автоклавных растворов необходимо иметь достаточно полное представление о фазовых равновесиях в довольно сложной водно-солевой системе, включающей указанные солевые компоненты. В частности, представляет определенный интерес влияние поведения молибдата натрия в процессе регенерации соды из автоклавных растворов путем дробной кристаллизации декагидрата карбоната натрия.

В работе приводятся результаты, полученные при изучении растворимости и физико-химических свойств насыщенных растворов в системе $\text{Na}_2\text{MoO}_4\text{--Na}_2\text{CO}_3\text{--H}_2\text{O}$ при 27 °С.

Для исследования растворимости в данной системе использованы дважды перекристаллизованный молибдат натрия марки «чда», содержащий 98,86 % Na_2MoO_4 , перекристаллизованный карбонат натрия марки «хч», содержащий 99,92 % Na_2CO_3 , и дважды дистиллированная вода.

Химический анализ жидкой фазы и «остатка» на MoO_4^{2-} проводился объемным редуктометрическим методом [3], а на CO_3^{2-} – титриметрическим методом – титрованием 0,1н раствором серной кислоты до образования кислой соли с инструментальной фиксацией конечной точки титрования БАТ-12 ЛМ [4]. В каждой пробе жидкой фазы или «остатка» определялся сухой остаток, и по разнице между ним и суммой масс CO_3^{2-} и MoO_4^{2-} вычислялось содержание Na^+ . Состав твердых фаз определяли графическим методом Схрейнемакера.

Результаты, полученные нами при исследовании растворимости в системе $\text{Na}_2\text{MoO}_4\text{--Na}_2\text{CO}_3\text{--H}_2\text{O}$ при 27 °С, представлены в таблице и на рис. 1.

Таблица

Растворимость в системе $\text{Na}_2\text{MoO}_4\text{--Na}_2\text{CO}_3\text{--H}_2\text{O}$ при 27 °С

Номер точки	Жидкая фаза, масс. %		Состав «остатка», масс. %		Твердая фаза
	Na_2CO_3	Na_2MoO_4	Na_2CO_3	Na_2MoO_4	
1	24,51	–	35,69	–	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
2	22,47	5,10	35,11	0,51	то же
3	20,61	10,18	34,40	1,60	то же
4	19,00	15,20	35,43	1,43	то же
5	17,62	20,21	33,80	3,36	то же
6	17,14	21,99	28,55	16,44	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
7	17,12	22,00	24,42	25,60	то же
8	17,11	22,05	15,65	47,05	то же
9	15,79	23,39	1,65	78,68	$\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
10	11,62	27,70	0,98	80,35	то же
11	7,90	31,59	0,56	82,52	то же
12	5,89	33,68	0,42	81,75	то же
13	4,03	35,58	0,40	80,80	то же
14	1,98	37,61	0,25	82,32	то же
15	–	39,73	–	93,58	то же

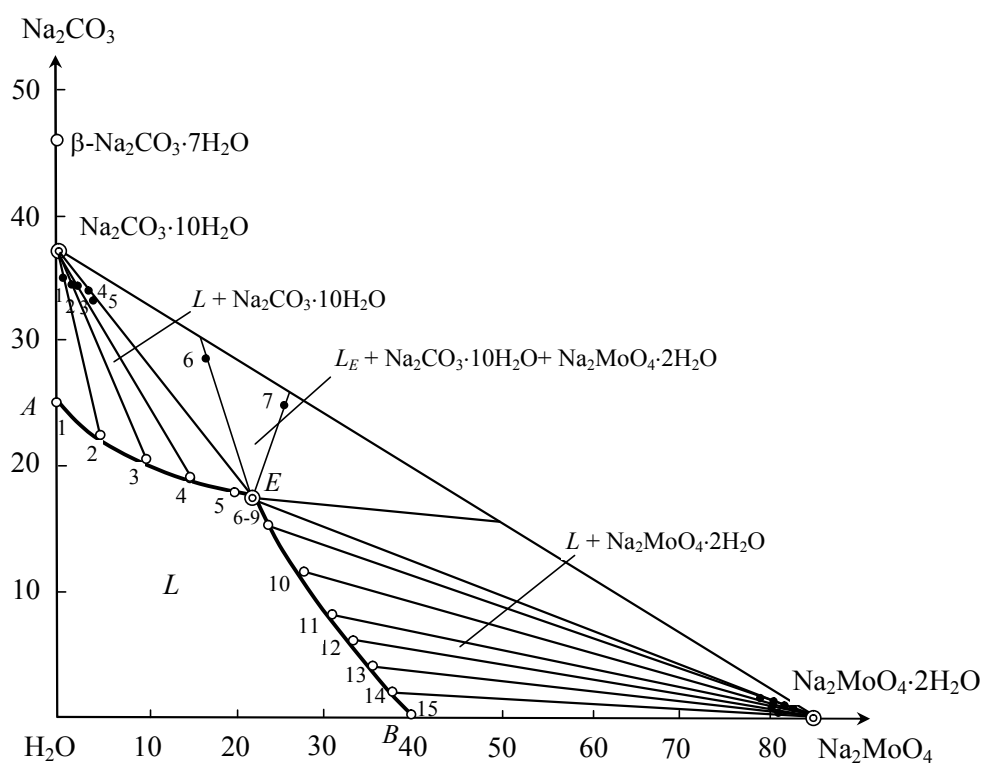


Рис. 1. Изотерма (27 °С) растворимости в системе $\text{Na}_2\text{MoO}_4\text{--Na}_2\text{CO}_3\text{--H}_2\text{O}$

Как и ранее изученные системы [5–8], данная система простого эвтонического типа, в которой не происходит образования новых химических соединений и твердых растворов. Твердыми фазами системы являются декагидрат карбоната натрия ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) и дигидрат молибдата натрия ($\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). На рис. 1 представлена функционирующая часть (водный угол) диаграммы растворимости при 27 °С, где хорошо видно, что изотерма растворимости делится эвтонической точкой Е на две ветви: ветвь (*AE*) растворимости $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ и ветвь (*EB*) растворимости $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Нами впервые определена растворимость указанных солей при 27 °С: 24,51 масс. % Na_2CO_3 и 39,73 масс. % Na_2MoO_4 . Эвтонический раствор отвечает составу: 17,12 масс. % Na_2CO_3 и 22,02 масс. % Na_2MoO_4 .

Ветви изотермы растворимости в системе хорошо описываются алгебраическими уравнениями:

$$y = 24,51 - 0,4231 \cdot x + 0,003967 \cdot x^2 \text{ (кривая растворимости } \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O})$$

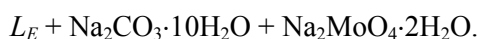
$$x = 39,73 - 1,03563 \cdot y \text{ (кривая растворимости } \text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}),$$

где x – масс. % Na_2MoO_4 ,

y – масс. % Na_2CO_3 .

Ветвь растворимости $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ представляет собой слабо отрицательную гиперболу, мало отклоняющуюся от прямой линии, а ветвь растворимости $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – прямая линия.

Две изотермы растворимости (*AE* и *EB*) и конноды, соединяющие эвтоническую точку (*E*) с фигуративными точками указанных твердых фаз, делят рассматриваемую действующую часть диаграммы растворимости в системе на четыре поля: однофазное поле ($\text{H}_2\text{O}-A-E-B$) ненасыщенных растворов (*L*), двухфазное поле ($A-E-\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) кристаллизации $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, где в равновесии с твердой фазой – $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ находятся насыщенные растворы (*L*), двухфазное поле ($E-B-\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) кристаллизации, где растворы, насыщенные молибдатом натрия, находятся в равновесии с кристаллами $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, и трехфазное поле ($E-\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), где эвтонический раствор, насыщенный карбонатом и молибдатом натрия, находится в равновесии с твердыми фазами $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, т.е. отвечает невариантному равновесию трёх фаз:



Остальная не использованная нами часть диаграммы триангулируется на четыре трехфазных поля: $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}-\beta-\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; $\beta-\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{CO}_3-\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; $\text{Na}_2\text{CO}_3-\text{Na}_2\text{MoO}_4-\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Экспериментально определены плотность (ρ_3), показатель преломления (n_{D_3}), динамическая вязкость (η_3) и удельная электропроводность (κ) насыщенных растворов системы. На основе полученных при этом результатов и данных по растворимости в указанной системе [1] рассчитаны изотермы мольного объема (V_3), кажущегося мольного объема суммы солей, солевой массы в растворе ($V_{\Sigma\text{ic}}$), кинематической вязкости (ν_3), эквивалентной (λ), приведенной ($\lambda\eta$) электропроводности, а также ионной силы (I) растворов. Также нами рассчитаны аддитивные величины свойств по общепринятому правилу смешения [6–8].

Результаты экспериментального определения и рассчитанных величин указанных свойств насыщенных растворов системы представлены на рис. 2 и 3.

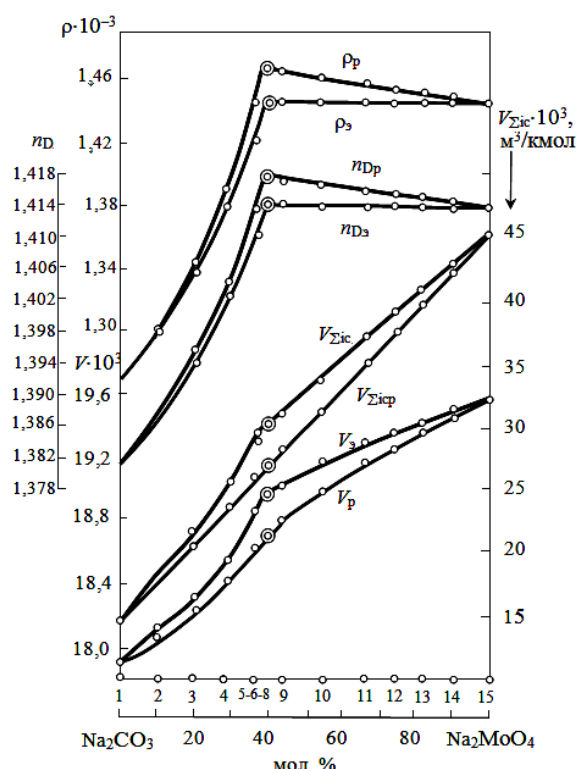


Рис. 2. Изотермы (27 °С) плотности (ρ) и показателя преломления (n_D) мольного объема (V) и кажущегося мольного объема суммы солей ($V_{\Sigma ic}$) насыщенных растворов в системе $\text{Na}_2\text{MoO}_4\text{--Na}_2\text{CO}_3\text{--H}_2\text{O}$

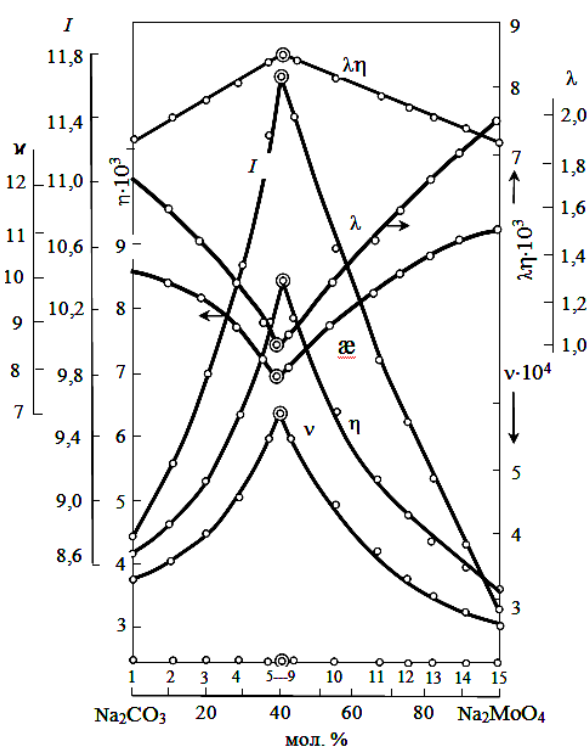


Рис. 3. Изотермы (27°С) динамической (η) и кинематической (ν) вязкости, ионной силы (I), удельной (æ), эквивалентной (λ) и приведенной ($\lambda\eta$) электропроводности насыщенных растворов в системе $\text{Na}_2\text{MoO}_4\text{--Na}_2\text{CO}_3\text{--H}_2\text{O}$

Эти данные показывают, что все изученные физико-химические свойства насыщенных растворов изменяются в строгом соответствии с изменением характера взаимодействия компонентов в системе, установленной методом растворимости.

Изотермы всех изученных свойств, как и изотерма растворимости (рис. 1), делятся на две ветви, соответствующие областям кристаллизации двух твердых фаз: $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Наиболее существенное различие характера изменения величин свойств по этим двум ветвям отмечается на изотермах плотности и показателя преломления, которые хорошо воспроизводят характер изменения растворимости в системе.

В соответствии с изменениями суммарной растворимости в системе величины этих свойств увеличиваются резко от их значений для исходного насыщенного раствора карбоната натрия до эвтоникки, после чего остаются постоянными до исходного насыщенного раствора молибдата натрия.

В отличие от этих свойств мольный объем растворов и кажущийся мольный объем суммы солей в растворе увеличиваются непрерывно в области кристаллизации $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ с резким отклонением от прямолинейности в эвтонике. Из всех изученных свойств наиболее чувствительным и резко изменяющимся является вязкость (динамическая и кинематическая). Вязкость эвтонического раствора (8,48 Па·с) приблизительно в 2,2 раза выше, чем у исходных бинарных растворов Na_2CO_3 и Na_2MoO_4 (4,11 и 3,62 Па·с соответственно). Аналогично, но значительно менее резко, изменяется также ионная сила растворов (от 8,37–8,77 до 11,64). Удельная и эквивалентная электропроводность насыщенных растворов в системе, как показывает рис. 3, изменяются совершенно противоположно характеру изменения вязкости и ионной силы растворов, тогда как приведенная (исправленная на вязкость) электропроводность ($\lambda\eta$) по характеру ее изменения ближе к ионной силе растворов. Это указывает на явно доминирующее влияние вязкости на характер изменения электропроводности.

Результаты исследования указанных свойств растворов позволяют сделать некоторые обобщающие выводы относительно характера взаимодействия компонентов и структурных изменений в растворах системы. Для этой цели нами определены отклонения величин этих свойств от аддитивности так, как показано в работе [6].

Результаты, полученные нами при исследовании свойств насыщенных растворов данной тройной системы, показывают, что все изученные свойства растворов системы отклоняются от аддитивности. Максимальное отклонение величин этих свойств от аддитивности достигается в эвтонике и составляет (в отн. %): для плотности $-1,365$, показателя преломления $-0,22$, мольного объема $+1,366$, кажущегося мольного объема суммы солей $+1,318$, динамической вязкости $-7,87$, кинематической вязкости $-7,65$, удельной электропроводности только $-1,725$ %, что близко к величине отклонения объемных свойств от аддитивности.

Таким образом, все изученные свойства насыщенных растворов относительно слабо отклоняются от аддитивности, что указывает на слабое взаимодействие солевых компонентов в насыщенных растворах, которые сводятся лишь к некоторому ослаблению прочности связи молекул воды с ионами и молекулами карбоната и, возможно, к разрыхлению структуры водного раствора карбоната натрия при добавлении все возрастающего количества молибдата натрия.

Библиография

1. Масленицкий Н.Н., Доливо-Добровольский В.А., Доброхотов Г.Н. и др. Автоклавные процессы в цветной металлургии. М.: Металлургия, 1969. С. 87–95.
2. Зеликман А.Н., Никитин Л.С. Вольфрам. М.: Металлургия, 1979. С. 44–46.
3. Гиллебранд В.Ф., Лендель Г.Э., Брайт Г.А., Гофман Д.И. Практическое руководство по неорганическому анализу. М.: Химия, 1966. С. 351–356.
4. Кольтгоф И.М., Сенгер В.А. Объемный анализ. М.: Госхимиздат, 1962. С. 166.
5. Кяров А.А., Жилова С.Б., Эльмесова Р.М. Исследование гетерогенных равновесий и свойств насыщенных растворов в системе молибдат натрия–карбонат натрия–вода при $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ // Химия и технология молибдена и вольфрама. № 7. Нальчик, 1984. С. 34–46.
6. Каров З.Г., Кяров А.А., Лепешков И.Н., Эльмесова Р.М. Гетерогенное равновесие и свойства насыщенных растворов в системе $\text{Na}_2\text{MoO}_4\text{--Na}_2\text{CO}_3\text{--H}_2\text{O}$ при $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ // Журнал неорганической химии. 1987. Т. 32. Вып. 2. С. 467–472.
7. Каров З.Г., Кяров А.А., Урусова Р.Х., Афаунова Р.З. Изотерма ($30\text{ }^{\circ}\text{C}$) растворимости и некоторые свойства насыщенных растворов в системе $\text{Na}_2\text{MoO}_4\text{--Na}_2\text{CO}_3\text{--H}_2\text{O}$ // Журнал неорганической химии. 1988. Т. 33. Вып. 11. С. 2923–2929.
8. Кяров А.А., Жилова С.Б., Эльмесова Р.М. Гетерогенное равновесие и свойства насыщенных растворов в системе $\text{Na}_2\text{MoO}_4\text{--Na}_2\text{CO}_3\text{--H}_2\text{O}$ при $36\text{ }^{\circ}\text{C}$ // Аспирант и соискатель. 2003. № 13 (16). С. 158.

ИССЛЕДОВАНИЕ ХАРАКТЕРА ВЛИЯНИЯ АРОМАТИЧЕСКОГО ОЛИГОКЕТОНА НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОЛИЭТИЛЕНА ВЫСОКОЙ ПЛОТНОСТИ

Шаов А.Х., Наужокова З.Х., *Гуминюк О.И., Камбачокова Л.В.

Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова

*olia9719@gmail.com

Проведены исследования по изучению характера влияния диановых олигомеров на физико-механические свойства полиэтилена высокой плотности. Выявлена оптимальная концентрация олигокетонов в полиэтилене высокой плотности для стабилизации основных физико-механических свойств при его многократной термической переработке.

Ключевые слова: полиэтилен высокой плотности, физико-механические свойства, ароматические олигокетоны на основе дифенилолпропана.

RESEARCH OF CHARACTER OF INFLUENCE DEAN AROMATIC OLIGOKETONE ON PHYSICAL AND CHEMICAL CHARACTERISTICS OF POLYETHYLENE OF HIGH DENSITY

Shaov A.Kh., Naujokova Z.Kh., Guminyuk O.I., Kambachokova L.V.

Kabardino-Balkarian State University

Researches on studying character of influence olygomers from dyanes on physic mechanical properties of polyethylene of high density are carried out. Optimum concentration olygoketones in polythene of high density for stabilization of the basic physic mechanical properties is revealed at his repeated thermal processing.

Keywords: polyethylene of high density, physic mechanical properties, aromatic olygoketones on a basis diphenylolpropane.

Одним из термопластов, нашедших широкое использование в различных отраслях промышленности и сельского хозяйства, является полиэтилен. Основной эксплуатационной характеристикой полимерных материалов считают ударную вязкость, в связи с чем составы на основе полиэтилена высокой плотности исследованы по методике ударных испытаний по Шарпи. Олигокетоны, использованные в качестве функциональных добавок к полиэтилену высокой плотности, являются сравнительно новыми самостоятельными веществами, разработанными химиками-органиками Института химии и биологии. Они были использованы в качестве бисфенолов для получения блоксополиэфиркетонов. Большая стоимость ароматических полиэфиркетонов подсказала возможность использования олигокетонов в качестве стабилизаторов полиэтилена в процессе его многократной термообработки (табл. 1).

Таблица 1

Зависимость физико-механических свойств композиций на основе
ПЭВП и диановых олигомеров от степени экструдирования (n)

№ п/п	Композиция	n	A _p кДж/м ²	E ГПа	ε _p %	ε _b %	σ _p МПа	σ _b МПа
1	ПЭВП	1	11,0	1,06	5,7	4,8	21,1	27,9
2	ПЭВП	3	11,2	0,90	6,7	4,3	23,7	27,1
3	ПЭВП	5	17,4	0,94	10,4	4,5	12,0	27,9
4	ПЭВП+0,1 % ОК-1Д	1	14,9	1,05	8,7	4,4	21,3	27,1
5	ПЭВП+0,1 % ОК-1Д	3	16,5	0,96	8,7	4,6	18,3	29,5
6	ПЭВП+0,1 % ОК-1Д	5	12,7	1,06	6,3	4,7	25,0	29,5
7	ПЭВП+0,1 % ОК-10Д	1	15,7	0,99	6,9	4,6	22,6	29,5
8	ПЭВП+0,1 % ОК-10Д	3	15,1	0,99	8,5	4,7	16,7	28,7
9	ПЭВП+0,1 % ОК-10Д	5	12,8	1,06	5,2	4,4	24,5	28,7
10	ПЭВП+0,1 % ОК-20Д	1	16,9	0,97	7,4	4,6	20,6	29,7
11	ПЭВП+0,1 % ОК-20Д	3	18,5	1,06	8,4	4,7	18,9	29,7
12	ПЭВП+0,1 % ОК-20Д	5	16,0	0,94	7,7	5,2	19,1	28,9

Для олигомеров были использованы их 0,1 %-ные количества, как и для промышленного стабилизатора полиолефинов Ирганокса-1010. Характер влияния на физико-механические свойства полиэтилена высокой плотности олигокетонов на основе дифенилолпропана можно увидеть в табл. 1. Обнаружено, что в основном все олигомеры, независимо от строения, несколько повышают степень кристалличности полиэтилена высокой плотности (табл. 2).

Таблица 2

Изменение плотности и степени кристалличности композиций ПЭВП с диановыми олигомерами в зависимости от кратности экструдирования (n)

№ п/п	Композиция	n	d г/см ³	α _m
1	ПЭВП	1	0,951	0,701
2	ПЭВП	3	0,954	0,720
3	ПЭВП	5	0,951	0,701
4	ПЭВП + 0,1 % ОК-1Д	1	0,956	0,733
5	ПЭВП + 0,1 % ОК-1Д	3	0,955	0,727
6	ПЭВП + 0,1 % ОК-1Д	5	0,956	0,733
7	ПЭВП + 0,1 % ОК-10Д	1	0,949	0,688
8	ПЭВП + 0,1 % ОК-10Д	3	0,961	0,765
9	ПЭВП + 0,1 % ОК-10Д	5	0,959	0,752
10	ПЭВП + 0,1 % ОК-20Д	1	0,961	0,765
11	ПЭВП + 0,1 % ОК-20Д	3	0,954	0,720
12	ПЭВП + 0,1 % ОК-20Д	5	0,955	0,727

Метод инфракрасной спектроскопии считают одним из немногочисленных комплексных методов, позволяющих установить качественные и количественные изменения в процессах «деструкция–стабилизация» и модификации.

Для полиолефинов кинетику термического окисления исследуют по накоплению кислородсодержащих групп, таких как гидроксильная, карбонильная, гидропероксидная, альдегидная и др., которые образуются в результате деструктивных процессов в полимерах.

В большинстве практических случаев интенсивность поглощения гидропероксидных групп незначительна для количественных измерений, поэтому желательно использование полосы поглощения на ИКС в области 1700–1750 см⁻¹, соответствующей валентным колебаниям карбонильной группы.

В повседневной практической работе в качестве критерия оценки степени окисления полимера берут оптическую плотность карбонильного поглощения в области 1720 см⁻¹.

Сущность количественного определения карбонильных групп в полиэтилене высокой плотности методом ИКС заключается в измерении интенсивности инфракрасной энергии, поглощенной валентными колебаниями карбонильных групп. Различие спектров окисленного и неокисленного образцов полиэтилена заметно по появлению в ИК-спектрах окисленных образцов полосы поглощения карбонильных групп. Для испытаний готовят пленочные образцы толщиной не более 0,3–0,5 мм.

При переработке полиэтилена в нем могут появляться кратные связи, которые являются признаками деструктивных процессов. Метод ИКС позволяет обнаружить и количественно оценить три типа групп с ненасыщенностью: 1) винилиденные $RR^1C=CH_2$ в области 888 см⁻¹; 2) винильные $RCH=CH_2$ в области 909 см⁻¹; 3) трансвиниленовые $RCH=CHR^1$ в области 965 см⁻¹.

Винилиденные группировки образуются при β-расщеплении третичных радикалов, например, $RCH_2C^*(CH_2R^{II})CH_2R \rightarrow RCH_2C(=CH_2)CH_2R^I + \cdot R^{II}$. Винильные группы могут образовываться при распаде вторичных радикалов: $RCH_2C^*HCH_2R \rightarrow RCH_2CH=CH_2 + \cdot R^I$. Вторичные радикалы также могут быть источниками трансвиниленовых групп согласно общей схеме: $RCHC^*H=CHR^1 + \cdot R^{II}$. Для количественного определения названных групп с кратной связью используют т.н. метод базовых линий.

Еще одним методом количественной оценки деструктивных процессов в полиэтилене может служить число метильных групп на 100 атомов углерода ($-CH_3/100C$), определяемое также с помощью метода базовых линий в максимумах полос поглощения в области 1369 и 1378 см⁻¹ на ИКС пленочных образцов.

Содержание метильных групп может служить характеристикой молекулярной массы полиэтилена: чем больше таких групп, тем меньше молекулярная масса, т.е. при деструктивных процессах образуются низкомолекулярные фракции, причем метильные группы могут быть не только концевыми, но и боковыми ответвлениями.

Полученные экспериментальные результаты на примере дозировки олигомерных кетонов в 0,1 % приведены в табл. 3.

Таблица 3

Термостабильность композиций на основе ПЭВП и ароматических олигомеров (по 0,1 %) после экструдирования (n=1) по результатам ИКС-анализа

№ п/п	Композиция	М _{со} %	А	В	С	Д	Е
1	ПЭВП	0,16	0,019	0,231	0,030	0,280	0,255
2	ПЭВП + ОК-1Д	0,24	–	0,198	–	0,198	0,369
3	ПЭВП + ОК-10Д	0,28	0,019	0,227	0,054	0,300	0,277
4	ПЭВП + ОК-20Д	0,32	0,027	0,209	0,036	0,272	0,212

Примечание: А – (RR¹C=CH₂)/1000С; В – (RCH=CH₂)/1000С;
С – (RCH=CHR¹)/1000С; Д – (ΣC=C)/1000С; Е – CH₃/100С

Установлено, что содержание карбонильных групп в полиэтилене после однократного экструдирования составляет 0,16 %. Суммарное количество двойных связей на 100 атомов углерода равно 0,280. Примерно 82 % кратных связей приходится на винильные группы. Количество CH₃/100С в данном случае составляет 0,255. Увеличение числа метильных групп на 100 атомов углерода также указывает на частичное снижение молекулярной массы. В основном все олигомеры, введенные в полиэтилен высокой плотности в количестве 0,1 %, заметного влияния на характеристики, изученные по ИКС, не оказывают (табл. 3).

Характер влияния ароматических олигокетонных на полиэтилен высокой плотности в плане изменения основных технологических и физико-механических характеристик определяли по известной методике. Оценку эффективности стабилизации расплава полиэтилена и композиций на его основе проводили по изменению значений показателя текучести расплава и молекулярно-массового распределения после многократного экструдирования (n = 1, 3, 5) образцов.

Переработку полимерных материалов осуществляли на лабораторном экструдере, а также литьем под давлением на термопластавтомате.

Показатель текучести расплава (или индекс расплава) характеризует реологические свойства расплавов полимеров. Данную характеристику для полиэтилена высокой плотности и композиций на его основе определяли на автоматическом капиллярном вискозиметре типа ИИРТ-А при температуре 190 °С и нагрузках 2,16 и 21,6 кг (ГОСТ 11645-73), а вычисления проводили по формуле ПТР = (m_{ср.} × τ₀)/τ, где τ₀ – 600 с – стандартное время испытаний для полиэтилена; τ – время истечения расплава в эксперименте; m_{ср.} – средняя масса из трех измерений.

Значения M_w, M_n и ММР определяли по соотношениям, специально разработанным для ПЭВП:

$$\lg M_w = \lg 129000 - 0,263 \times \lg ПТР_{2,16}^{190},$$

$$\lg(M_w / M_n) = \lg 0,0275 + 1,44 \lg(ПТР_{21,6}^{190} / ПТР_{2,16}^{190}),$$

где ПТР_{2,16}¹⁹⁰ – значение индекса расплава при температуре 190 °С и нагрузке 2,16 кг. ПТР_{21,6}¹⁹⁰ – то же самое, но при нагрузке 21,6 кг.

Необходимо отметить, что обычно значение M_n характеризует низкомолекулярную часть молекулярно-массового распределения, а M_w – более высокомолекулярную (среднюю) часть ММР.

Установлено, что характер влияния олигомеров на показатель текучести расплава, среднемассовую и среднечисловую молекулярные массы полиэтилена практически одинаков: они несколько повышают значения индекса расплава, тем самым улучшают перерабатываемость полимера; они также «держат» среднемассовую молекулярную массу полиэтилена ближе к исходному или несколько повышают показатели среднечисловой молекулярной массы (табл. 4, 5; рис. 1–4).

Таблица 4

Влияние олигомеров на ПТР ПЭВП при многократном экструдировании

№ п/п	Композиция	ПТР (n=1) г/10 мин	ПТР (n=3) г/10 мин	ПТР (n=5) г/10 мин
1	ПЭВП	0,019	0,014	0,015
2	ПЭВП+0,1 % Ирганокса	0,081	0,084	0,071
3	ПЭВП+0,1 % ОК-1Д	0,227	0,195	0,216
4	ПЭВП+0,1 % ОК-10Д	0,122	0,140	0,160
5	ПЭВП+0,1 % ОК-20Д	0,105	0,110	0,129

Таблица 5

Влияние олигомеров на молекулярно-массовое распределение
ПЭВП при многократном (1–5) экструдировании

№ п/п	Композиция	$M_w/M_n(10^{-3})$ n=1	$M_w/M_n(10^{-3})$ n=3	$M_w/M_n(10^{-3})$ n=5
1	ПЭВП	303/4,9	224/5,2	214/5,5
2	ПЭВП+0,1 % Ирганокса	249/7,2	245/5,8	257/4,8
3	ПЭВП+0,1 % ОК-1Д	191/8,1	195/6,5	195/7,6
4	ПЭВП+0,1 % ОК-10Д	224/7,9	219/7,1	209/6,2
5	ПЭВП+0,1 % ОК-20Д	234/8,1	229/5,8	209/4,2

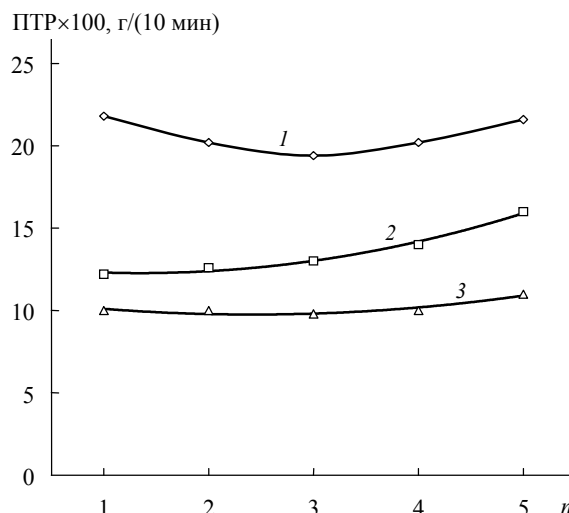


Рис. 1. Зависимости величины ПТР от кратности переработки n для образцов композиций на основе ПЭВП с содержанием 0,1 % ОК-1Д (1); 0,1 % ОК-10Д (2) и 0,1 % ОК-20Д (3)

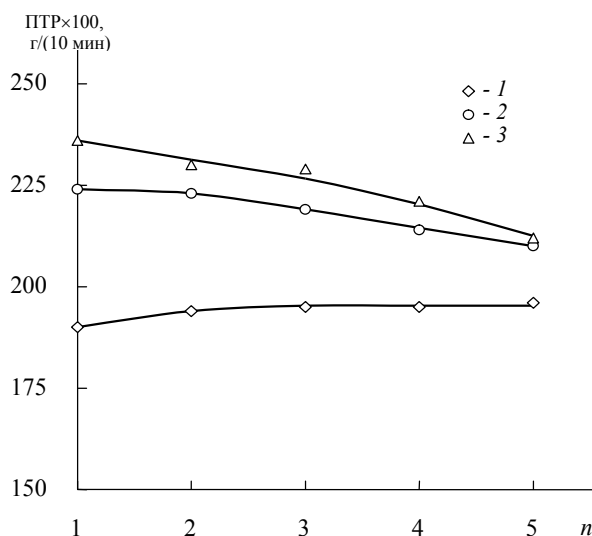


Рис. 2. Величины ПТР для образцов композиций на основе ПЭВП и добавок при различных значениях кратности переработки n с содержанием 0,1 % ОК-1Д (1); 0,1 % ОК-10Д (2) и 0,1 % ОК-20Д (3)

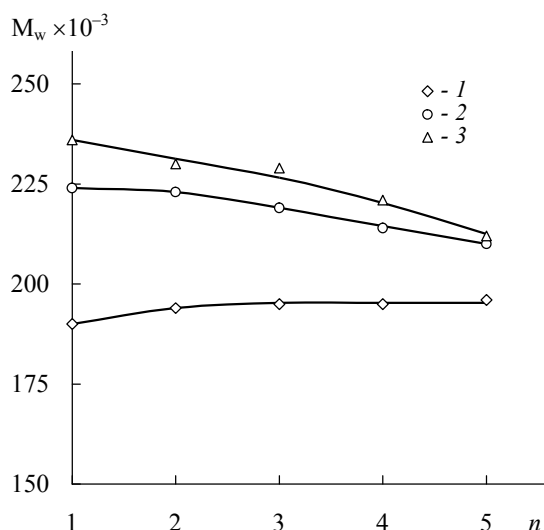


Рис. 3. Зависимости средневесовой молекулярной массы M_w от кратности переработки n образцов композиций на основе ПЭВП с содержанием 0,1 % ОК-1Д (1); 0,1 % ОК-10Д (2) и 0,1 % ОК-20Д (3)

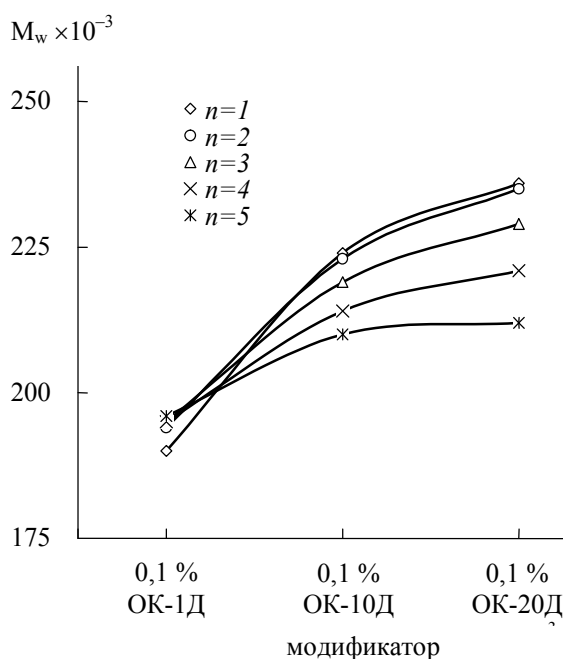


Рис. 4. Величины средневесовой молекулярной массы M_w образцов композиций на основе ПЭВП и олигокетонов при различных значениях кратности переработки n

Библиография

1. Кузнецов Е.В., Дивгун С.М., Бударина Л.А. и др. Практикум по химии и физикохимии полимеров. М.: Химия, 1977. 256 с.
2. Калинин Э.Л., Соковцева М.Б. Свойства и переработка термопластов: справочное пособие. Л.: Химия, 1983. 288 с.
3. Bedanokov A.Yu., Shaov A.Ch., Dolbin I.V., Shustov G.B. Influence of oligotherketons on the MMD and carbonile groups content in HDPE // Abstr. International Symposium «New approaches in polymer synthesis and macromolecular formation». St.-Petersburg, 1997. P. 053.
4. Хараева Р.А., Шетов Р.А., Шаов А.Х., Темираев К.Б., Хараев А.М., Лигидов М.Х., Шустов Г.Б. Исследование физико-механических свойств композиций на основе полиэтилена высокой плотности с олигомерными добавками // Композитные материалы. 2010. Т. 4, № 2. С. 57–63.

**ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЕ ИОНОВ ДИСПРОЗИЯ
В ЭВТЕКТИЧЕСКОМ РАСПЛАВЕ NaCl–KCl–CsCl ПРИ 823 К**

**Кахтан А.М.¹, Кушхов Х.Б.², Лигидова М.Н.²,
*Тленкопачев М.Р.², Шогенова Д.Л.², Мукожева Р.А.², Виндижева М.К.²**

¹*Тайзский университет, Тайз, Йемен*

²*Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова*

***tlenkopachev83@mail.ru**

Методом циклической вольтамперометрии изучен механизм электровосстановления хлоридов диспрозия на вольфрамовом и серебряном электродах в эвтектическом расплаве NaCl–KCl–CsCl при 823 К. Рассчитаны кинетические параметры процесса электровосстановления. Показано, что вольфрамовый электрод индифферентен к продукту электровосстановления – металлическому диспрозию. Установлено, что разряд комплексных ионов хлорида диспрозия описывается трехэлектронной реакцией переноса заряда. Установлено, что при стационарных условиях поляризации процесс лимитируется стадией массопереноса, а при нестационарных условиях поляризации сказывается замедленность стадии переноса заряда. Рассчитан коэффициент диффузии ионов $DyCl_6^{3-}$ $((0,50 \pm 0,2) \times 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с})$.

Ключевые слова: расплавленные хлориды, трихлорид диспрозия, механизм электровосстановления, вольфрамовый и серебряный электроды, циклическая вольтамперометрия, коэффициент диффузии.

**THE ELECTROREDUCTION OF DYSPROSIUM IONS
IN EUTECTIC NaCl–KCl–CsCl MELT AT 823 K**

**Qahtan A.M.¹, Kushkhov Kh.B.², Ligidova M.N.²,
*Tlenkopachev M.R.², Shogenova D.L.², Mukozheva R.A.², Vindizheva M.K.²**

¹*Taiz University, Taiz, Yemen*

²*Kabardino-Balkarian State University*

The mechanism of dysprosium chloride complexes electroreduction on the tungsten and silver electrodes in NaCl–KCl–CsCl melt at 823 K has been studied by linear and cyclic voltammetry. Some kinetic parameters of processes were calculated. It was shown that the tungsten electrode was indifferent to dysprosium, which were reduced on the surface. We found that the discharge mechanism of dysprosium chloride complexes was described by three-electron step when the steady-state conditions of polarization were limited by the mass transfer stage. The conditions of nonstationary polarization made the slowness of charge transfer stage. The diffusion coefficient was calculated for $DyCl_6^{3-}$ ions diffusion coefficient was $(0.50 \pm 0.2) \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$.

Keywords: molten chlorides, dysprosium trichloride, electroreduction mechanism, tungsten and silver electrodes, linear and cyclic voltammetry, diffusion coefficient.

Введение

Понимание химического и электрохимического поведения ионов лантанидов в хлоридных расплавах стало важной задачей ввиду значимой роли пирохимических процессов для разработки нового поколения ядерных реакторов для трансмутации плутония и нептуния, улучшения технологий пирохимической обработки радиоактивных отходов [1–3] и получения чистых редкоземельных металлов и различных соединений на их основе.

Перспективным способом получения редкоземельных металлов и, в частности, диспрозия, а также его сплавов и соединений является электролиз расплавленных солей. Для разработки электрохимического метода их восстановления необходимо иметь достоверную информацию об электрохимическом поведении комплексов, образованных ионами РЗМ в галоидных расплавах, и совместном электровосстановлении лантаноидов с компонентами, которые входят в состав сплавов и синтезированных соединений.

В литературе имеется некоторая информация, посвященная изучению химического и электрохимического поведения ионов диспрозия в галогенидных и галогенидно-оксидных расплавах. Так, Spedding F. и A. Dahan [4] для электрохимического производства редкоземельных металлов использовали расплавленную фторидную систему (РЗМ – фторид лития – фторид щелочного металла). Iosisuke H. [5] предложил фторид-оксидный электролит для получения высокой температуры плавления РЗМ (Gd, Sm, Dy, Y).

Согласно Plembek [6], в эвтектическом расплаве LiCl–KCl металл диспрозия медленно реагирует с расплавом, образуя твердый бледно-пурпурный расплав, содержащий диспрозий в той или иной форме. В [7] было показано, что ион диспрозия Dy^{3+} стабилен в расплавленном LiCl–KCl, а авторы [8, 9] отметили возможность образования ионов Dy^{3+} и Dy^{2+} . Они также обнаружили, что механизм, соответствующий электровосстановлению ионов Dy^{3+} на инертном электроде в две очень близкие катодные стадии, недостаточно обоснован и требует дальнейших исследований.

Возможность существования ионов Dy^{2+} также указана в [10], где твердый металлический диспрозий погружен в расплавленный LiCl–KCl– $DyCl_3$. Получение $DyCl_2$ осуществлялось реакцией $2DyCl_3 + Dy \leftrightarrow 3DyCl_2$. Однако дихлорид диспрозия диспропорционировал в расплаве в трихлорид металлического диспрозия и металлический диспрозий. Cheng и др. [11] объясняли образование «металлического тумана» над расплавом диспропорционированием $DyCl_2$ в расплаве. В другом случае авторы [12] указали, что процесс электровосстановления ионов Dy^{3+} в хлоридных расплавах происходит в трехэлектронной обратимой реакции.

Более детальное исследование электрохимического поведения ионов диспрозия в эвтектическом расплаве LiCl–KCl на вольфрамовом и алюминиевом электродах изучалось в [13]. Механизм электровосстановления ионов Dy^{3+} в расплаве LiCl–KCl был изучен с использованием различных электрохимических методов (вольтамперометрия, хронопотенциометрия, квадратно-волновая вольтамперометрия). Авторы [13] предположили, что электроосаждение Dy^0 на инертном вольфрамовом электроде проводилось в две очень близко расположенные электрохимические стадии: $Dy^{3+} + e^- \rightarrow Dy^{2+}$ и $Dy^{2+} + 2e^- \rightarrow Dy^0$. Электровосстановление ионов Dy^{3+} на алюминиевом электроде проводилось в одну стадию с образованием устойчивого сплава Dy–Al.

При изучении электровосстановления ионов РЗМ в [14–16] было показано, что вольфрам является самым индифферентным электродным материалом.

Таким образом, анализ опубликованных данных об электрохимическом поведении ионов диспрозия в хлоридных расплавах показывает следующее. Во-первых, наличие небольшого количества работ и ограниченной информации по этому вопросу. Во-вторых, доступная информация часто является непоследовательной, и нет единой точки зрения о механизме электровосстановления ионов РЗМ в хлоридных расплавах. В-третьих, большинство исследований проводилось на фоне низкотемпературного расплава LiCl–KCl. В-четвертых, коррозия металлического диспрозия в расплавленном LiCl–KCl– $DyCl_3$ с образованием ионов Dy^{2+} несомненна. Обнаружено также, что механизм, соответствующий электровосстановлению ионов Dy^{3+} на инертном электроде в две очень близкие катодные стадии, недостаточно обоснован и требует дальнейших исследований.

Таким образом, на основе исследований, проведенных ранее различными авторами, в этой работе мы попытались устранить эффект сплавообразования и установить истинный механизм электродного процесса. С этой целью было изучено электрохимическое поведение хлоридных комплексов диспрозия на вольфрамовом и серебряном электродах в эвтектическом расплаве NaCl–KCl–CsCl.

Экспериментальная часть

Исходным реагентом для хлорида диспрозия был оксид диспрозия Dy_2O_3 . Оксид превращают в гексагидрат хлорида диспрозия с помощью хлористоводородной кислоты с последующей декантацией дистиллированной водой и дважды дистиллированной водой и сушат в печи.

Безводный хлорид диспрозия очень гигроскопичен. Безводный трихлорид получают из гексагидрата $DyCl_3 \cdot 6H_2O$ известным способом [17], где дегидратирующим агентом является хлорид аммония. Все операции с безводными хлоридами проводились в перчаточном боксе mBraun Labstar 50 в атмосфере аргона. Эксперименты проводились в герметичной кварцевой ячейке в атмосфере аргона, очищенного от следов влаги и кислорода, что необходимо для получения достоверных результатов.

В трехэлектродной ячейке рабочими электродами были вольфрамовый и серебряный игольчатые электроды ($\varnothing = 1,0$ мм). В качестве электрода сравнения использовался квазиобратимый стеклоуглеродный электрод. Применение квазиобратимого электрода из стеклоуглерода помогает избежать использования кислородных диафрагм. Оксидная керамика несовместима с галогенидными расплавами, содержащими ионы редкоземельных металлов.

По-видимому, стеклоуглеродный квазистационарный электрод сравнения является компромиссным электродом и определяется окислительно-восстановительным потенциалом с участием различных компонентов расплавленных солей. Поэтому его потенциал зависит от состава и температуры расплава. В наших исследованиях [17] и ранее авторами [18] в хлоридных и хлоридно-фторидных расплавах использовались квазистационарные электроды сравнения из стеклоуглерода. Анодом был стеклоуглеродный тигель, который одновременно являлся контейнером для расплава.

Электровосстановление ионов диспрозия было исследовано циклической вольтамперометрией при скорости сканирования от 0,01 до 1,0 В/с. Вольтамперограммы были получены с помощью электрохимического комплекса Autolab PGSTAT 30 (Ecochemic, Голландия), который был сопряжен с компьютером. Эвтектическую смесь $NaCl-KCl-CsCl$ использовали как растворитель. Её готовили из ранее перекристаллизованного и высушенного под вакуумом при 423–472 К хлорида с последующим плавлением в атмосфере аргона. Электроды для экспериментов механически очищались тонкой наждачной бумагой, а затем полировались [19].

Результаты и обсуждение

Циклические вольтамперограммы процесса электровосстановления ионов диспрозия на вольфрамовом и серебряном электродах в расплаве $NaCl-KCl-CsCl$ показаны на рис. 1 и 2 соответственно.

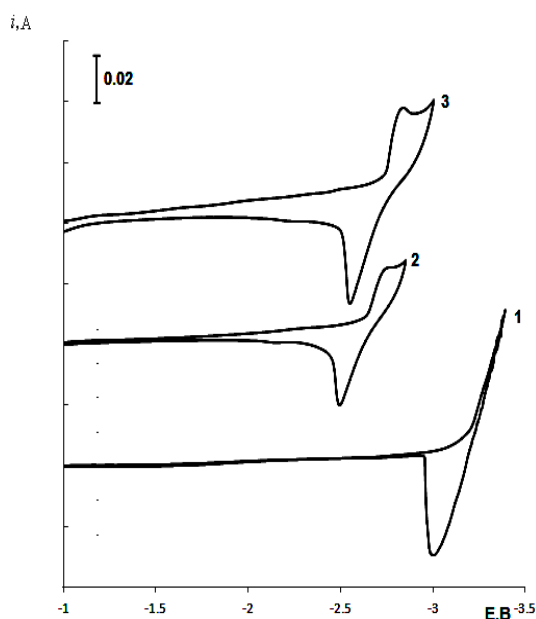


Рис. 1. Циклические вольтамперограммы расплава $NaCl-KCl-CsCl-DyCl_3$ при 823 К. $C(DyCl_3) \times 10^4$, моль/см³: 1 – 0; 2 – 3,6; 3 – 5,6. Катод – W, скорость сканирования $V = 0,1$ В/с

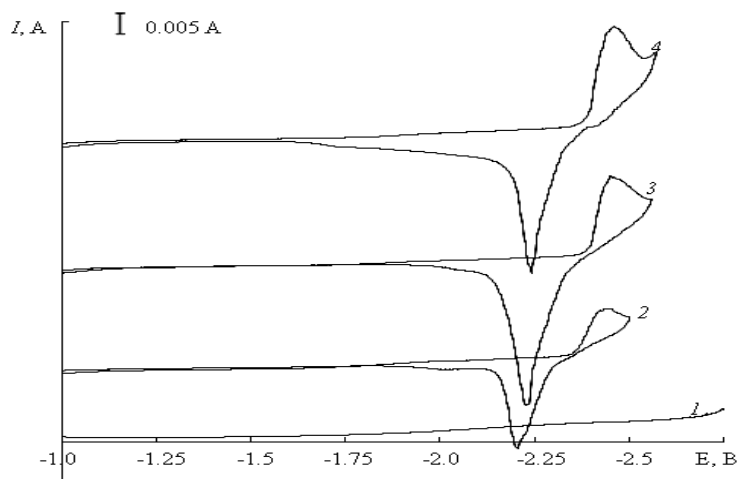


Рис. 2. Циклические вольтамперограммы расплава NaCl-KCl-CsCl-DyCl₃ при 823 К. С (DyCl₃) × 10⁴, моль/см³: 1 – 0; 2 – 2,0; 3 – 3,9; 4 – 4,7. Катод – Ag, скорость сканирования V = 0,01 В/с

Отсутствие каких-либо волн на фоновой кривой (рис. 1, 2, кривые 1) и низкий остаточный ток при относительно высоких отрицательных потенциалах приводят к выводу о чистоте фонового электролита. При концентрации трихлоридов диспрозия в расплаве около $1,0 \times 10^{-4}$ моль/см³ волна электровосстановления появляется на вольтамограммах при потенциалах $-(2,6 \div 2,9)$ и $-(2,4 \div 2,6)$ В относительно квазиобратимого стеклоуглеродного электрода. Как видно из циклических вольтамперограмм, увеличение концентрации деполяризатора приводит к увеличению высоты волны электровосстановления (рис. 1 и 2).

Изучено влияние скорости развёртки потенциала на процесс электровосстановления ионов диспрозия. Вольтамперограммы (рис. 3 и 4) были получены как при стационарной, так и нестационарной поляризации ($0,01 \text{ В/с} \leq V \leq 0,02 \text{ В/с}$) и ($0,02 \text{ В/с} \leq V \leq 1,0 \text{ В/с}$) соответственно. Изменение скорости сканирования от стационарного до нестационарного не приводит к появлению диффузионного пика на вольтамперограммах.

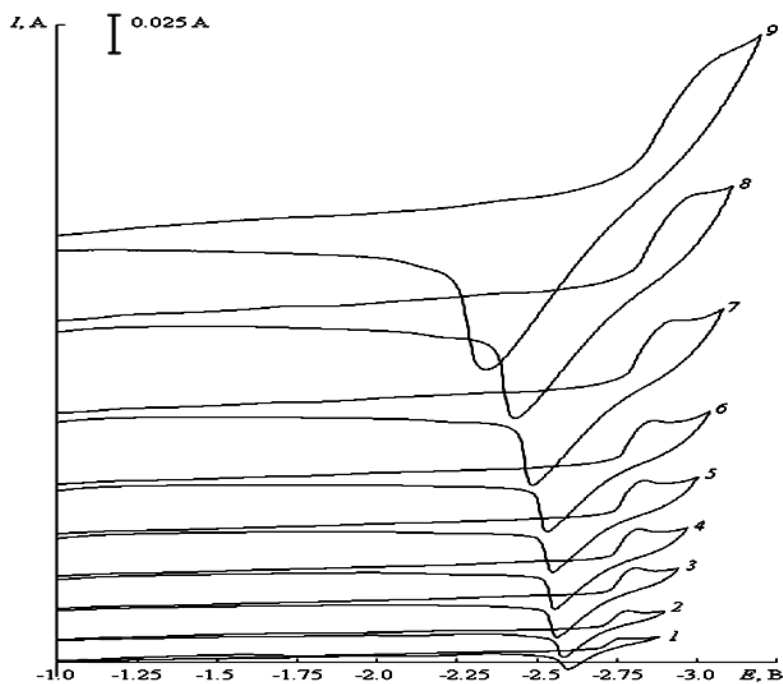


Рис. 3. Циклические вольтамперограммы расплава NaCl-KCl-CsCl-DyCl₃ при различных скоростях сканирования V, В / с: 1 – 0,01; 2 – 0,02; 3 – 0,05; 4 – 0,07; 5 – 0,1; 6 – 0,2; 7 – 0,5; 8 – 1,0; 9 – 2,0. С (DyCl₃) = $5,6 \times 10^{-4}$ моль / см³. Катод – W. Т = 823 К

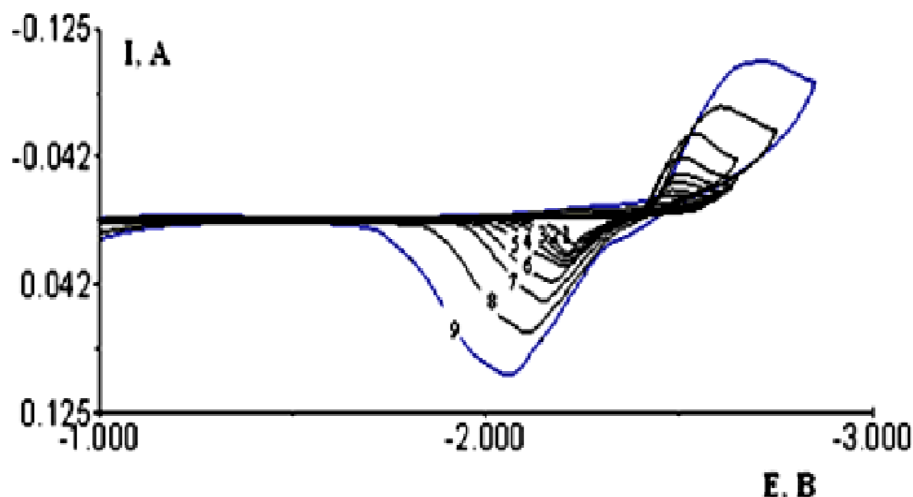


Рис. 4. Циклические вольтаграммы расплава $\text{NaCl-KCl-CsCl-DyCl}_3$ при различных скоростях сканирования V , В/с: 1 – 0,01; 2 – 0,02; 3 – 0,03; 4 – 0,05; 5 – 0,07; 6 – 0,1; 7 – 0,2; 8 – 0,5; 9 – 1,0. $C(\text{DyCl}_3) = 3,9 \times 10^{-4}$ моль/см³. Катод – Ag. $T = 823$ К

Отсутствие диффузионного пика вызвано близостью потенциала восстановления комплексных ионов хлорида диспрозия и потенциалов разложения фонового электролита. Следует также отметить, что высота анодной волны вольтамперных кривых возрастает с увеличением концентрации деполяризатора в расплаве (рис. 3 и 4).

Циклические вольтамперограммы с различными потенциалами возврата представлены на рис. 5 и 6 для процесса электровосстановления ионов диспрозия. Они позволяют скоррелировать волну катодного восстановления и волну анодного окисления. Если ограничить значение потенциала возврата до величин $-2,85$ и $-2,63$ В, то на анодной части наблюдается только одна волна анодного растворения – металлического диспрозия.

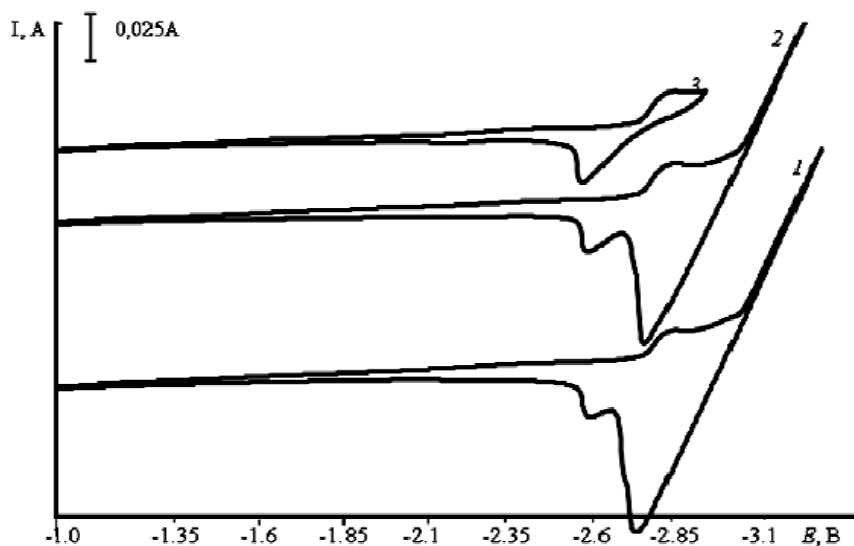


Рис. 5. Циклические вольтамперограммы расплава $\text{NaCl-KCl-CsCl-DyCl}_3$ при различных потенциалах возврата E , В: 1 – $(-3,35)$; 2 – $(-3,25)$; 3 – $(-2,85)$. Скорость сканирования $V = 0,07$ В/с. $C(\text{DyCl}_3) = 5,6 \times 10^{-4}$ моль/см³. Катод – W. $T = 823$ К

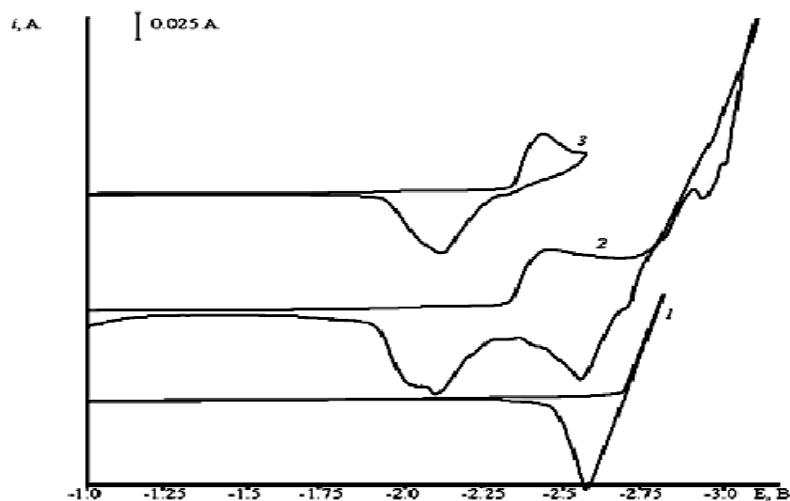


Рис. 6. Циклические вольтамперограммы расплава $\text{NaCl-KCl-CsCl-DyCl}_3$ при различных потенциалах возврата E_r , В: 1 – (NaCl-KCl-CsCl); 2 – (-3,22); 3 – (-2,63), скорость сканирования $V = 0,1$ В/с. $C(\text{DyCl}_3) = 3,9 \times 10^{-4}$ моль/см³. Катод – Ag. $T = 823$ К

Ход вольтамперных кривых можно объяснить близостью потенциала восстановления комплексных ионов хлорида диспрозия с потенциалами восстановления щелочных металлов.

Чтобы установить характер и механизм процесса электровосстановления комплексных ионов диспрозия в хлоридных расплавах, мы рассчитали плотность тока, потенциалы пика и полупика, полуширину пика при разных концентрациях DyCl_3 и скоростях развёртки потенциала по известным диагностическим критериям.

Ток пика электровосстановления ионов диспрозия находится в прямо пропорциональной зависимости от увеличения концентрации хлорида диспрозия в расплаве (рис. 7).

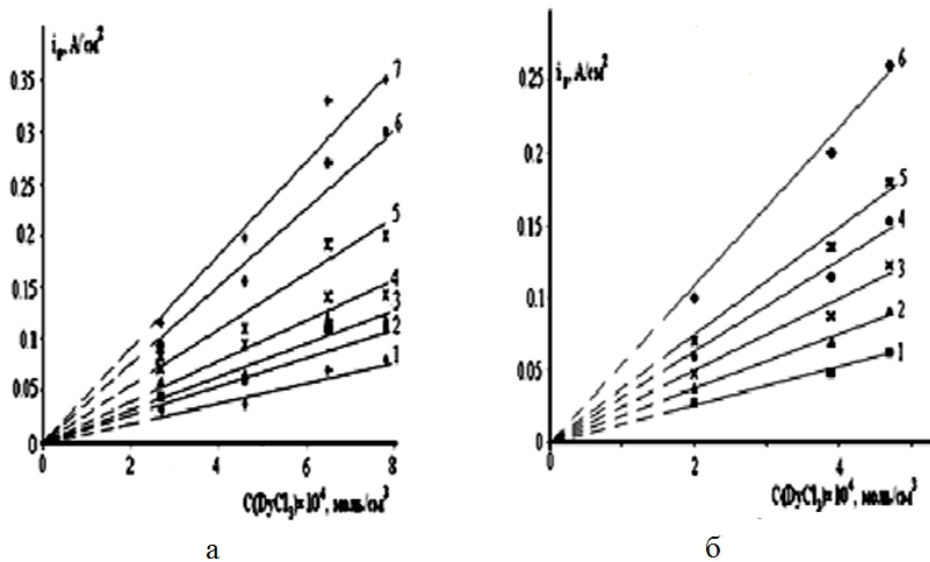


Рис. 7. Зависимость «ток электровосстановления – концентрация DyCl_3 » в расплаве $\text{NaCl-KCl-CsCl-DyCl}_3$. Скорость сканирования V , В/с:

- а) 1 – 0,02; 2 – 0,05; 3 – 0,07; 4 – 0,1; 5 – 0,2; 6 – 0,5; 7 – 1,0;
б) 1 – 0,01; 2 – 0,02; 3 – 0,03; 4 – 0,05; 5 – 0,07; 6 – 0,1. Катоды: (а) W и (б) Ag. $T = 823$ К

Результаты исследований показывают диффузионный контроль процесса электровосстановления ионов диспрозия в расплавленном NaCl-KCl-CsCl при стационарном режиме поляризации. Об этом свидетельствует также значение отношения $i_d/nFC = (0.2 \div 0.4) \cdot 10^{-3}$ см/с, которое характеризует способ доставки электроактивных частиц к поверхности электрода, значение которого сравнимо с константой диффузии.

Диффузионный контроль электродного процесса подтверждается формой зависимости плотность тока – скорость сканирования потенциала ($i_p/V^{1/2} - V^{1/2}$). При скоростях поляризации до 0,07 В/с до 0,2 В/с наблюдалось постоянство отношения $i_p/V^{1/2} - V^{1/2}$ (таблица, рис. 8).

Таблица

Электрохимические параметры процесса электровосстановления $DyCl_3$ на вольфрамовом и серебряном электродах в эвтектическом расплаве $NaCl-KCl-CsCl$. $T = 823\text{ K}$

Электрод	$C(DyCl_6^{3-}) \cdot 10^4$, моль /см ³	V , В/с	i_p , А/см ²	$\frac{i_p V^{1/2}}{A \cdot c^{1/2}}$, см ² · В ^{1/2}	$-E_p$, В	$-E_{p/2}$, В	ΔE , В	n	αn_0
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
W	4,6	0,02	0,037	0,262	2,852	2,800	0,052	3,0	–
		0,05	0,060	0,267	2,896	2,830	0,066	2,4	–
		0,07	0,064	0,243	2,894	2,830	0,064	2,5	–
		0,1	0,094	0,298	2,890	2,824	0,066	2,4	–
		0,2	0,106	0,243	2,943	2,850	0,093	–	1,4
		0,5	0,155	0,220	2,986	2,886	0,100	–	1,3
		1,0	0,196	0,198	3,071	2,941	0,130	–	1,0
	6,5	0,02	0,069	0,491	2,895	2,844	0,051	3,1	–
		0,05	0,110	0,491	2,949	2,870	0,079	2,0	–
		0,07	0,122	0,460	2,956	2,873	0,083	1,9	–
		0,1	0,140	0,445	2,969	2,867	0,102	1,5	–
		0,2	0,191	0,430	3,026	2,906	0,120	–	1,1
		0,5	0,270	0,382	3,080	2,930	0,150	–	0,9
		1,0	0,330	0,330	3,155	2,974	0,181	–	0,7
	7,8	0,02	0,075	0,530	2,877	2,825	0,052	3,0	–
		0,05	0,104	0,460	2,923	2,850	0,073	2,2	–
		0,07	0,120	0,447	2,928	2,845	0,083	1,9	–
		0,1	0,142	0,449	2,985	2,879	0,106	1,5	–
		0,2	0,195	0,440	3,018	2,881	0,137	–	1,0
		0,5	0,250	0,354	3,087	2,945	0,142	–	0,9
		1,0	0,343	0,343	3,180	2,980	0,200	–	0,7
Ag	2,0	0,01	0,027	0,279	2,423	2,387	0,036	4,4	–
		0,02	0,038	0,272	2,428	2,392	0,036	4,4	–
		0,03	0,047	0,271	2,445	2,401	0,044	3,6	–
		0,1	0,074	0,233	2,487	2,428	0,059	2,7	–
		0,2	0,085	0,190	2,500	2,445	0,055	–	2,4
		0,5	0,162	0,230	2,531	2,465	0,066	–	2,0
		1,0	0,205	0,205	2,602	2,501	0,101	–	1,3
	3,9	0,01	0,058	0,580	2,455	2,410	0,045	3,5	–
		0,02	0,089	0,631	2,481	2,423	0,058	2,7	–
		0,03	0,105	0,607	2,489	2,431	0,058	2,7	–
		0,05	0,132	0,589	2,500	2,436	0,064	2,4	–
		0,07	0,158	0,596	2,508	2,441	0,067	2,3	–
		0,1	0,216	0,683	2,508	2,434	0,074	2,1	–
		0,2	0,295	0,660	2,537	2,452	0,085	–	1,5
		0,5	0,395	0,559	2,614	2,489	0,125	–	1,0
		1,0	0,547	0,547	2,693	2,523	0,170	–	0,8
	4,7	0,01	0,061	0,616	2,455	2,411	0,044	3,6	–
		0,02	0,106	0,755	2,455	2,409	0,046	3,4	–
		0,03	0,122	0,706	2,484	2,438	0,050	3,2	–
		0,05	0,152	0,681	2,500	2,448	0,052	3,0	–
		0,07	0,179	0,680	2,519	2,460	0,059	2,7	–
		0,1	0,284	0,899	2,521	2,453	0,068	2,3	–
		0,2	0,3842	0,8613	2,550	2,470	0,080	–	1,7
		0,5	0,5450	0,7710	2,590	2,487	0,103	–	1,3
		1,0	0,6684	0,6684	2,682	2,538	0,144	–	0,9

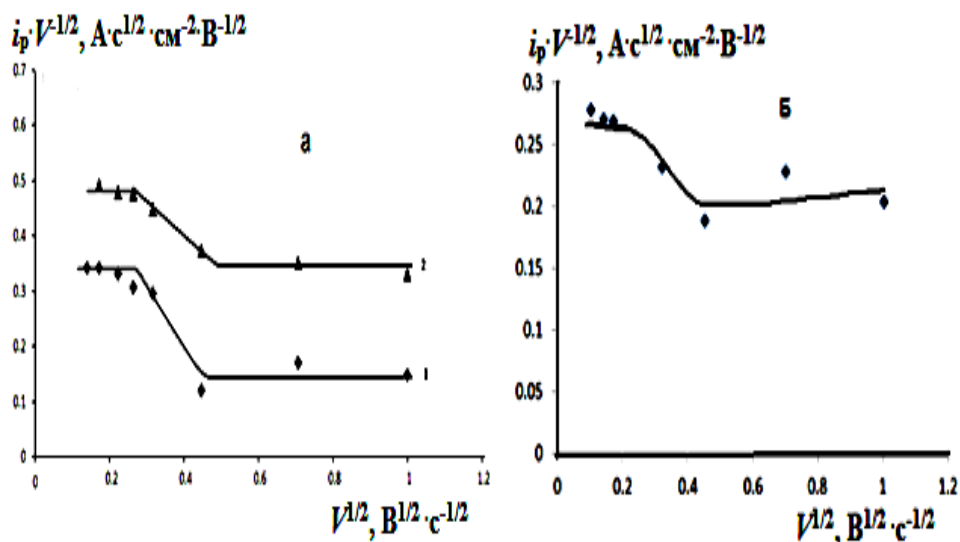


Рис 8. Зависимости $i_p/V^{1/2}$ от $V^{1/2}$ для расплава NaCl–KCl–CsCl–DyCl₃, $C(DyCl_3) \times 10^4$, моль/см³: а) 1 – 3,6; 2 – 5,6; б) 2,0. Катоде: (а) W и (б) Ag. $T = 823$ K

Наклон стационарных вольтамперных зависимостей в координатах $E - \lg[i/i_d - i]$ даёт значение числа электронов, переносимых в электродном процессе, $n = 3$ (рис. 9). Для определения числа электронов, которое участвовало в электродном процессе, проводили анализ стационарных вольтамперных кривых по уравнению Гейровского–Ильковича [20].

Значения числа электронов, переносимых в электродном процессе, были рассчитаны также из нестационарных вольтамперных зависимостей по известным диагностическим критериям. При скорости сканирования потенциала до 0,1 В/с значение n близко к трем. Увеличение скорости сканирования потенциала выше 0,1 В/с приводит к уширению волны. Анализ полуширины пиков для этих скоростей сканирования потенциала по диагностическим критериям Мацуды, Аябе и Делахей [21–23] даёт значение $\alpha n_\alpha = 0,8 \div 2,4$.

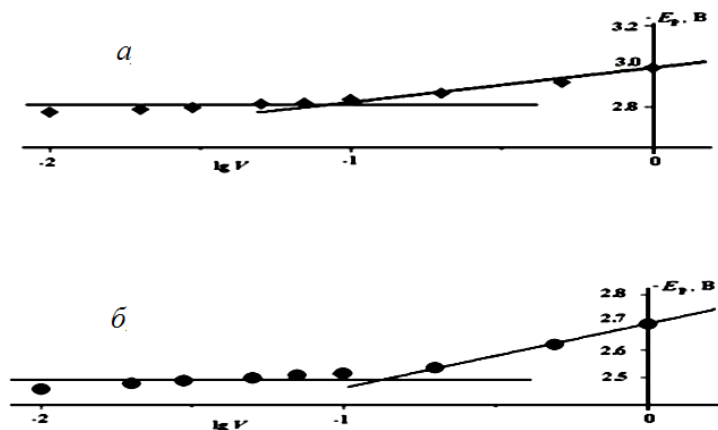


Рис. 9. Зависимость $E - \lg[i/i_d - i]$ для расплава NaCl–KCl–CsCl–DyCl₃, $C(DyCl_3) \times 10^4$, моль/см³: а) 1 – 5,6; б) 3,9 Катоде (а) W и (б) Ag. $T = 823$ K

Таким образом, процесс электровосстановления комплексных хлоридов диспрозия на вольфрамовом электроде в хлоридных расплавах при стационарных и нестационарных условиях поляризации со скоростью сканирования 0,1 В/с лимитируется стадией диффузионной доставки, а при нестационарных условиях поляризации – скоростью переноса заряда.

Используя данные о структуре комплексов хлоридов редкоземельных элементов в хлоридных расплавах и, в частности, диспрозия, согласно которому он существует в чистых хлоридных расплавах в виде комплекса $DyCl_6^{3-}$ процесс электровосстановления может быть представлен следующей реакцией:



Рассчитан коэффициент диффузии комплексных ионов DyCl_6^{3-} с использованием следующего уравнения:

$$i_p = 0.446 \frac{F^{3/2}}{R^{1/2} T^{1/2}} n^{1/2} C_{\text{ок}} D_{\text{ок}}^{1/2} V^{1/2} \quad (2)$$

Расчет коэффициента диффузии ионов DyCl_6^{3-} проводился для скорости сканирования, когда значение $i_p/V^{1/2}$ постоянно, и электродный процесс обратим (рис. 9). Коэффициент диффузии комплексных ионов хлорида диспрозия DyCl_6^{3-} составляет $(0,5 \pm 0,2) \times 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$.

Эти значения хорошо согласуются с ранее опубликованными данными [24–26].

Выводы

Результаты проведенных исследований показывают, что электровосстановление комплексных ионов хлорида диспрозия на вольфрамовом и серебряном электродах в эвтектическом расплаве KCl-NaCl-CsCl происходит в трёхэлектронную стадию. При стационарной и нестационарной поляризации до 0,1 В/с процесс лимитируется стадией массопереноса, а при более высоких скоростях сканирования потенциала – стадией переноса заряда.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (Госзаказ № 4.748.2017БЧ).

Библиография

1. Nishimura T., Koyama T., Iizuka M., Tanaka T. Development of an environmentally benign reprocessing technology – pyrometallurgical reprocessing technology // Prog. Nucl. Energy. 1998. Vol. 32, N 3/4. Pp. 381–385.
2. Laidler J.J., Battles J.E., Miller W.E., Ackerman J.P., Carls E.L. Development of pyroprocessing technology // Progress in Nuclear Energy. 1997. Vol. 31, N 1-2. Pp. 131–140.
3. Kinoshita K., Inoue T., Fusselman S.P., Grimmer D.L., Roy J.J., Gay R.L., Krueger C.L., Nabelek C.R., Storvick T.S. Separation of Uranium and Transuranic Elements from Rare Earth Elements by Means of Multistage Extraction in LiCl-KCl/Bi System // J. Nucl. Sci. Technol. 1999. Vol. 36. Pp. 189–193.
4. Spedding F., Dahan A. Rare earth metals. Moscow: Metallurgy, 1965. 324 p.
5. Yosisuke H. Metal Technologies. Tokyo, 1988. 52 p.
6. Plambeck J.A., Bard A.J. (ed.). Encyclopedia of Electrochemistry of the Elements. Vol. X. Fused Salt Systems. Marcel Dekker. New York, 1976.
7. Banks C.V., Heusinkveld M.R., O’Laughlin J.W. Absorption spectra of the lanthanides in fused lithium chloride-potassium chloride // Eutectic. Anal. Chem. 1961. Vol. 33. Pp. 1235–1240.
8. Johnson K.E., Mackenzie J.R. Samarium, europium and ytterbium electrode potentials in LiCl-KCl eutectic melt // J. Electrochem. Soc. 1969. Vol. 116. Pp. 1697–1703.
9. Ogawa T., Minato K. Dissolution and formation of nuclear materials in molten media // Pure Appl. Chem. 2001. Vol. 73, N 5. P. 799.
10. Franklin K., Kobayashi F., Akabori M., Takano M., Itoh A., Ogawa T. A study on the electrode potential of dysprosium metal and dysprosium nitride in LiCl-KCl eutectic salt // Paper presented at the 31st Symposium on Molten Salt Chemistry. 11–12 November. Sendai. Japan, 1999. Pp. 87–89.
11. Sheng J., Yamana H., Moriyama H. Activity coefficients of Dy dissolved in liquid Bi // J. Nucl. Mater. 2002. Vol. 301. P. 220.
12. Chang K.G., Ping Lu X.P., Du Y.Y., Zhao M.S. Determination of the apparent standard potential of the Dy/Dy(III) system in the LiCl-KCl eutectic // Chin. J. Chem. 1994. Vol. 12, N 6. P. 509.
13. Castrillejo Y., Bermejo M.R., Barrado A.I., Pardo R., Barrado E., Martlnez A.M. Electrochemical behavior of Dy in LiCl-KCl eutectic melt on W and Al electrodes // Electrochimica Acta. 2005. Vol. 50. Pp. 2047–2057.

14. Kushkhov Kh.B., Vindizheva M.K., Mukozheva R.A., Tlenkopachev M.R., Nafonova M.N. Investigation of lanthanum ions electroreduction on tungsten electrode in halide melts at 823 K // *Melts*. 2012. N 1. Pp. 1–10.
15. Kushkhov Kh.B., Uzdanova A.S., Shogenova D.L. Electroreduction of yttrium ions on silver and tungsten electrodes in chloride and chloride-fluoride melts at 823 K // *Melts*. 2006. N 2. Pp. 55–64.
16. Kushkhov Kh.B., Zhanikaeva Z.A., Chuksin S.I. Electroreduction of neodymium ions in chloride melts // *Melts*. 2009. N 3. Pp. 50–59.
17. Брауэр. Руководство по неорганическому синтезу. Т. 4. М.: Мир, 1985. 447 с.
18. Kuznetsov S.A., Gaune-Escard M. Redox electrochemistry and formal standard redox potentials of the Eu(III)/Eu(II) redox couple in an equimolar mixture of molten NaCl–KCl // *Electrochimica Acta*. 2001. Vol. 46, N 8. Pp. 1101–1111.
19. Griliches S.Y. Electrochemical and chemical polishing. Leningrad: Mashinostroenie, 1987. Pp. 107–128.
20. Heyrovský Y., Kuta Y. Basics polarography. М.: Mir, 1965. 559 p.
21. Stolz F. Electroanalytical methods. Theory and practice. Publishing house: Beacom. Knowledge Laboratory, 2010. 326 p.
22. Jaeger E., Zalkind F. Methods of electrochemistry measurements. М.: Mir, 1977. 585 p.
23. Делахей П. Новые приборы и методы в электрохимии. М., 1957. 354 с.
24. Beimejo M.R., Gomez J., Medina J., Martinez A.M., Castrillejo Y. The electrochemistry of gadolinium in the eutectic LiCl–KCl on W and Al electrode // *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 2006. Vol. 588, N 2. Pp. 253–266.
25. Caravaca C., de Cordoba G., Tomas M.J., Rosado M. Electrochemical behavior of gadolinium ion in molten LiCl–KCl eutectic // *Journal of Nuclear Materials*. 2007. Vol. 360. Pp. 25–31.
26. Castrillejo Y., Bermejo M.R., Martinez A.M., Barrado E., Diaz Arocas P. Application of electrochemical techniques in pirochemical processes – electrochemical behavior of rare earth at W, Cd, Bi and Al electrodes // *Journal of Nuclear Materials*. 2007. Vol. 360. Pp. 32–42.

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ ЭЛЕКТРОСИНТЕЗ СИЛИЦИДОВ ДИСПРОЗИЯ В ХЛОРИДНЫХ РАСПЛАВАХ

Кахтан А.М.¹, Салех М.М.², Кушхов Х.Б.³, Лигидова М.Н.³,
*Тленкопачев М.Р.³, Жаникаева З.А.³

¹ Тайзский университет, Тайз, Йемен

² Хадрамаутский университет науки и технологии, Эль-Мукалла, Йемен

³ Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова

*tlenkopachev83@mail.ru

Методом циклической вольтамперометрии на вольфрамовом электроде изучено совместное электровосстановление фторсиликат-ионов с ионами диспрозия в эквимольном расплаве хлоридов калия и натрия при 973 К. Показано, что потенциалы электровыделения кремния и диспрозия существенно отличаются, свободная энергия образования силицидных фаз диспрозия не компенсирует различия в потенциалах выделения кремния и диспрозия, и электросинтез силицидных фаз диспрозия возможен в кинетическом режиме. Изучено влияние состава электролизной ванны (содержание K_2SiF_6 и $DyCl_3$), напряжения на ванне, температуры, продолжительности электролиза на фазовый состав катодного осадка и определены оптимальные параметры электросинтеза фазы $DySi_{1.4}$, обладающего наиболее ценными свойствами.

Ключевые слова: расплавленные хлориды, хлорид диспрозия, гексафторсиликат-ион, совместное электровосстановление, линейная и циклическая вольтамперометрия, силициды диспрозия, потенцио- и гальваностатический электролиз, высокотемпературный электросинтез.

THE HIGH-TEMPERATURE ELECTROSYNTHESIS OF DYSPROSIUM SILICIDES IN CHLORIDE MELTS

Qahtan A.M.¹, Saleh M.M.², Kushkhov Kh.B.³, Ligidova M.N.³,
Tlenkopachev M.R.³, Zhanikaeva Z.A.³

¹Taiz University, Taiz, Yemen

²Hadhramout University of Science and Technology, Al-Mukalla, Yemen

³Kabardino-Balkarian State University

Using the method of cyclic voltammetry on a tungsten electrode, we studied the joint electroreduction of fluoride-silicate ions with dysprosium ions in an equimolar melt of potassium and sodium chlorides at 973 K. It was shown that the potentials of electrowinning of silicon and dysprosium differ significantly, the free energy of formation of the silicide phases of dysprosium does not compensate for differences in the release potentials of silicon and dysprosium, and the electrosynthesis of the silicide phases of dysprosium is possible in the kinetic mode. The effect of the electrolysis bath composition (K_2SiF_6 and $DyCl_3$ content), bath voltage, temperature, electrolysis duration on the phase composition of the cathode sediment was studied, and the optimal parameters of the $DySi_{1.4}$ phase electrosynthesis with the most valuable properties were determined.

Keywords: molten chlorides, dysprosium chloride, hexafluorosilicate-ion, joint electroreduction, linear and cyclic voltammetry, dysprosium silicides, potenti- and galvanostatic electrolysis, high temperature electrosynthesis.

Введение

Область применения диспрозия и его соединений очень велика. Диспрозий - отличный легирующий компонент цинковых сплавов; например, добавление диспрозия к металлическому цирконию улучшает технологичность циркония и увеличивает сечение захвата тепловых нейтронов. Бориды, бораты, оксиды и гафнаты диспрозия используются в ядерной промышленности как активно захватывающий нейтроны материал (покрытия, регулирующие стержни). Сечение захвата естественной смеси изотопов диспрозия составляет около 930 barns [1–5].

Электрохимические процессы получения металлов (электровосстановление, рафинирование, гальваническое покрытие и электрокристаллизация) в расплавленных солях имеют несколько преимуществ по сравнению с процессами в водных растворах (например, более высокая эффективность электролиза, снижение потребления энергии, более высокая скорость электроосаждения и лучшие характеристики осаждения [6]).

Электровосстановление из расплавленных солей является специфическим методом синтеза тугоплавких металлов, актинидов и соединений редкоземельных металлов [7]. Метод имеет множество способов контроля продуктов электролиза (большое разнообразие фонового растворителя, различные химические и электрохимические характеристики процесса и широкий температурный диапазон).

Электролиз из расплавленной соли является более перспективным методом синтеза боридов диспрозия [8]. Электролиз проводили в графитовых тиглях, служащих одновременно анодом, а катоды изготавливали из графита или молибдена. Электролиз проводился в смеси $\text{Dy}_2\text{O}_3\text{--}2\text{B}_2\text{O}_3\text{--MgO--MgF}_2$ при 1223–1273 К, напряжении $U = 3,0\div 15,0$ В и плотности тока $i = 0,3\div 3,0$ А/см².

Как было отмечено в работе [8], получение отдельной боридной фазы практически невозможно или очень сложно. Недостатками являются также высокая температура синтеза и сложность отделения продукта от расплавленного электролита из-за низкой растворимости боратов и фторидов, побочных продуктов загрязнения, таких как бораты.

Результаты исследований, которые представлены в работе, являются частью серии исследований и были посвящены изучению электросинтеза силицидов диспрозия. Целью исследования является получение чистого ультрадисперсного $\text{DySi}_{1,4}$, увеличение скорости синтеза целевого продукта из расплавленного электролита и снижение потребления энергии.

Экспериментальная часть

Исходным реагентом для синтеза хлорида диспрозия был оксид диспрозия Dy_2O_3 . Оксид диспрозия превращали в гексагидрат хлорида диспрозия реакцией с хлористоводородной кислотой, затем осаждали декантацией дистиллированной водой и сушили. Безводный хлорид диспрозия очень гигроскопичен. Он был получен из гексагидрата $\text{DyCl}_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$ известным способом [9], где дегидратирующим агентом был хлорид аммония.

Гексафторосиликат калия K_2SiF_6 промывали в HF, затем в этаноле, после чего его сушили. Все операции с безводным хлоридом проводились в перчаточном боксе mBraun Labstar 50 в атмосфере аргона. Эксперименты проводились в герметичной кварцевой ячейке в атмосфере аргона, очищенной от следов влаги и кислорода, что необходимо для получения достоверных результатов.

В трехэлектродной ячейке в качестве рабочего электрода использовались игольчатые электроды из вольфрама ($\varnothing = 1,0$ мм). В качестве электрода сравнения использовался квазиобратимый стеклоуглеродный электрод.

Использование квазиэлектродов из стеклоуглерода помогает избежать применения кислородных диафрагм. Оксидная керамика несовместима с галогенидными расплавами, содержащими ионы РЗМ.

Потенциал стеклоуглеродного квазиобратимого электрода сравнения, по-видимому, является компромиссным потенциалом и определяется окислительно-восстановительными свойствами среды с участием различных компонентов расплавленных солей. Поэтому его потенциалы зависят от состава расплава и температуры. В наших исследованиях [10] и ранее авторы [11] использовали стеклоуглеродный квазиобратимый электрод сравнения в хлоридных и хлоридно-фторидных расплавах. Стеклоуглеродный тигель использовался одновременно как анод и контейнер для расплава.

Совместное электровосстановление ионов диспрозия и гексафторосиликата исследовалось методом циклической вольтамперометрии. Вольтамперные зависимости были получены с помощью электрохимического комплекса Autolab PGSTAT 30 (Ecochemie, Holland), который был сопряжен с компьютером.

В качестве фонового электролита использовали расплав эквимольной смеси NaCl–KCl. Её готовили из предварительно перекристаллизованных и высушенных под вакуумом при 423–472 К хлоридов калия и натрия с последующей плавкой в атмосфере аргона. Электроды для экспериментов были механически очищены тонкой наждачной бумагой, а затем были отполированы [12]. Фазовый состав катодного осадка идентифицировали с помощью рентгеновского дифрактометра DRON-6.

Результаты и обсуждение

Исследование процессов совместного электровосстановления ионов кремния и диспрозия

Чтобы изучить возможность электросинтеза силицидов диспрозия, мы исследовали процесс совместного электровосстановления ионов кремния и диспрозия в галогенидных расплавах.

В наших ранних исследованиях [13] было показано, что вольфрам является наиболее индифферентной подложкой для электроосаждения диспрозия. Поэтому мы провели исследование совместного электровосстановления комплексных ионов хлорида диспрозия и гексафторосиликата на вольфрамовом электроде.

Совместное электровосстановление комплексных ионов хлорида диспрозия и гексафторосиликата проводилось в расплаве NaCl–KCl при 973 К в герметичной кварцевой ячейке в атмосфере очищенного аргона. На рис. 1 представлены циклические вольтамперограммы, соответствующие процессам совместного электровосстановления комплексов кремния и диспрозия.

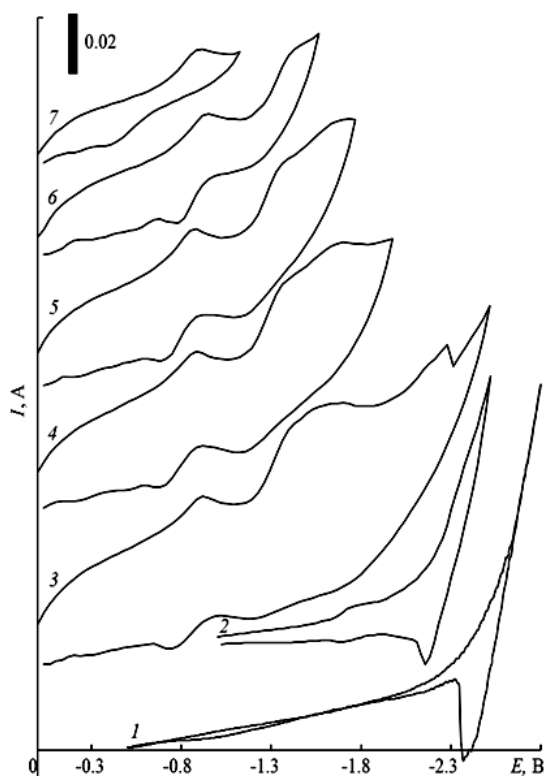


Рис. 1. Циклические вольтамперограммы расплава NaCl–KCl–DyCl₃–K₂SiF₆ при 973 К на вольфрамовом электроде: 1 – NaCl–KCl; 2 – C (DyCl₃) = $3,4 \times 10^{-4}$ моль/см³, 3–7 – C (K₂SiF₆) = $1,7 \times 10^{-4}$ моль / см³. Скорость сканирования V = 0,07 В/с. Потенциалы возврата E, В: 3 – 2,5; 4 – 1,95; 5 – 1,75; 6 – 1,55; 7 – 1,1

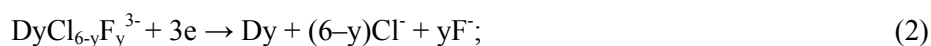
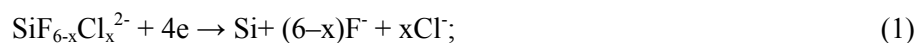
Волна на кривой 2 (рис. 1) при потенциалах $-(2,2 \div 2,3)$ В относительно квазиобратимого стеклоуглеродного электрода соответствует восстановлению комплексных ионов галогенида диспрозия.

Добавление ионов гексафторосиликата в расплав изменяет катодную и анодную части вольтамперограмм (кривые 3–7), катодная волна простирается вдоль оси потенциала. Анодному растворению катодного продукта соответствует несколько волн, которые зависят от концентрации гексафторосиликата при постоянной концентрации DyCl_3 .

Предварительная волна, наблюдаемая на вольтамперограммах до волны электровыделения чистого диспрозия, соответствует электровыделению на поверхности предварительно выделившегося кремния металлического диспрозия. Деполяризация, наблюдаемая при осаждении диспрозия, вызвана взаимодействием диспрозия с кремнием.

Из наших исследований можно сделать вывод, что электросинтез силицидов диспрозия возможен только в кинетическом режиме. Следовательно, процесс электрохимического синтеза может быть представлен как последовательные этапы: электровосстановление более электроположительно-го компонента (кремний); электровосстановление более электроотрицательного компонента (диспрозия) на предварительно осажденном кремнии; диффузия диспрозия и кремния с образованием различных силицидных фаз.

Электрохимические процессы, протекающие при образовании силицидов диспрозия, могут быть представлены следующими уравнениями:



Электрохимический синтез силицидов диспрозия

Электросинтез ультрадисперсионных порошков силицидов диспрозия проводили в расплавленной смеси $\text{NaCl-KCl-DyCl}_3\text{-K}_2\text{SiF}_6$ на вольфрамовом электроде. Изучено влияние температуры, потенциала и концентрации фтор-силиката калия и хлорида диспрозия в электролизной ванне на состав фаз силицида диспрозия при потенциостатическом электролизе.

Выбор компонентов электролитической ванны проводился на основе термодинамического анализа и кинетических измерений совместного электроосаждения диспрозия и кремния из галогенидных расплавов. Из соединений кремния и диспрозия, которые не содержат кислорода, хлорид диспрозия и гексафторосиликат калия имеют сравнительно низкую температуру плавления и хорошую растворимость в эквимольном расплаве KCl-NaCl . Данный фоновый электролит был выбран потому, что напряжение разложения расплавленной смеси KCl-NaCl больше, чем напряжение разложения DyCl_3 и K_2SiF_6 , и хлориды щелочных металлов хорошо растворимы в воде.

Потенциостатическим электролизом были получены в зависимости от состава и параметров синтеза отдельная фаза кремния, высший силицид $\text{DySi}_{1.4}$ (рис. 2) и смесь фаз, включая Dy_5Si_3 (рис. 3). Оптимизация электросинтеза проводилась с целью получения фазы с большим содержанием кремния – силицида $\text{DySi}_{1.4}$, обладающего наиболее ценными свойствами. Следует отметить, что электросинтез фаз Dy_5Si_3 и $\text{DySi}_{1.4}$ не был описан в литературе.

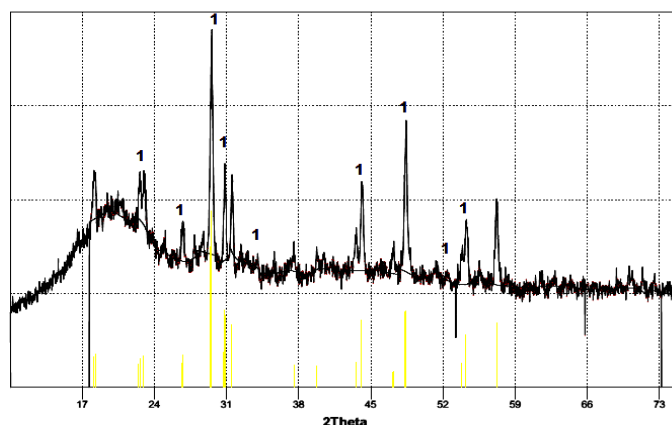


Рис. 2. Рентгенограммы порошка $\text{DySi}_{1.4}$. $E = -2,8$ В. Продолжительность электролиза – 120 минут, $T = 973$ К, подложка – вольфрам. 1 – $\text{DySi}_{1.4}$

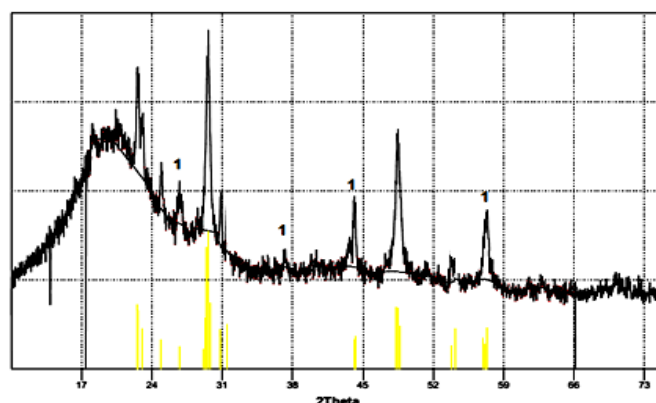


Рис. 3. Порошок Dy_5Si_3 . $E = -2,8$ В. Продолжительность электролиза – 80 мин, $T = 973$ К, подложка – вольфрам. 1 – Dy_5Si_3

Концентрации DyCl_3 и K_2SiF_6 и их соотношения в расплаве подбирались с учётом первой стадии электросинтеза, в ходе которой восстанавливались более электроположительные ионы кремния.

Электровыделение диспрозия начиналось после электровосстановления ионов кремния. При температуре 973 К оптимальная концентрация K_2SiF_6 в расплаве составляет около $8,8 \times 10^{-4}$ моль/см³. Согласно нашим исследованиям, при более высоких концентрациях K_2SiF_6 получение силицидов диспрозия осложнялось неустойчивостью катодного осадка.

Температура электролиза имеет существенное значение при электросинтезе силицидов. Так, при температуре 973 К обеспечивается полное взаимодействие диспрозия и кремния. Следует отметить, что при температуре выше 1073 К ион SiF_6^{2-} термически неустойчив и разлагается с выделением газообразного SiF_4 .

Электросинтез силицидов диспрозия проводили в потенциостатических и гальваностатических режимах. Было отмечено различие результатов синтеза при разных режимах. При гальваностатическом электролизе истинное значение плотности тока известно только в начальный период времени, поскольку во время электролиза значительно изменяется площадь катода. В большинстве случаев мы использовали потенциостатический электролиз, потому что напряжение (потенциал) определяет механизм реакций и контролирует реакцию осаждения. Если анодный материал представляет собой стеклоглерод и напряжение на ванне $U < 1,7$ В, то катодный осадок состоит в основном из кремния при условии, что напряжение $U = (1,7 \div 2,7)$ В была получена смесь разных фаз (Si и Dy_5Si_3). Если напряжение $U = (2,8 \div 2,9)$ В, то катодный осадок состоит из силицида $\text{DySi}_{1,4}$.

На состав катодных осадков влияет и продолжительность электросинтеза. В таблице приведены зависимости фазового состава катодных осадков от параметров электролиза.

Таблица

Влияние продолжительности электролиза
на фазовый состав катодного осадка. $U = 2,8$ В, $T = 973$ К

Состав электролита, вес. %	Продолжительность электролиза, мин			
	10	30–50	70	90 и более
$\text{NaCl} - 37.1$ $\text{KCl} - 47.4$ $\text{DyCl}_3 - 4.5$ $\text{K}_2\text{SiF}_6 - 11.0$	Si	Si, Dy_5Si_3	Dy_5Si_3 , $\text{DySi}_{1,4}$	$\text{DySi}_{1,4}$

Оптимальная продолжительность процесса для высокотемпературного электрохимического синтеза силицидов диспрозия составляет 90–120 минут. Таким образом, процесс синтеза силицидов диспрозия определялся следующими взаимосвязанными параметрами: составом электролитической ванны, напряжением, продолжительностью электролиза и температурой. Оптимальные значения этих параметров были следующими: состав расплава, мас. %: $\text{DyCl}_3 - (4,0 - 5,0)$, $\text{K}_2\text{SiF}_6 - (10,0 - 11,0)$, осталь-

ное – эквимольная смесь NaCl–KCl; напряжение 2,8 В, продолжительность электролиза 90–120 мин, температура 973–1073 К.

Таким образом, механизм электросинтеза силицидов диспрозия заключается в следующем: в потенциостатическом режиме происходит совместное электровосстановление ионов кремния и диспрозия в галогенидном расплаве на катоде, а затем взаимодействие кремния и диспрозия на атомном уровне с образованием ультрадисперсионных порошков силицида диспрозия $\text{DySi}_{1.4}$.

Химический анализ электролита после электролиза показал, что кремний и диспрозий практически полностью извлекаются из расплава. Для дальнейшего продолжения процесса необходимо корректировать составы расплавленных электролитов путем добавления фторсиликата калия и трихлорида диспрозия.

Фазовый состав «катодно-солевых груш» (рис. 4) был идентифицирован с помощью рентгеновского анализа с использованием рентгеновского дифрактометра DRON-6. Выход фазы $\text{DySi}_{1.4}$ составляет 0,15–0,25 г/А×час. Удельная площадь поверхности ультрадисперсных порошков $\text{DySi}_{1.4}$ составляет 5–10 м²/г. Выход фазы Dy_5Si_3 составляет 0,10–0,15 г/А×час. Удельная площадь поверхности ультрадисперсных порошков Dy_5Si_3 составляет 5–10 м²/г.



Рис. 4. «Катодно-солевая груша»

Было уделено большое внимание выщелачиванию катодного осадка и получению фаз силицидов в чистом виде. С этой целью были проведены различные варианты гидрообработки катодного осадка с последующим анализом продукта.

Эксперименты показали, что наилучшим вариантом очистки порошков от солевой фазы является промывка в горячей дистиллированной воде с последующей обработкой раствором гидроксида аммония и промывкой дистиллированной водой с декантацией и центрифугированием.

Выводы

Изучено совместное электровосстановление ионов диспрозия и гексафторсиликат-иона в эквимольном расплаве KCl–NaCl при 973 К на вольфрамовом электроде методом циклической вольтамперометрии.

Анализом вольтамперограмм совместного электровосстановления показано, что потенциалы кремния и диспрозия сильно различаются, электросинтез силицидов диспрозия возможен в кинетическом режиме, и процесс электросинтеза определяется составом электролизной ванны, напряжением на ванне, температурой. Найдены оптимальные параметры электролиза и состава электролизной ванны для получения фазы $\text{DySi}_{1.4}$, обладающего наиболее ценными свойствами.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (Госзаказ № 4.748.2017БЧ).

Библиография

1. Ravn H.L., Bjornstad T., Hoff P., Jonsson O.C., Kugler E., Sundell S., Vosicki B. Methods for Production of Intense Beams of Unstable Nuclei: New Developments at ISOLDE // *Physica Scripta*. 1986. Vol. 34, No. 6A. Pp. 578–584.
2. Tsygankova G., Pasetchnik O., Smirnova N. Analysis of international experience of the production and use of high-purity rare earth and refractory rare metals // *High-Purity Substances*. 1991. Vol. 2. P. 43.
3. Mitterer Ch. Borides in thin film technology // *Journal of Solid State Chemistry*. 1997. Vol. 133, N 1. Pp. 279–290.
4. The results of tests an absorbing material specimens manufactured in Russia and France carried out in the SM and Osiris reactors // 23–27 Fontevraud 5. International symposium. V. 1. Proceedings Contribution of Materials Investigation to the Resolution of Problems Encountered in Pressurized Water reactors. September 2002. Pp. 529–545.
5. Experience and development of WWER-1000 control rod materials // *Contribution of Materials Investigations to Improve the Safety and Performance of LWRs*. 2006. Vol. 6. Pp. 18–22.
6. Sheti R.S. Electrocoating from molten salts // *J. Appl. Electrochem.* 1979. N 9. Pp. 411–426.
7. Taxil P., Chamelot P., Massot L., Hamel C. Electrodeposition of alloys or compounds in molten salts and applications // *J. Mining Metall.* 2003. Vol. 39, N 1-2. Pp. 177–200.
8. Rao G.M., Elwell D., Feigelson R.S. Electrodeposition of Silicon onto Graphite // *J. of Electrochem. Society: electrochemical Science and Technology*. 1981. Vol. 128. Pp. 1708–1711.
9. Брауэр. Руководство по неорганическому синтезу. Т. 4. М.: Мир, 1985. 447 с.
10. Kushkhov H.B., Vindizheva M.K., Mukozheva R.A., Tlenkopachev M.R., Nafonova M.N. Investigation of lanthanum ions electroreduction on tungsten electrode in halide melts at 823 K // *Melts*. 2012. N 1. Pp. 1–10.
11. Kuznetsov S.A., Gaune-Escard M. Redox electrochemistry and formal standard redox potentials of the Eu(III)/Eu(II) redox couple in an equimolar mixture of molten NaCl–KCl // *Electrochimica Acta*. 2001. Vol. 46, N 8. Pp. 1101–1111.
12. Griliches S.Y. Electrochemical and chemical polishing. L.: Mashinostroenie, 1987. Pp. 107–128.
13. Kushkhov H.B., Uzdanova A.S., Qahtan A.M., Uzdanova L.A. Investigation of electrochemical reduction of dysprosium ions in chloride melt on different electrodes // *Melts*. 2013. N 5. Pp. 25–39.

Требования к оформлению научной статьи, представляемой в журнал «Известия Кабардино-Балкарского государственного университета»

Для публикации в журнале «Известия Кабардино-Балкарского государственного университета» принимаются статьи на русском или английском языках, содержащие результаты актуальных фундаментальных и прикладных исследований, передовых наукоемких технологий, научных и научно-методических работ.

1. Основные документы, необходимые для публикации

1.1. Один экземпляр статьи в бумажном виде и на электронном носителе отдельным файлом (на диске); на наклейке диска (дискеты) (обязательно!) указываются фамилия автора (авторов) и название статьи.

1.2. Полные сведения об авторе (авторах) на русском и английском языках в бумажном виде и в электронном варианте, оформленном отдельным от статьи файлом, который включает в себя следующие данные:

- фамилия, имя, отчество (полностью) каждого автора;
- место работы (наименование организации), ученая степень, ученое звание, должность каждого автора;
- контактные телефоны, почтовый индекс и адрес, адрес электронной почты (e-mail) каждого автора.

1.3. Сопроводительное письмо на бланке учреждения, где выполнена работа.

1.4. Внешняя рецензия доктора наук (по желанию).

1.5. Акт экспертизы о возможности опубликования в открытой печати – для физико-математических, химических, биологических, технических, экономических наук и науки о земле.

1.6. Справка об учебе в аспирантуре или докторантуре для аспирантов и докторантов.

1.7. «Лицензионный договор» (один на авторский коллектив) в 2-х экз. Без Договора статья не будет опубликована. Текст Договора размещен на сайте журнала «Известия КБГУ».

2. Правила оформления статьи

2.1. Объем статьи – в пределах 15 страниц формата А4, интервал – 1,5, размер шрифта Times New Roman Сут 14 пт; поля страницы: слева – 3 см, справа – 1 см, сверху – 2,0 см, снизу – 2,5 см.

Краткие сообщения – в пределах 4 машинописных страниц, включающих не более 2 рисунков и 2 таблиц.

2.2. Статья должна включать:

- индекс УДК (универсальная десятичная классификация) в верхнем левом углу;
- название статьи (на русском и английском языках);
- фамилия, имя, отчество автора (авторов) (на русском и английском языках);
- реферат статьи (до 500 знаков) (на русском и английском языках);
- ключевые слова (5–7 слов на русском и английском языках);

• текст статьи, отражающий цель исследования, методы работы, собственно исследования, конкретные выводы;

• Литература (в библиографическом списке нумерация источников должна соответствовать очередности ссылок на них в тексте; номер источника в тексте указывается в квадратных скобках – автоматическая нумерация ссылок не допускается);

- подпись автора (авторов).

2.3. Иллюстрации к статье (рисунки, фотографии) должны быть черно-белыми, четкими (разрешение не менее 300 dpi, расширение *.jpg) и вставлены в текст. Обычный размер иллюстраций – не более половины листа А4. Формулы и символы помещаются в текст с использованием редактора формул Microsoft Education. Таблицы вставляются в текст; ссылки на рисунки и таблицы обязательны; названия таблиц и подписочных подписей обязательны.

2.4. Нумерация страниц обязательна.

2.5. Тип файла в электронном виде – RTF.

Образцы оформления литературы:

книга

Самарский А.А., Гулин А.В. Устойчивость разностных схем. М.: Наука, 1973. 210 с.

Интегральные схемы: Принципы конструирования и производства / под ред. А.А. Колосова. М.: Сов. радио, 1989. 280 с.

статья из книги, сборника, журнала

Петренко В.И., Доготь А.Я. Пневмогидравлический кавитационный процесс // Геодинамические основы прогнозирования нефтегазоносности недр: тезисы докладов 1-й Всесоюзной конференции. М., 1988. Ч. 3. С. 616–617.

Хлынов В.А. Общегосударственное планирование рыночной экономики: Опыт Японии // Экономист. 1994. № 4. С. 89–94.

Базаров А.Ж. О некоторых нелокальных краевых задачах для модельных уравнений второго порядка // Известия вузов. Математика. 1990. Т. 2, № 3. С. 11–15.

диссертации и авторефераты диссертаций

Ерков С.А. Формирование художественного восприятия произведений изобразительного искусства на уроках изобразительного искусства в 5, 6 классах средней общеобразовательной школы: дисс. ... канд. пед. наук. М., 2006. 184 с.

Вахромов Е.Е. Психологические особенности самоактуализации подростков с отклоняющимся поведением: автореф. дисс. ... канд. психол. наук. М., 2003. 30 с.

При несоблюдении указанных правил редакция оставляет за собой право не публиковать статью.

3. Порядок рецензирования

3.1. Рукопись направляется на рецензирование ведущим специалистам в данной области (внешнее и внутреннее рецензирование).

3.2. Результаты рецензирования редакция сообщает автору по электронной почте.

3.2. По результатам рецензирования редколлегия принимает решение о целесообразности опубликования материала, о чем дополнительно сообщается автору.

Статьи представляются в редакционно-издательский отдел ИПЦ КБГУ.

Адрес ИПЦ КБГУ: 360004, г. Нальчик, ул. Чернышевского, 173.

Контактный телефон: (8662) 72-23-13.

E-mail: rio@kbsu.ru, izvestia_kbsu@mail.ru. E-mail-адрес защищен от спам-ботов, для его просмотра у вас должен быть включен Javascript.

Ответственный секретарь редакции – **Шогенова Марина Чашифовна**.

После положительного решения редколлегии о публикации статьи в журнале «Известия КБГУ» автор (или авторы) статьи перечисляет на р. сч. КБГУ плату из расчета 350 руб. (в т.ч. НДС) за страницу рукописи.

Назначение платежа: редакционно-издательские услуги («Известия КБГУ»), код дохода 07430201010010000130, разрешение № 0732069510 от 30.03.05 г. пункт 1. В стоимость входят расходы по доставке журнала по территории России. Автор (или авторы) статьи получает 2 экземпляра журнала бесплатно.

Для выкупа дополнительных номеров журнала необходимо передать в редакцию (ИПЦ КБГУ) письменную заявку с указанием номера и количества экземпляров журнала и перечислить на р. сч. КБГУ плату из расчета 250 руб. (в т.ч. НДС) за один экземпляр журнала с назначением платежа: редакционно-издательские услуги (за журнал «Известия КБГУ»), код дохода 07430201010010000130, разрешение № 0732069510 от 30.03.05 г. пункт 1.

Реквизиты КБГУ для платежей:

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х. М. Бербекова» (КБГУ)

Почтовый и юридический адрес:

360004, Кабардино-Балкарская Республика, г. Нальчик, ул. Чернышевского, 173

Телефон: 42-25-60,

Voice/fax: +7(495) 3379955

Телетайп: 257245 «Альфа»

E-mail: bsk@kbsu.ru

ОКПО 02069510

ОКОНХ 92110

ОГРН 1020700739234 от 22.07.11г.

ОКОГУ 13240

ОКАТО 83401000000

ОКЭВД 80.30.1

ОКОПФ 72

ОКФС 12

Банковские реквизиты:

Получатель:

ИНН 0711037537/ КПП 072501001

Отдел № 1 УФК по Кабардино-Балкарской Республике (0401 КБГУ л/с 20046Х17540)

Банк получателя:

ГРКЦ НБ Кабардино-Балкарск. Респ. Банка России г. Нальчика

БИК 048327001

Р/с 40501810100272000002

КБК 00000000000000000130

Копия платежного документа передается или высылается в редакцию журнала по электронной почте.

**ИЗВЕСТИЯ КАБАРДИНО-БАЛКАРСКОГО
ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА**

**PROCEEDINGS OF THE
KABARDINO-BALKARIAN
STATE UNIVERSITY**

ТОМ VIII, № 1, 2018

Редактор *Л.З. Кулова*
Компьютерная верстка *Е.Л. Шериевой*
Корректор *Л.З. Кулова*

В печать 14.03.2018. Формат 60х84 ¹/₈.
Печать трафаретная. Бумага офсетная.
9,30 усл.п.л. 9,0 уч.-изд.л.
Тираж 1000 экз. Заказ № 8332.
Кабардино-Балкарский государственный университет.
360004, г. Нальчик, ул. Чернышевского, 173.

Издательство КБГУ.
360004, г. Нальчик, ул. Чернышевского, 173.