

**РАЗДЕЛ А**

**ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ  
НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ  
И ГЕТЕРОГЕННЫХ СИСТЕМ**

## ФЛУКТУАЦИОННЫЕ ЯВЛЕНИЯ В ДВУМЕРНЫХ И КВАЗИДВУМЕРНЫХ СИСТЕМАХ ВБЛИЗИ ТОЧКИ МАГНИТНОГО РАЗУПОРЯДОЧЕНИЯ

Е.Б. Амитин, К.Р. Жданов

*ИНХ СО РАН, просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090*

Особенности флуктуационных явлений в двумерных и квазидвумерных системах вызывают значительный интерес исследователей к свойствам таких систем. Теоретические исследования реальных квазидвумерных структур рассмотрены в работах Косевича, Воронова и Манжоса. Нами были проведены экспериментальные исследования температурных зависимостей дилатометрических и термодинамических свойств на особочистых образцах диспрозия. Совершенство образцов характеризовалось отношением электросопротивлений  $R_{300}/R_{4.2}$ . Это отношение для исследуемых образцов варьировалось от 80 до 200.

Известно, что в рамках модели Бэка и Мукамеля критический индекс (КИ) для изотропной системы с четырехкомпонентным параметром порядка составляет величину  $\alpha = -0.17$ . Реально оказывается, что величина КИ существенно зависит от положения интервала аппроксимации по отношению к температуре Нееля  $T_N$ . При приближении интервала аппроксимации  $\Delta T$  к температуре Нееля, величины КИ резко возрастают до физически неразумных величин ( $\alpha \gg 1$ ). Кроме того, исчезает адекватность описания экспериментальных данных степенными функциями.

Нами были экспериментально получены температурные зависимости коэффициента линейного расширения диспрозия различной чистоты. Измерения проводились при нагревании и охлаждении монокристаллического образца вдоль гексагональной оси. Исследования показали отсутствие каких-либо признаков скачкообразных изменений параметров решетки в точке Нееля при нагревании образцов. Эти факты свидетельствуют о наличии фазового перехода 2 рода в точке Нееля в диспрозии. Однако, при охлаждении образцов из парамагнитной фазы параметры кристаллической решетки изменялись по другим закономерностям. Переохлаждение на несколько градусов ниже температуры Нееля приводило к резким скачкообразным изменениям параметра решетки и возвращению на исходную температурную зависимость, полученную при нагревании образцов. Похожие температурные зависимости были получены в нейтронографических экспериментах.

## ОСОБЕННОСТИ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ДИСПРОЗИЯ ВБЛИЗИ ТЕМПЕРАТУРЫ НЕЕЛЯ

Е.Б. Амитин, К.Р. Жданов

*ИНХ СО РАН, просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090*

В конце 60-х годов прошлого века появились работы Мермина, Вагнера и Хоенберга, в которых было показано, что в идеальных двумерных изотропных системах не может существовать фаза с отличным от нуля параметром дальнего порядка. Тем не менее, расчеты Березинского, выполненные в 1970 году, а также более поздние теоретические исследования Костерлица и Таулесса, показали, что в таких системах возможно существование фазового перехода. Этот переход связан с образованием вихревых пар, закрученных в противоположные стороны. Такой переход получил наименование фазовый переход Березинского-Костерлица-Таулесса (БКТ). Теоретические исследования реальных квазидвумерных структур были рассмотрены также в работах Косевича, Воронова и Манжоса.

Нами были проведены экспериментальные исследования температурной зависимости теплоемкости  $C_p(T)$  диспрозия. Характер аномалий  $\Delta C_{an}(T)$  в окрестности температуры Нееля  $T_N$  не согласуется с поведением, типичным для трехмерных изотропных систем. В непосредственной близости от температуры Нееля ( $\tau = \frac{T - T_N}{T_N} < 0,005$ ) наблюдается

сложный характер температурных зависимостей аномалий и других термодинамических свойств.

Известно, что аномальные составляющие экспериментальных данных вблизи точки Нееля обычных трехмерных систем удовлетворительно описываются степенными функциями. Адекватное описание полученных нами экспериментальных данных удалось получить при аппроксимации аномальной составляющей теплоемкости  $\Delta C_{an}$  функцией БКТ:

$$\Delta C_{an} / T = A + B \tau^{-2} \exp(-b / \sqrt{\tau})$$

Дилатометрические, нейтронографические и магнитные исследования, проведенные на монокристаллах диспрозия, были выполнены при нагревании и охлаждении образца. Вблизи точки Нееля эти исследования обнаружили гистерезисные явления, которые исчезают в случае, когда эксперимент выходит за определенный температурный интервал.

## ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ВОЗМОЖНОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ ПОРОШКОВ НИТРИДОВ БОРА И АЛЮМИНИЯ МЕТОДОМ СЖИГАНИЯ АЭРОВЗВЕСЕЙ ПОРОШКОВ МЕТАЛЛОВ

В.Н. Анциферов<sup>1</sup>, В.И. Малинин<sup>2</sup>, А.Ю. Крюков<sup>2</sup>, С.Е. Порозова<sup>1</sup>

<sup>1</sup>ГНУ “Научный центр порошкового материаловедения”, ул. Профессора  
Поздеева, 6, Пермь, 614013

<sup>2</sup>Пермский ГТУ, Комсомольский просп., 29, Пермь, 614000

Исследуются процессы горения порошковых материалов в потоках активных газов для создания промышленных методов получения ультрадисперсных порошков (УДП). Ранее на примере управляемого синтеза ультрадисперсного оксида алюминия была теоретически и экспериментально подтверждена возможность осуществления таких технологий [1].

Проведена термодинамическая оценка возможности получения УДП AlN и BN путём сжигания алюминия и бора в потоках активных газов. Для процессов горения алюминия и бора в воздухе, с дожиганием в азоте, показано, что существуют такие интервалы значений расходов компонентов, при которых значительная доля массы конденсированных продуктов сгорания состоит из УДП нитрида. Факты реализации реакции азотирования металлов (при температуре более 1000 К) сообщают авторы работы [2], в которой исследовалось воспламенение насыпок алюминиевых и магниевых порошков в азоте. Образование нитрида алюминия при распространении пламени по алюминиево-воздушным смесям, при некоторых значениях параметров, подтверждено и в экспериментах [3]. Отсюда следует, что азот способен поддерживать горение металлических порошков, в определенных условиях вступая с ними в реакцию.

Таким образом, результаты предварительных исследований показывают возможность применения процессов сжигания порошков металлов для получения УДП нитридов алюминия и бора и целесообразность более глубоких исследований и экспериментальной отработки данного метода.

1. Воспламенение и горение аэровзвеси алюминия в реакторе высокотемпературного синтеза порошкообразного оксида алюминия /Малинин В.И., Коломин Е.И., Антипин И.С. //Физика горения и взрыва. 2002. Т.38. № 5. – С. 41-51.

2. Е.И.Попов, В.П.Великанова. Воспламенение алюминиево-магниевых порошков в азоте. В кн.: Физика аэродисперсных систем. Киев-Одесса: Вища шк.1982, вып.24. С. 48.

3. Роль реакции азотирования в распространении пламени по переобогащенным металловоздушным смесям /Ягодников Д.А., Сухов А.В., Малинин В.И., Кирьянов И.М. //Вестник МГТУ. Сер. Машиностроение. 1990. №1. С. 121-124.

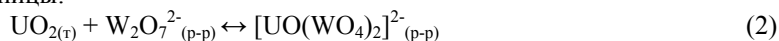
## ТЕРМОДИНАМИКА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ДИОКСИДА УРАНА С РАСПЛАВАМИ СИСТЕМЫ $\text{Li}_2\text{WO}_4 - \text{Li}_2\text{W}_2\text{O}_7$

В.К. Афоничкин, Л.Г. Хрустова, В.В. Семеновых  
ИВТЭ УрО РАН, ул. С. Ковалевской, 20, Екатеринбург, 620219

Методом изотермического насыщения с использованием химического и вольтамперометрического контроля концентрации растворенного урана изучена температурная зависимость растворимости  $\text{UO}_2$  в вольфраматных расплавах  $(1-x)\text{Li}_2\text{WO}_4 + x\text{WO}_3$  ( $x = 0,05 \dots 0,5$  м.д., шаг 0,05 м.д.) под инертной атмосферой при температурах от линии ликвидуса до  $940^\circ\text{C}$ . Проведено математическое моделирование равновесного ионного состава образующихся растворов U(IV) на основе термодинамических модельных представлений, предложенных А.Н. Барабощкиным с соотр.. По результатам анализа проб равновесных по отношению к  $\text{UO}_2$  расплавленных смесей  $(1-n)\text{Li}_2\text{WO}_4 + n\text{Li}_2\text{W}_2\text{O}_7$  определены мольнодолевые концентрации растворенного  $\text{UO}_2$  в солевых композициях, содержащих от 0,(1) до 1,0 м.д.  $\text{Li}_2\text{W}_2\text{O}_7$ . Проведена статистическая обработка изотерм растворимости  $\text{UO}_2$  в зависимости от состава растворителя. Установлено, что максимальные коэффициенты корреляции достигаются при аппроксимации изотерм уравнением:

$$[\text{UO}_2]_p = A + B \cdot [\text{W}_2\text{O}_7]_o \quad (1)$$

С позиций формальной химической термодинамики линейный характер полученных зависимостей свидетельствует о том, что химическое взаимодействие  $\text{UO}_2$  с растворенным  $\text{Li}_2\text{W}_2\text{O}_7$  описывается уравнением, в котором стехиометрический коэффициент при  $\text{Li}_2\text{W}_2\text{O}_7$  не отличается от единицы:



В результате статистической обработки экспериментальных данных с использованием этой модели получено уравнение условной константы равновесия  $K^*$ :

$$\ln K^* = (0,421 \pm 0,526) + (-3035 \pm 593) / T \quad (3)$$

Определены основные термодинамические характеристики исследованной реакции:

$$\Delta G^* = \Delta H^* - T \cdot \Delta S^* = (25233 \pm 4930) - T \cdot (3,500 \pm 4,373), \text{ дж/моль} \quad (4)$$

**ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗООБРАЗОВАНИЯ В ТРОЙНЫХ СИСТЕМАХ МОЛИБДАТОВ  $Me_2MoO_4 - AMoO_4 - Zr(MoO_4)_2$ , ГДЕ  $Me=Li, Na, K, Tl, A=Ca, Sr, Ba, Pb$**

Б.Г. Базаров, А.Е. Сарапулова, Ж.Г. Базарова  
 БИП СО РАН, ул. Сахьяновой, 6, Улан-Удэ, 670047

В настоящее время проводятся комплексные систематические исследования фазообразования в тройных системах молибдатов. Тройные молибдаты имеют каркасную структуру и поэтому могут применяться в качестве твердых электролитов, а также обладать рядом других функциональных свойств.

В ходе исследования фазообразования (в субсолидусной области 500-600°C) в тройных системах  $Me_2MoO_4 - AMoO_4 - Zr(MoO_4)_2$ , где  $Me=Li, Na, K, Tl, A=Ca, Sr, Ba, Pb$ , установлено существование и определено строение (соответствующие данные см. в таблице) тройных молибдатов состава 5:1:3 (мольное соотношение). В таллиевой системе соединение такого состава образуется со всеми двухвалентными элементами кроме бария, а в калиевой системе – только с кальцием и свинцом. В литиевой и натриевой системах образование новых фаз не обнаружено.

Синтез образцов осуществляли методом твердофазной реакции. Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили на порошковом дифрактометре Advance D8 ( $CuK_{\alpha}$ -излучение). Уточнение параметров элементарных ячеек выполняли по однозначно проиндцированным линиям порошковых рентгенограмм с использованием программы ПОЛИКРИСТАЛЛ [1].

Соединение	Пр. гр.	Параметры элементарных ячеек, Å	
		a	c
$K_5Ca_{0.5}Zr_{1.5}(MoO_4)_6$	$R\bar{3}$	10.641(1)	37.77(2)
$K_5Pb_{0.5}Zr_{1.5}(MoO_4)_6$	$R\bar{3}$	10.656(1)	37.92(1)
$K_5Pb_{0.5}Hf_{1.5}(MoO_4)_6$	$R\bar{3}$	10.739(2)	37.933(9)
$Tl_5Mg_{0.5}Zr_{1.5}(MoO_4)_6$	R3c	10.616(1)	37.959(6)
$Tl_5Ca_{0.5}Zr_{1.5}(MoO_4)_6$	R3c	10.677(2)	38.31(1)
$Tl_5Sr_{0.5}Zr_{1.5}(MoO_4)_6$	R3c	10.678(3)	38.59(2)
$Tl_5Pb_{0.5}Zr_{1.5}(MoO_4)_6$	R3c	10.680(3)	38.63(3)

По известной структуре полученного нами ранее соединения  $K_5Pb_{0.5}Hf_{1.5}(MoO_4)_6$  были проиндексированы параметры соединений с калием. Результаты структурного анализа соединения  $Tl_5Mg_{0.5}Zr_{1.5}(MoO_4)_6$  [2] положены в основу индексирования рентгенограмм таллиевых соединений.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант №04-03-32714).*

1. Цыбуля С.В., Черепанова С.В., Соловьева Л.П. // Журн. структур. химии. 1996. Т. 37. №2. С. 379.
2. Клевцова Р.Ф., Базарова Ж.Г., Глинская Л.А. и др. // Журн. неорган. химии. 2003. Т. 48. № 9. С. 1547.

**ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМАХ**  
**Tl<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>-Ln<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>-Hf(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, ГДЕ Ln=La, Tb, Er, Tm, Yb, Lu**

Б.Г. Базаров, О.Д. Чимитова, Ж.Г. Базарова  
БИП СО РАН, ул. Сахьяновой, 6, Улан-Удэ, 670047

Сложные соединения, образующиеся в тройных системах, включающих молибдаты одно-двух-четырёхвалентных металлов, достаточно подробно изучены [1, 2]. Широкие возможности изменения состава и свойств при замещении молибдатов двухвалентных металлов на молибдаты трехвалентных представляют интерес при разработке твердых электролитов. Информация о характере фазовых равновесий в тройной системе Tl<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>-Ln<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>-Hf(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, где Ln=La, Tb, Er, Tm, Yb, Lu отсутствуют.

Целью данной работы является изучение фазообразования в системах, где в качестве Ln<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> использованы молибдаты редкоземельных элементов La, Tb, Er, Tm, Yb, Lu.

Методом рентгенофазового анализа (дифрактометр “Advance D8” фирмы Bruker AXS с графитовым монохроматором) исследованы фазовые равновесия в субсолидусной области тройной солевой системы Tl<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>-Ln<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>-Hf(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> при 450-500<sup>0</sup>С. Было установлено образование тройных молибдатов состава 5:1:2 в системах с редкоземельными элементами Tb, Er, Tm, Yb, Lu. В системе Tl<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>-La<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>-Hf(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> тройные молибдаты в условиях нашего эксперимента не образуются.

Полученные тройные молибдаты изоструктурны Tl<sub>5</sub>Mg<sub>0.5</sub>Zr<sub>1.5</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>6</sub> [3]. Результаты структурного анализа данного соединения положены в основу индирования рентгенограммы полученных молибдатов Tl<sub>5</sub>YbHf(MoO<sub>4</sub>)<sub>6</sub> (a=b=10,693(2), c=38,29(1)) и Tl<sub>5</sub>LuHf(MoO<sub>4</sub>)<sub>6</sub> (a=b=10,664(3), c=38,22(1)). Данные молибдаты кристаллизуются в тригональной сингонии (R3c). Параметры решетки соединений уточняли по проиндированным дифрактограммам с помощью программы ПОЛИКРИСТАЛЛ [4].

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант №04-03-32714).*

1. Клевцова Р.Ф., Базарова Ж.Г., Глинская Л.А. и др. // ЖСХ. 1994. Т. 35. № 3. С. 11
2. Базарова Ж.Г., Базаров Б.Г., Клевцова Р.Ф. и др. // ЖСХ. 1994. Т. 39. № 6. С. 1007.
3. Клевцова Р.Ф., Базарова Ж.Г., Глинская Л.А. и др. // ЖСХ. 2003. Т. 48. № 9. С. 1547
4. Цыбуля С.В., Черепанова С. В., Соловьева Л.П. // ЖСХ. 1996. Т. 37. № 2. С. 379.

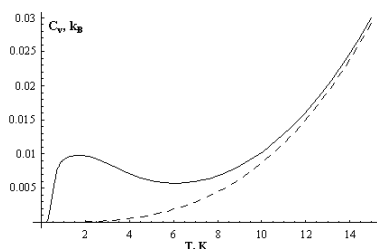


## НИЗКОТЕМПЕРАТУРНАЯ ТЕПЛОЕМКОСТЬ МАГНИТОРАЗБАВЛЕННЫХ ИОННЫХ КРИСТАЛЛОВ, СОДЕРЖАЩИХ КОМПЛЕКСЫ СМЕШАННОЙ ВАЛЕНТНОСТИ

В.В. Банников

*ИХТТ УрО РАН, ул. Первомайская, 91, Екатеринбург, 620219*

Представлен теоретический прогноз особенностей поведения теплоемкости кристаллов, содержащих примесные пары магнитных ионов смешанной валентности (СВ) [1,2] при низких температурах. Обменно-связанные пары 3d-ионов вносят спиновый вклад в теплоемкость, обладающий особенностью типа Шоттки [3]. Однако последний для пар эквивалентных ионов (при концентрациях менее 1% мол. доли) во всем температурном диапазоне не вносит существенных поправок в теплоемкость кристалла, как показывают оценки при разумных значениях температуры Дебая ( $\Theta_D \sim 100-400$  К) и обменного параметра  $|J| > 20$  К. В то же время в соединениях, содержащих пары СВ с локализованным низкосимметричными полями дефектов избыточным зарядом [4], уже при концентрации пар  $\sim 1\%$  мол. доли в области низких температур ожидается заметное отклонение от зависимости  $C_v \sim (T/\Theta_D)^3$ , выражающееся прежде всего в появлении низкотемпературного максимума вследствие увеличения роли спинового вклада. Характерный вид прогнозируемой



зависимости приведен на рисунке (штрихом показан решеточный вклад в модели Дебая,  $\Theta_D = 300$  К, концентрация пар  $\sim 1\%$  мол. доли). Прогноз основан на сравнительной малости энергетической щели между основным и резонансным обменными мультиплетами пары СВ вследствие конкуренции

сверхобменного, антиферромагнитного (например, в парах  $Ni^{2+}-Ni^{+}$ ) и резонансного [4], ферромагнитного вкладов в обменный параметр.

1. Eremin M.V., Nikitin S.I., Prosvirmin S.Yu., Silkin N.I., Yusupov R.V. //Solid State Communications. 2001. v.117. p. 297–301.
2. Джолдошов Б.К., Кидибаев М.М., Королева Т.С., Черепанов А.Н., Райков Д.В., Иванов З. В.Ю., Рябухин О.В.//ФТТ. 2005. т.47, № 8. с.1415-1416 (в печати)
4. Цукерблат Б.С., Белинский М.И. Магнетохимия и радиоспектроскопия обменных кластеров.//Кишнев, "Штиинца". 1983. с. 15-76
5. Банников В.В., Митрофанов В.Я.//ФТТ. 2005. т.47, №8. с.1474-1476 (в печати)

## ОСОБЕННОСТИ ДИФФУЗИИ ИОНОВ КИСЛОРОДА В СОЕДИНЕНИИ $\text{NiO}_{1-x}$

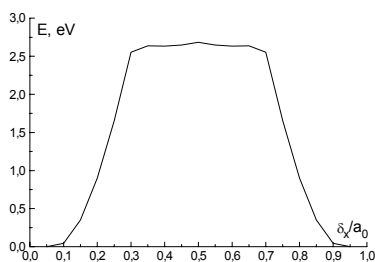
В.В. Банников<sup>1</sup>, В.Я. Митрофанов<sup>2</sup>

<sup>1</sup> ИХТТ УрО РАН, ул. Первомайская, 91, Екатеринбург, 620219

<sup>2</sup> ИМет УрО РАН, ул. Амундсена, 101, Екатеринбург, 620016

В рамках приближения парных потенциалов [1] было выполнено моделирование процесса диффузии иона кислорода в нестехиометрическом соединении  $\text{NiO}_{1-x}$  со структурой хлорида натрия. Предполагалось, что в процессе роста кристалла имеет место образование вакансий в кислородной подрешетке, и что компенсация образующегося при этом избыточного положительного заряда осуществляется за счет образования комплекса смешанной валентности  $\text{Ni}^{2+}\text{-Ni}^+$  вблизи вакансии. Показано, что наименьшее значение энергии активации диффузионного процесса имеет место при миграции иона  $\text{O}^{2-}$  к вакансии вдоль направления  $[1,1,0]$  (или кристаллографически эквивалентных). Был выполнен расчет диффузионного потенциального барьера для указанного направления миграции, результаты которого показаны на рисунке (где  $a_0$  – равновесное расстояние Ni-O,  $\delta_x = \delta_y$  – x,y-составляющие величины смещения иона  $\text{O}^{2-}$  из положения равновесия). Полученная форма потенциального барьера (т.н. “усеченный колокол”) объясняется энергетически выгодным перераспределением в процессе диффузии избыточных электронов между ближайшими обменно-связанными ионами Ni (“от старой вакансии к новой”).

Расчетное значение энергии активации диффузии (высота барьера) равно 2.7 эВ, что находится в неплохом соответствии с экспериментальными данными [2,3], согласно которым энергия активации составляет 2.5 эВ.



1. Никифоров А.Е., Шашкин С.Ю. //ФТТ. 1997. т. 39, № 6. с. 1094–110.
2. Kofstad P. Nonstoichiometry, diffusion and electrical conductivity in binary metal oxides.// N.Y. Wiley-Interscience, 1972.
3. Wagner J.B. Electrical conductivity, diffusion and minority defects in some transition-metal oxides.// In: Defects and transport in oxides. Plenum Press, N.Y.-London.1973, p.283-301.

## ПРЕВРАЩЕНИЯ НАНОСТРУКТУР В ЖИДКИХ МЕТАЛЛАХ

А.С. Басин

*ИТ СО РАН, просп. Акад. Лаврентьева, 1, Новосибирск, 630090*

Термином «наноструктура» целесообразно обозначать атомную и/или молекулярную структуру веществ на расстояниях от 0,01 нм, то есть примерно от размеров атома и молекулы водорода. Модельный «миникластер» Cs имеет диаметр около 0,16 нм, однако именно в таком пространстве формируются некоторые макросвойства жидкого цезия.

В данном сообщении излагаются основные результаты исследования взаимосвязей свойств жидких металлов между точкой плавления и критической точкой жидкость/пар. На основе множества известных структурных данных, полученных дифракционными методами, были сформулированы несколько гипотез, в частности: 1) 1-е координационное число  $z_1$  большинства металлов не изменяется при плавлении, а 1-е межатомное расстояние  $r_1$  уменьшается; 2) величины  $z_1$  и  $r_1$  не изменяются при нагреве металла от точки плавления  $T_m$  до критической  $T_c$ ; 3) сферический атомный объем  $v_a$  идеального металла одинаков при  $T=0$  К, в расплаве при  $T_m$  и в критической жидкости при  $T_c$ ; 4) молярный критический объем может определяться по формуле Ван-дер-Ваальса  $V_c = 3b_a \cdot N_A$ , где модельный  $b_a = v_a(1+z_1)/(z_1/2)$ , а  $N_A$  – число Авогадро.

На этой основе, с использованием собственных и других экспериментальных данных о жидкостных  $V_l(T)$  построена методика оценки триады свойств  $V_c, T_c, P_c$  и проведены расчеты для более 50 металлов. У трех щелочных металлов K, Rb, Cs получено практически полное совпадение с известными экспериментальными данными, а у остальных – полученные цифры не выходят за пределы известных других оценок.

Из этих соответствий можно сделать ряд выводов: 1) нано-, микро- и макроструктуры жидких металлов базируются на свойствах одинаковых миникластеров  $N_{lc} = N_A/(1+z_1)$ ; 2) все миникластеры связаны между собой через атомы 1-х координационных сфер; 3) в плотном расплаве при  $T_m$  миникластеры разделены между собой специфическими вакансиями плавления; 4) в интервале между  $T_m$  и  $T_c$  наноструктура жидкого металла изменчива, но может быть охарактеризована как кластерно-цепочечная; 5) увеличение объема  $V_l$  при нагреве связано с появлением и увеличением количества специфических жидкостных «вакансий»; 6) переход через критическую точку – это переход с разрывом межкаластерных связей, распадом миникластеров, превращением «вакансий» в свободный объем, а миникластеров – в свободные атомы и ассоциаты.

**РАСШИРЕННОЕ МАСШТАБНОЕ УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ  
ДЛЯ ОПИСАНИЯ ПОВЕДЕНИЯ  $PVT$  – ЗАВИСИМОСТЕЙ И  
ТЕПЛОЕМКОСТИ В КРИТИЧЕСКОЙ ОБЛАСТИ ФЛЮИДОВ**

П.П.°Безверхий, В.Г.°Мартынец, Э.В.°Матизен  
ИНХ СО РАН, просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090  
e-mail: [mart@che.nsk.su](mailto:mart@che.nsk.su)

Для вывода масштабного уравнения состояния (УС) мы предложили выражение для скейлингового поля  $h_1$ , явно зависящее от бинадальи:

$$h_1 = m A_1 |A_1|^{\delta-1} + k A_1 [(h_2 - h_s)^\gamma - (h_b - h_s)^\gamma - |h_b|^\gamma],$$

здесь  $h_1, h_2$  – обобщенные поля,  $A_1, A_2$  – сопряженные им плотности,  $h_b = -q|A_1|^{1/\beta}$  – значения  $h_2$  на пограничной кривой,  $h_s = -q_s|A_1|^{1/\beta}$  – значения  $h_2$  на псевдоспинадальи,  $\delta, \gamma$  и  $\beta$  – критические индексы,  $m, k$  – константы. Такой вид УС имеет правильные асимптотики и позволяет описать всю асимптотическую область симметричной системы (модели Изинга) вблизи критической точки (КТ). Применяя преобразование Покровского для перехода к переменным  $PVT$  и решая дифференциальное уравнение для энтропии  $\sigma$  флюида, мы получили масштабное УС жидкости в виде:

$$\pi = -k(q_s - q)^\gamma \Delta\tilde{\rho} |\Delta\tilde{\rho}|^{\delta-1} \left(1 + \frac{\delta}{1+\delta} \Delta\tilde{\rho}\right) + k(\tau + q_s |\Delta\tilde{\rho}|^{1/\beta})^\gamma (\Delta\tilde{\rho} + \Delta\tilde{\rho}^2) -$$

$$k\tau |\tau|^{\gamma-1} \Delta\tilde{\rho}^2 \left(\frac{1}{2} + \frac{\gamma\beta}{1+2\beta} \frac{q_s |\Delta\tilde{\rho}|^{1/\beta}}{\tau}\right) + (M - a)\tau + C_1 \tau^2 / 2$$

Здесь  $\pi, \Delta\tilde{\rho}, \tau$  – относительные отклонения давления, плотности и температуры от критических значений,  $m, k, a$  – подгоночные константы,  $M, q, q_s, C_s$  – коэффициенты, рассчитываемые по значениям  $m, k, a$ . Это уравнение описывает  $P, \rho, T$ - данные в широкой области вблизи КТ гелия, воды и этилена лучше, чем широко известное масштабное уравнение Скофилда. Оно значительно проще других уравнений и удобнее при практическом применении. Для теплоемкости  $C_v$  на изохоре в соответствии с новым УС получено выражение, имеющее правильные асимптотики на выделенных линиях вблизи КТ ( $C_1$  – константа, отражающая вклад регулярной составляющей  $C_v$  в критической области):

$$C_v = \frac{TP_k}{T_k^2 \rho} \left(\frac{\partial \sigma}{\partial \tau}\right)_\rho = \frac{P_k T}{T_k^2 \rho} \left[-k\gamma(\gamma-1)\right] (\tau + q_s |\Delta\tilde{\rho}|^{1/\beta})^{\gamma-2} \Delta\tilde{\rho} d\Delta\tilde{\rho} + C_1$$

**ФОРМАЛЬНЫЙ ЭЛЕМЕНТ, ИСХОДНЫЙ И  
ДЕТАЛЬНЫЙ КОМПОНЕНТЫ, ФАЗА И ХИМИЧЕСКАЯ ФОРМА  
В ХИМИКО-ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОМ МОДЕЛИРОВАНИИ  
СОСТОЯНИЙ ВЕЩЕСТВА  
В ГОМО- И ГЕТЕРОГЕННЫХ СИСТЕМАХ**

В.И. Белеванцев

*ИНХ СО РАН, просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090*

Технологии получения количественных знаний о превращениях веществ на уровне идентификаций и характеристик химических форм (species) в качестве реагентов пока имеют гораздо более низкий уровень развития (по многим причинам), чем технологии получения соответствующих знаний для индивидуальных (т.е. из одного компонента) фаз.

Чтобы улучшить ситуацию, с фундаментальным уравнением Гиббса (произвольно взятая фаза в безградиентном состоянии):

$$dU = TdS - PdV + \sum_{i=1}^{k^*} (\mu_i^* dn_i^*), \quad k^*, \quad (1)$$

представленным в терминах исходных (независимых по Гиббсу!) компонентов ( $n_i^*$ ), мы предложили [1] совместно рассматривать еще два:

$$dU = TdS - PdV + \sum_{i=1}^l (\mu_i dn_i), \quad l \geq k^*, \quad (2)$$

$$dU = TdS - PdV + \sum_{i=1}^k (\mu_i dn_i^*) - \sum_{j=1}^{l-k} (A_j d\zeta_j), \quad l \geq k \geq k^*, \quad (3)$$

где  $n_i$  – мольные количества детальных компонентов;  $n_i^*$  – исходных компонентов, стехиометрия «формульных» частиц которых совпадает со стехиометрией  $k$  детальных, избранных в базисные;  $n_{(j)} = \zeta_j$  – координата  $j$ -той базисной реакции (адрес индексов в (1-3) нужно согласовать):

$$\sum_{i=1}^k \nu_{ij} X_i = Y_j. \quad (4)$$

Коэффициенты  $\nu_{ij}$  перед стехиометрическими формулами химических форм (и/или индивидуальных фаз, в общем случае), включенных в список  $k$  базисных реагентов, могут быть нулевыми, положительными и отрицательными. Детальные компоненты и соотносимые с ними формы (и/или фазы), не участвующие в рассматриваемых стехиометрических связях, включаются в число базисных с нулевыми коэффициентами во всех  $(l - k)$  уравнениях. Понятие о формальных элементах упрощает процедуры построения стехиометрических матриц, пользование уравнениями (1-4), учет локальности и частичности равновесий.

## ТЕПЛОЕМКОСТЬ КОМПЛЕКСОВ ЖЕЛЕЗА(II) С 1,2,4-ТРИАЗОЛАМИ

Г.А.°Березовский, Д.П.°Пищур, М.Б.°Бушуев, Л.Г.°Лавренова  
ИИХ СО РАН, просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090

Термодинамические свойства комплексов железа(II) с электронной конфигурацией  $3d^6$  в октаэдрическом окружении активно изучаются. В некоторых из этих соединений при изменении температуры наблюдается электронный переход с изменением мультиплетности (спиновый переход). Основные черты спинового перехода в комплексах Fe(II) с 1,2,4-триазолами: а) изменение магнитного момента; б) изменение структуры вещества; в) аномалия теплоемкости  $C_p$ ; г) изменение окраски вещества (термохромизм).

Образцы комплексов  $Fe(Htrz)_3V_{10}H_{10}H_2O$  (**I**) и  $Fe(NH_2trz)_3V_{10}H_{10}H_2O$  (**II**) были исследованы методом вакуумной адиабатической калориметрии. Были получены зависимости молярной теплоемкости от температуры  $C_p(T)$  в интервале от 85 до 300 К. Следует отметить, что массы образцов были очень малы (менее 200 мг) и составляли менее одного процента от массы пустой ампулы. По этой причине точность измерения  $C_p$  снижалась, тем не менее среднеквадратичное отклонение экспериментальных точек от сглаженной кривой  $C_p(T)$  не превышало двух процентов.

Аномалия теплоемкости на зависимости  $C_p(T)$  комплекса **I** наблюдается вблизи 234 К. Эта аномалия соответствует спиновому фазовому переходу и хорошо согласуется с магнетохимическими данными. Спиновый переход сопровождается изменением окраски вещества (белая  $\Leftrightarrow$  розовая). Энтальпия перехода  $\Delta_c H$  равна 15.4 кДж/моль,  $\Delta_c S = 65.7$  Дж/моль.К. При измерении теплоемкости наблюдался температурный гистерезис в области перехода. Можно заключить, что спиновый переход в комплексе **I** является фазовым переходом первого рода.

В комплексе **II** спиновый переход отсутствует. Таким образом, от выбора лиганда зависят магнитные свойства исследованных комплексов.

## НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА *трис*-АЦЕТИЛАЦЕТОНАТА ИРИДИЯ

М.А.°Беспятов, В.Н.°Наумов, П.А.°Стабников, И.К.°Игуменов  
ИНХ СО РАН, просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090  
[bespytov@che.nsk.su](mailto:bespytov@che.nsk.su)

Бета-дикетонаты металлов переходят в газовую фазу при относительно невысоких температурах. Это позволяет использовать эти соединения в качестве прекурсоров в газо-фазном термолитизе для получения металлических и окисных покрытий. При разработке технологических процессов требуется знание физико-химических свойств этих соединений. Термодинамические свойства  $\beta$ -дикетонатов при низких температурах недостаточно изучены. В данной работе мы впервые представляем результаты экспериментального изучения термодинамических свойств трис-ацетилацетоната иридия  $\text{Ir}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$  в интервале 5-320 К.

Образец получен по методике описанной в работе [1]. Он представляет собой кристаллический порошок жёлтого цвета с размерами кристаллитов  $\sim 0.5$  мкм. Рентгенофазовый анализ показывает однофазность образца. Структура кристаллов соответствует структуре, установленной в литературе. Температура плавления, определённая на столике Бозтиуса, равна 269°C.

Теплоёмкость образца  $C_p(T)$  измерена адиабатическим методом на установке [2, 3]. В калориметр было загружено 11.041 г. вещества. Во всём интервале температур получено 82 точки. Анализ температурной зависимости  $C_p(T)$  не обнаруживает каких-либо особенностей во всём исследованном интервале температур. Проведено сглаживание экспериментальной теплоёмкости и рассчитаны термодинамические функции. Их значения при стандартной температуре:

$$\begin{aligned}C_p^\circ(298.15 \text{ K}) &= 423.3 \text{ Дж моль}^{-1}\text{K}^{-1}, \\S^\circ(298.15 \text{ K}) &= 500.42 \text{ Дж моль}^{-1}\text{K}^{-1}, \\H^\circ(298.15 \text{ K}) - H^\circ(0 \text{ K}) &= 73530 \text{ Дж моль}^{-1}.\end{aligned}$$

Экстраполяция к нулю делалась в приближении модели Дебая.

1. Земсков С.В. и др. // Материалы всесоюзной конференции по химическому анализу и технологии платиновых металлов. Москва, 1979, С. 77.
2. Наумов В.Н., Ногтева В.В. // ПТЭ, 1985, Т.5. С.186.
3. Наумов В.Н., Фролова Г.И. и др. // ЖФХ, 2000, Т.74, С.1745.

## МЕТОД ФУНКЦИЙ ЛЯПУНОВА В АНАЛИЗЕ ОТКРЫТЫХ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СИСТЕМ

Г.П.°Быстрой

УрГУ, просп. Ленина, 51, Екатеринбург, 620083

Строится формальный аппарат феноменологической термодинамики локально-неравновесных процессов (ТНП), основанный на трех основных теоремах, которые строго доказываются.

*Теорема 1.* Если для локально-неравновесных систем, описываемых уравнениями возмущенного движения - нестационарными уравнениями Онзагера -

$$\frac{d\xi_i}{dt} + \tau_i \frac{d^2\xi_i}{dt^2} = a_{ie} \frac{\partial S}{\partial \xi_e} + a_{ii} \frac{\partial S}{\partial \xi_i} \quad (k=i,e)$$

можно найти знакоопределенную функцию  $\Lambda = F - F_0 > 0$ , производная которой

$$\frac{d\Lambda}{dt} = -T(\sigma^e + J_i X_i + \sigma), \quad J_i = -\frac{d\xi_i}{dt}, \quad X_i = -\frac{S}{T} \frac{\partial T}{\partial \xi_i}$$

является знакопостоянной функцией противоположного знака с  $\Lambda$  или тождественно равна нулю, то невозмущенное состояние устойчиво. Здесь  $\sigma^e$  - функция внешних источников,  $\sigma^i = J_i X_i + \sigma$  - производство энтропии,  $F$  - свободная энергия Гельмгольца. При  $\tau_T / \Delta t \rightarrow 0$  имеем случай локально-равновесных систем.

*Теорема 2.* Для устойчивых по Ляпунову термодинамических систем энтропия должна возрастать:

$$\frac{d\Lambda}{dt} \leq 0; \quad \frac{dS}{dt} = \sigma^e + \sigma^i \geq 0.$$

Для изолированных ( $\sigma^e = 0$ ) систем выполняется II закон термодинамики  $\sigma^i \geq 0$ . Уменьшение энтропии является неустойчивым по Ляпунову процессом. Для равновесного состояния функция  $d\Lambda / dt$  в нуль обращается только в начале координат ( $\sigma^e = 0, \sigma^i = 0$ ), поэтому справедлива теорема Ляпунова об асимптотической устойчивости.

*Теорема 3.* При постоянных граничных условиях ( $\sigma^e = const$ ) производство энтропии в нелинейных системах стремится убывать и достигает минимального (положительного) значения в ближайшем стационарном состоянии, локальная или глобальная устойчивость которого определяется теоремой Тома. Движение к локальному/глобальному минимуму осуществляется посредством дрейфа/диффузии.



## ТЕРМОДИНАМИКА ЛОКАЛЬНО-НЕРАВНОВЕСНЫХ ПРОЦЕССОВ ПЕРЕНОСА МАССЫ

Г.П.°Быстрой, А.С.°Ворох  
УрГУ, просп. Ленина, 51, Екатеринбург, 620083

Уравнение диффузии гиперболического типа с источниками массы

$$\frac{\partial c}{\partial t} + \tau_D \frac{\partial^2 c}{\partial t^2} = D \nabla^2 c + (h_1 C^+ - h_2 C^-), \quad (1)$$

может быть обосновано в рамках термодинамики локально-неравновесных процессов, для которых  $J_D = L_{DD} X_D - \tau_D (dJ_D / dt)$ .

Вводится в рассмотрение  $\mu$  – химический потенциал:  $\mu = \mu_0 + RT_0 \ln c$ .

Для уравнения (1) находятся:

1. Скорость изменения свободной энергии для (1) равна

$$\frac{d(F - F_0)}{dt} = -T_0 (\sigma^e + \sigma^i) = -(h_1 C^+ - h_2 C^-) (\mu - \mu_0) - \frac{RT_0}{2c} D \left[ (\nabla c)^2 - \tau_D \nabla c \nabla \dot{c} \right],$$

здесь  $\sigma^e = (h_1 C^+ - h_2 C^-) (\mu - \mu_0) / T_0$ , так как функция притока и оттока вещества  $(h_1 C^+ - h_2 C^-) = T_0 (\partial \sigma^e / \partial \mu)_{V,T} = (c/R) (\partial \sigma^e / \partial c)_{V,T}$ .

2. Скорость изменения энтропии для (1) равна

$$\frac{dS}{dt} = \sigma^e + J_D X_D = (h_1 C^+ - h_2 C^-) \frac{\mu - \mu_0}{T_0} + \frac{R}{2c} D \left[ (\nabla c)^2 - \tau_D \nabla c \nabla \dot{c} \right],$$

а второй закон термодинамики выражается неравенством

$$\sigma^i = J_D X_D = \frac{R}{2c} D \left[ (\nabla c)^2 - \tau_D \nabla c \nabla \dot{c} \right] \geq 0.$$

3. Производство энтропии  $\sigma^i$  при  $(h_1 C^+ - h_2 C^-) = const$  для уравнения (1) стремится убывать и принимает минимальное положительное значение в стационарном состоянии в соответствии с уравнением

$$\frac{d\sigma^i}{dt} = -\frac{R}{c} (h_1 C^+ - h_2 C^-)^2 - \frac{1}{T_0} \frac{d^2 F}{dt^2}, \quad \frac{d\sigma^i}{dt} \leq 0.$$

4. Неравновесные значения химического потенциала и свободной энергии для описываемых локально-неравновесных состояний равны

$$\mu(t) = \mu_{eq} \mp \tau_D \frac{RT_0}{c} \left( D \Delta c - \frac{D}{2c} (\nabla c)^2 \right), \quad F(t) = U_0 - N\mu(t).$$

При  $\tau_D / \Delta t \rightarrow 0$  получаем термодинамические соотношения для локально-равновесных систем с диффузией; при этом уравнение (1) становится параболическим уравнением диффузии.

## ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМАХ La-M-Fe-O (M=Ca, Sr)

Л.Я. Гаврилова<sup>1</sup>, Т.В. Аксенова<sup>1</sup>, М.Ю. Плеханова<sup>1</sup>,  
В.А. Черепанов<sup>1</sup>, В.И. Воронин<sup>2</sup>

<sup>1</sup>УрГУ, просп. Ленина, 51, Екатеринбург, 620083

<sup>2</sup>ИФМ УрО РАН, Екатеринбург

Перспективы использования сложных оксидов на основе лантана, щелочно-земельных и 3d-переходных металлов в качестве электродов в топливных элементах, кислородопроницаемых мембран, катодов газоразрядных CO<sub>2</sub>-лазеров ставят задачи по изучению условий их получения, областей стабильности и кристаллической.

В настоящей работе исследованы области стабильности, кристаллическая структура и фазовые равновесия сложных оксидов в системах La-M-Fe-O (M=Ca, Sr) при 1100°C на воздухе.

Согласно результатам рентгенофазового анализа закаленных образцов в системе La-Ca-Fe-O при 1100°C на воздухе образуется ряд твердых растворов La<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>FeO<sub>3-δ</sub>. Установлено, что кальций замещает лантан в решетке сложного оксида вплоть до значений  $x=0,3$ . Показано, что введение щелочноземельного металла приводит к уменьшению орторомбических искажений перовскитной структуры

В системе La-Sr-Fe-O при 1100°C на воздухе образуется два ряда твердых растворов: La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>FeO<sub>3-δ</sub> и (La<sub>1-y</sub>Sr<sub>y</sub>)<sub>2</sub>FeO<sub>4</sub>. Твердые растворы La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>FeO<sub>3-δ</sub> существуют в интервале составов  $0,0 \leq x \leq 0,8$ . Рентгенограммы образцов La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>FeO<sub>3-δ</sub> с  $0,0 \leq x \leq 0,6$  были индексированы в рамках ромбической элементарной ячейки, пр. гр. *Pbnm*. С увеличением концентрации ионов стронция величины параметров и объем элементарной ячейки уменьшаются. Введение стронция в подрешетку лантана приводит к уменьшению орторомбических искажений перовскитной структуры и образцы La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>FeO<sub>3-δ</sub> с  $x=0,7$  и  $x=0,8$  имеют идеальную кубическую структуру, пр.гр. *Pm3m*. Твердые растворы (La<sub>1-y</sub>Sr<sub>y</sub>)<sub>2</sub>FeO<sub>4</sub> существуют при  $0,5 \leq y \leq 0,6$ . Дифрактограммы этих фаз были проиндексированы в тетрагональной системе, пр. гр. *I4/mmm*.

По результатам исследований построены изобарно-изотермические разрезы диаграмм состояния систем La-M-Fe-O (M=Ca, Sr).

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ–Урал 04–03–96136, РФФИ 03–03–20006\_БНТС, 05-03-32477 Минобразования и CRDF, Annex BF4M05, EK-005-X2, BRHE 2004 post-doctoral fellowship award Y2-C-05-07*

## ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ СОЕДИНЕНИЙ, ВХОДЯЩИХ В СОСТАВ ПАТОГЕННЫХ МИНЕРАЛОВ

О.А.°Голованова<sup>1</sup>, Е.В.°Россева<sup>2</sup>, В.Ю.°Ельников<sup>1</sup>,  
О.В.°Франк-Каменецкая<sup>1</sup>

<sup>1</sup>СПбГУ, Университетская наб., 7/9, Санкт-Петербург, 199034

<sup>2</sup>ОмГУ, просп. Мира, 55А, Омск, 644077

Накопленные эмпирические наблюдения и результаты анализа биологических систем являются основой для создания и построения математических и физико-химических моделей, отражающих закономерности протекания биологических процессов [1]. Одним из перспективных направлений использования методов физико-химического моделирования является прогнозирование поведения биологической системы при изменении тех или иных ее параметров, что особенно актуально при изучении процессов, обусловленных аномальным функционированием организма, примером которого может служить патогенное биоминералообразование в тканях и органах человека. К таким новообразованиям патогенного характера относятся камни мочевой системы человека. Для установления закономерностей формирования минералов из растворов ионный состав, рН и температура которых приближены к значениям данных показателей характерных для биологической жидкости, в среде которой протекает образование мочевых камней, была построена термодинамическая модель и проведена серия модельных экспериментов *in vitro*. При проведении термодинамического расчета были рассчитаны индексы пересыщения и построены трехмерные диаграммы («поля устойчивости») для соединений, являющихся основными минералообразующими фазами почечных камней. В рамках построенной модели наибольшие значения индексов пересыщения в соответствии с используемым критерием оценки имеют следующие фазы:  $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (рН = 4,5–6,4),  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  (рН = 6,4–8,0),  $\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (рН = 6,0–7,5),  $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (рН = 7,5–8,0). При проведении серии модельных экспериментов *in vitro* при температуре 37°C было установлено, что в изучаемых системах при  $\text{pH}_{24 \text{ часа}} = 6,45 \pm 0,05$  наблюдается кристаллизация нестехиометрического гидроксилapatита, брушита и ньюберита, а при  $\text{pH}_{24 \text{ часа}} = 7,45 \pm 0,05$  нестехиометрического гидроксилapatита, аморфного фосфата кальция и струвита.

## ЗАВИСИМОСТЬ ТЕМПЕРАТУРЫ ПЛАВЛЕНИЯ НАНОДИСПЕРСНОГО КАРБОТИТРИДА ТИТАНА ОТ РАДИУСА ЧАСТИЦ

И. Г. Григоров, Ю. Г. Зайнулин

ИХТТ УрО РАН, ул. Первомайская, 91, Екатеринбург, 620219

Отмечается, что размерный эффект температуры плавления нанокристаллических частиц, в зависимости от выбора формулы для расчета удельной поверхности дисперсной системы, может быть представлен в обобщенном виде, как  $T_m(r) = T_m(1 - c/r^{1.5})$ , так и  $T_m(r) = T_m(1 - c/r)$ , где  $T_m(r)$  – температура плавления частиц радиуса  $r$ ,  $T_m$  – температура плавления массивного твердого тела,  $c$  – константа для конкретного химического элемента.

Предложен способ определения константы  $c$  тугоплавких соединений по данным зависимости температуры спекания твердых сплавов от среднего размера зерна твердой фазы на их основе.

Соответствие зависимости температуры спекания уравнению  $T_{\text{спек}} = T_{\text{спек. макс.}}(1 - c/r)$  может быть связана с тем, что при отсутствии химического взаимодействия между компонентами твердой фазы и легкоплавкой связки, термическая способность к спеканию сплава зависит только от дисперсности его составляющих.

Для определения параметра  $c$  карбонитрида титана в уравнении  $T_m(r) = T_m(1 - c/r)$  были взяты данные по температуре спекания сплава  $TiCN-30\%TiNi$  1420°C и 1380°C с крупностью исходного порошка карбонитрида соответственно 1500 и 500 нм [1, 2]. При решении системы из уравнений вида  $T_{\text{спек}} = T_{\text{спек. макс.}}(1 - c/r)$  было получено значение  $c \approx 5.25$ . Принимая, что для  $TiCN$ -фазы  $T_m \approx 3000^\circ\text{C}$ , из уравнения  $T_m(r) = T_m(1 - c/r)$  следует, что  $T_m(r=50\text{нм}) = 2685^\circ\text{C}$  и  $T_m(r=10\text{нм}) = 1425^\circ\text{C}$ . Необходимо отметить, что параметр  $c$  определяет минимальный размер радиуса частиц в нм, для которых справедливо уравнение  $T_m(r) = T_m(1 - c/r)$  в интервале температур  $T_m(r) \geq 0^\circ\text{C}$ .

1. АскарOVA Л.Х. и др. Получение, микроструктура и механические свойства керметов системы  $TiC_{0.35}N_{0.35}-TiNi$ . // Неорганические материалы, 2000, т. 36, №10. С. 1267-1271.

2. Ермаков А.Н. и др. Твердые сплавы на основе ультрадисперсных порошков карбонитрида титана со связкой из никелида титана. // Физика и химия обработки материалов, 1999, №6. С. 31-35.

## ИЗМЕНЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ СТРУКТУРНЫХ ВАКАНСИЙ ПРИ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДАХ ПОРЯДОК-БЕСПОРЯДОК В МОНООКСИДАХ ТИТАНА И ВАНАДИЯ

Д.А. Давыдов<sup>1,2</sup>, А.А. Валеева<sup>1,2</sup>, О.В. Макарова<sup>1</sup>, А.А. Ремпель<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>ИХТТ УрО РАН, ул. Первомайская, 91, Екатеринбург, 620219

<sup>2</sup>УрГТУ, ул. Мира, 28, Екатеринбург, 620002

Термодинамическая модель атомно-вакансионного упорядочения, развитая в основном для карбидов переходных металлов IV и V групп, основывается на предположении о том, что содержание структурных вакансий при фазовом переходе порядок-беспорядок не изменяется [1]. В данной работе экспериментально обнаружено, что это предположение не является достаточно строгим для монооксидов переходных металлов тех же групп. Это связано с тем, что наряду с неметаллическими вакансиями в монооксидах имеются и металлические вакансии.

Для точного определения концентрации вакансий в монооксиде титана и ванадия были установлены плотность, состав и параметры кристаллической решетки образцов, синтезированных в пределах области гомогенности неупорядоченной фазы В1, а также подвергнутых упорядочивающему отжигу и разупорядочивающей закалке. Для определения плотности образцов пикнометрическим методом использовались сильно размельченные порошки монооксидов, что давало возможность исключить ошибки связанные с пористостью. Химический состав определялся с помощью окислительного анализа, при котором содержание кислорода в оксиде доводилось до высшего оксида. Объемы элементарных ячеек упорядоченной и неупорядоченной фаз определялись очень точно, благодаря использованию метода рентгеновской дифракции.

Эксперименты, проведенные на большом количестве образцов, показали, что в упорядоченных монооксидах субстехиометрических составов концентрация металлических и кислородных вакансий выше, чем в неупорядоченных на величину порядка 0.5 ат. %.

*Исследование поддержано проектом РФФИ № 03-03-32033а и молодежным грантом INTAS № 03-55-913.*

1. Ремпель А.А. Эффекты упорядочения в нестехиометрических соединениях внедрения. Екатеринбург: Наука. 1992. 232 с.

## КАЛОРИМЕТРИЧЕСКИЕ И СТРУКТУРНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ВОДНО-КАТИОННОЙ ПОДСИСТЕМЫ В ЦЕОЛИТАХ

В.А. Дребущак<sup>1,2</sup>, Ю.А. Ковалевская<sup>1</sup>, И.Е. Пауков<sup>1</sup>, Ю.В. Серёткин<sup>2</sup>

<sup>1</sup>ИИХ СО РАН, просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090

<sup>2</sup>ИМП СО РАН, просп. Акад. Коптюга, 3, Новосибирск, 630090

Значительные вариации состава и структур, а также наличие обратимых фазовых переходов сделали природные цеолиты удобным объектом термодинамических исследований для установления связи состав-свойства. В 60-80 годах прошлого столетия основное внимание было обращено на термодинамику дегидратации-регидратации, ионного обмена, и связанных с этим структурных изменений и термодинамической стабильности цеолитов. В последнее время акцент сместился на исследование более слабых энергетических взаимодействий алюмосиликатного каркаса с водно-катионной подсистемой.

Нами проведены систематические калориметрические и рентгено-структурные исследования природных и модифицированных цеолитов различных структурных типов. Наибольший интерес в плане изучения низкоэнергетического взаимодействия каркаса с водно-катионной подсистемой представляют результаты измерений таллиевой и калиевой форм натролита и их сравнение с природной, натриевой, формой.

В частности, воздушно-сухой Т1-натролит имеет фазовый переход при 250 К, сопровождающийся весьма значительным расширением структуры (~ 5%) при нагревании. Исследования образцов с различным содержанием воды показали, что этим фазовым переходом можно управлять: смещать его в сторону более высоких температур, увеличивать или уменьшать энтальпию перехода. Эволюция формы калориметрических пиков при фазовых переходах, а также набора и положения рентгеновских рефлексов при изменении количества молекул воды в элементарной ячейке свидетельствует о регулярном изменении структуры и энергии взаимодействия в водно-катионной подсистеме.

Совершенно неожиданным оказался факт принципиальных изменений в термодинамических и структурных свойствах Т1-натролита при добавлении к образцу жидкой воды. По-видимому, мы имеем дело с взаимодействием молекул H<sub>2</sub>O жидкой фазы с молекулами H<sub>2</sub>O в каналах цеолита.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 04-05-64351).*

## ТЕРМОДИНАМИКА ФАЗ С ПАРАМЕТРОМ ИНВЕРСИИ: ПЕРВЫЕ ДАННЫЕ О *P-T* ПРОСТРАНСТВЕ

В.А. Дребушак<sup>1,2</sup>, А.И. Туркин<sup>1</sup>

<sup>1</sup>ИМП СО РАН, просп. Акад. Коптюга, 3, Новосибирск, 630090

<sup>2</sup>ИНХ СО РАН, просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090

Структура каркасных минералов поликатионного состава допускает различные варианты катионного упорядочения. Это приводит к появлению дополнительной переменной в термодинамических функциях этих фаз. Наиболее известна эта проблема в связи с параметром инверсии в структуре шпинелей  $AB_2O_4$ , поскольку технические характеристики практически важных шпинелей (проводимость, магнитные свойства, точка Нееля, объём элементарной ячейки, коэффициент сжимаемости и т.п.) зависят именно от параметра инверсии. Катионное упорядочение в таких фазах имеет важное значение для решения петрографических задач, поскольку неучёт вклада параметра инверсии может привести к большим ошибкам в уравнении состояния при высоких температурах и давлениях.

По крайней мере два соединения из базовой геологической системы  $CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2$  (CMAS), шпинель  $MgAl_2O_4$  и форстерит  $Mg_2SiO_4$ , нуждаются в уточнении их термодинамических свойств в связи с проблемой термодинамического описания параметра инверсии при высоких давлениях и температурах.

Как ни странно, до сих пор в литературе отсутствовали не только соответствующие модели для подобных термодинамических расчётов, но и достоверные экспериментальные данные о поведении параметра инверсии при изменении давления и температуры. Результаты нескольких экспериментов при высоких давлениях, проведённых *in situ*, оказались противоречащими друг другу.

Нами экспериментально исследована зависимость параметра инверсии ( $x$ ) в магнезиоферрите  $MgFe_2O_4$  в области температур до 1200 °С и давлений до 20 кбар. На основании полученных результатов получены полезные соотношения между *P-T-x* параметрами в условиях фиксированного катионного распределения (низкие температуры, диффузия катионов отсутствует) и меняющегося в зависимости от температуры и давления (высокие температуры).

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 05-05-64556).*



## СИНТЕЗ И ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЛЕТУЧИХ $\beta$ -ДИКЕТОНАТОВ ГАФНИЯ(IV)

К.В.°Жерикова, Н.Б.°Морозова, С.В.°Сысоев,  
П.П.°Семянников, С.В.°Трубин, И.К.°Игуменов  
<sup>1</sup>*ИНХ СО РАН, просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090*

Летучие комплексы гафния(IV) широко используются в качестве исходных соединений для нанесения тонких покрытий диоксида гафния методом химического осаждения из газовой фазы (MOCVD). Однако, для успешного получения новых материалов заданного функционального назначения, необходимы знания прежде всего о термических свойствах данных соединений.

В данной работе были синтезированы летучие комплексы гафния(IV) с  $\beta$ -дикетонами: ацетилацетонат гафния(IV) (**1**), дипивалоилметанат гафния(IV) (**2**), трифторацетилацетонат гафния(IV) (**3**), пивалоилтрифторацетонат гафния(IV) (**4**), - исследованы термические свойства соединений, а также получены пленки на основе диоксида гафния.

Соединения **1** и **2** получали по модифицированной нами методике, заключающейся в нейтрализации спиртового раствора хлорида металла и лиганда раствором NaOH. Фторированные  $\beta$ -дикетонаты гафния(IV) синтезировали в колбе, снабженной обратным холодильником, взаимодействием безводного хлорида металла с избытком соответствующего лиганда при нагревании в инертной среде.

Полученные комплексы очищали методом зонной вакуумной сублимации в градиентной печи. Выход соединений составил 50–70%. Идентификацию веществ проводили по данным элементного анализа, ИК, ЯМР-спектроскопии и масс-спектрометрии.

Методом дифференциально-термического анализа, статическим методом с мембранным нуль-манометром, методом потока и эффузионным методом Кнудсена исследованы термические свойства комплексов, определены величины давления насыщенных паров, рассчитаны стандартные термодинамические параметры  $\Delta H^\circ_T$  и  $\Delta S^\circ_T$  процессов парообразования для данных соединений.

С использованием  $\text{Hf}(\text{thd})_4$  в качестве исходного соединения методом MOCVD были получены пленки диоксида гафния с высокой диэлектрической проницаемостью ( $k = 15\text{--}20$ ). Условия осаждения и характеристики пленок подробно описаны в материалах конференции [1].

1. Zherikova K.V., Morozova N.B., Gelfond N.V. et al. //EUROCVD-15. 2005, в печати.

## ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КВАЗИКРИСТАЛЛОБРАЗУЮЩЕГО РАСПЛАВА Al-Mn

А.И. Зайцев<sup>1,2</sup>, Н.А. Арутюнян<sup>1</sup>, С.Ф. Дунаев<sup>1</sup>

<sup>1</sup>ЦНИИчермет, 2-я Бауманская ул., 9/23, Москва, 105005

<sup>2</sup>Химический факультет, МГУ, Ленинские горы, 1, Москва, 119999

С помощью интегрального варианта эффузионного метода, реализованного в условиях сверхвысокого безмасляного вакуума, и кнудсеновской масс-спектрометрии исследованы состав пара и термодинамические свойства жидких сплавов Al-Mn в широких интервалах температур 1043-1670 К и составов 0 – 50,1 ат.% Mn. В большей части исследованного температурно-концентрационного интервала были определены паровые давления паров обоих компонентов, что позволило произвести непосредственный расчет их активностей. Кроме того, активности находили по уравнению Гиббса-Дюгема записанному, как через отношение интенсивностей ионных токов  $[I(\text{Mn}^+) \cdot x(\text{Al})] / [I(\text{Al}^+) \cdot x(\text{Mn})]$ , установленное масс-спектральным методом, так и с использованием  $\alpha(\text{Mn}) = \ln \gamma(\text{Mn}) / (1-x(\text{Mn}))^2$  – функции. Во всех случаях наблюдалось совпадение в пределах экспериментальной погрешности определения (2-3%) величин активностей Al и Mn, найденных разными способами, в различных экспериментальных условиях. Получен представительный массив данных, насчитывающий более 1150 значений активностей компонентов при разных составах и/или температурах. Термодинамические функции расплава Al-Mn описаны с точностью не хуже экспериментальной в предположении об образовании ассоциативных группировок трех видов AlMn, Al<sub>2</sub>Mn, Al<sub>3</sub>Mn. Определены величины вкладов в термодинамические функции связанные с разным типом (ковалентным и металлическим) химического взаимодействия между компонентами. Установлено, что условия выделения квазикристаллических фаз из расплава ближе к закономерностям образования кристаллов, чем металлических стекол. Они контролируются возникновением существенной доли икосаэдрического химического ближнего порядка в жидкости в области составов, где имеет место образование значительных количеств ассоциативных группировок Al<sub>3</sub>Mn  $x(\text{Al}_3\text{Mn}) \geq 0,11$ .

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 05-02-17573).*

## УСЛОВИЯ ОБРАЗОВАНИЯ И СТАБИЛЬНОСТИ КВАЗИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ФАЗ В СПЛАВАХ Al-Mn.

А.И. Зайцев, Н.А. Арутюнян

<sup>1</sup> ЦНИИчермет, 2-я Бауманская ул., 9/23, Москва, 105005

Методом кнудсеновской масс-спектрометрии с использованием оригинальной методики, основанной на иницировании и исследовании равновесий реакций исследуемых сплавов со специальными добавками LiF, NaF, приводящими к формированию летучих продуктов осуществлено экспериментальное определение термодинамических свойств сплавов Al-Mn в квази- и кристаллическом состояниях для реализации возможности их непосредственного сопоставления. Для каждой из областей равновесия двух кристаллических фаз  $Mn_{11}Al_4 + \mu(MnAl_4)$ ,  $\mu + \lambda$ ,  $\lambda + Al_6Mn$  измерения были выполнены для нескольких сплавов разного состава, в различных экспериментальных условиях (материал эффузионной камеры, тип покрытия внутренней полости, площадь эффузионного отверстия, тип реакционной добавки и ее количество и т.п.). Для энергии Гиббса образования кристаллических и квазикристаллических фаз из  $\alpha$ -Mn и гцк-Al получены следующие выражения (в Дж/моль):  $\Delta_f G$  ( $1/15 Mn_{11}Al_4$ ,  $673 \leq T \leq 1173$  K) =  $-23810 + 4,62 \cdot T$ ;  $\Delta_f G$  ( $\mu$ ,  $673 \leq T \leq 1173$  K) =  $-22138 + 5,74 \cdot T$ ;  $\Delta_f G$  ( $\lambda$ ,  $628 \leq T \leq 958$  K) =  $-20145 + 5,32 \cdot T$ ;  $\Delta_f G$  ( $1/7 MnAl_6$ ,  $623 \leq T \leq 923$  K) =  $-15837 + 3,90 \cdot T$ ;  $\Delta_f G$  (ico, (x(Mn)=0,2),  $618 \leq T \leq 792$  K) =  $-20046 + 4,36 \cdot T$ ;  $\Delta_f G$  (deca, (x(Mn)=0,22),  $618 \leq T \leq 886$  K) =  $-21600 + 4,54 \cdot T$ . Достоверность полученных данных подтверждена совпадением вычисленного на их основании значения энтальпии превращения ico – фазы в равновесные кристаллы 2092 Дж/моль с величиной  $\sim 2$  кДж/моль, найденной в ряде независимых исследований методом ДСК. Принципиально важным результатом выполненного исследования является заключение о том, что разность между энергиями Гиббса обоих типов квазикристаллов и равновесных кристаллических композиций возрастает при понижении температуры. Это свидетельствует в пользу заключения, что квазикристаллы, подобно металлическим стеклам являются лишь промежуточным состоянием между жидкостью и кристаллом и не могут представлять собой основное стабильное состояние сплава.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 04-02-17239).*

## ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА БРОМИДОВ ГЕРМАНИЯ

Л.Н.°Зеленина, Т.П.°Чусова, Ю.Г.°Стенин, А.А.°Титов  
*ИНХ СО РАН, просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090*

Галогениды германия на сегодняшний день являются основными исходными материалами для получения высокочистого германия или соединений на его основе. Надежные термодинамические данные необходимы при выборе схем и оптимизации этих процессов. Ранее мы получили такие данные для системы Ge-I [1]. Целью настоящей работы является получение согласованной термодинамической информации о свойствах бромидов германия. Для ее осуществления использовались следующие методы исследования: адиабатическая калориметрия (для измерения теплоемкости в области низких температур); калориметрия смешения (для измерения разности энтальпий при высоких температурах); калориметрия растворения (для получения энтальпии образования); дифференциальная сканирующая калориметрия (для определения температуры и энтальпии плавления); статический метод измерения давления пара с мембранным нуль-манометром (для исследования равновесий с участием газовой фазы); методы статистической термодинамики (для расчета термодинамических функций газообразных соединений).

Полученный материал позволил рассчитать термодинамические характеристики бромидов германия в твердом, жидком и газообразном состоянии с использованием различных термодинамических циклов. Вследствие избыточности экспериментальной информации мы получили несколько наборов термодинамических характеристик бромидов германия. Для получения единого набора согласованных характеристик использовался принцип максимального правдоподобия в терминах оценивания параметров системы с несколькими зависимыми переменными.

Отклонения экспериментальных данных от рассчитанных по единому согласованному набору рекомендованных характеристик ( $\Delta_f H^\circ_{298.15}$ ,  $S^\circ_{298.15}$ ) для всех исследованных процессов не превышают предельных ошибок измерений, что свидетельствует об отсутствии существенных систематических ошибок в наших экспериментах.

1. Zelenina, L.N. *et al. J. Chem. Thermodyn.* 2003, **35**, 1601-1612.

**ТЕРМОДИНАМИКА ПРОЦЕССОВ СУБЛИМАЦИИ,  
ПЛАВЛЕНИЯ И ИСПАРЕНИЯ ФТОРОРГАНИЧЕСКИХ  
ПРОИЗВОДНЫХ Hg, Ga, Si, P, As, Sb, Bi, Te**

Л.Н.°Зеленина, Т.П.°Чусова, Ю.Г.°Стенин, В.В.°Баковец  
*ИНХ СО РАН, просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090*

Фторорганические производные элементов II-VI групп являются более перспективными соединениями по сравнению с хлорорганическими благодаря их большей устойчивости к гидролизу. Для моделирования процессов осаждения из газовой фазы Si и SiC и для получения сложных полупроводниковых соединений типа A(III)-B(V) и A(II)-B(VI) необходимы данные о термодинамических свойствах летучих фторированных производных этих элементов. Цель настоящей работы – получить надежную информацию о термодинамике процессов сублимации, плавления и испарения пентафторфенильных производных Hg, Ga, Si, P, As, Sb, Bi, Te.

Образцы исследованных веществ были синтезированы и идентифицированы в Новосибирском Институте органической химии СО РАН. Синтез проведен по методике [1], гарантирующей содержание примесей в полученных образцах не более 0.5 %.

Тензиметрические исследования выполнены статическим методом с использованием мембранных нуль-манометров. Предельные ошибки в измерении давления и температуры составили 0.3 Торр и 0.5 К соответственно [2]. Калориметрические измерения проведены в сканирующем калориметре Setaram 111; предельная погрешность определения тепловых эффектов составляла 2 % от определяемой величины.

В результате исследования установлена форма существования изученных соединений в газовой фазе, определены области их термической устойчивости, температуры и энтальпии плавления, температурные зависимости давления процессов сублимации и испарения, а также энтальпии и энтропии парообразования.

*Работа частично поддержана проектом РФ N НШ 1042 2003. 3.*

1. Tamborski C. et al. //J. Organomet. Chem. 1965. V. 4. P. 446-454.
2. Zelenina L.N. et al. //J. Chem. Thermodyn. 2003. V. 35. P. 1601-1612.

## РОЛЬ РАЗМЕРНОГО ЭФФЕКТА ПРИ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЙ ОЦЕНКЕ ФОРМИРОВАНИЯ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ ЗАМЕЩЕНИЯ НА ОСНОВЕ PbS

П.Н.°Иванов, Л.Н.°Маскаева, В.Ф.°Марков  
*УрГТУ, ул. Мира, 19, Екатеринбург, 620002*

Теоретический расчет возможности образования твердого раствора замещения при гидрохимическом синтезе сульфидов металлов с использованием тиаомидов является актуальной задачей. Поскольку процесс образования сульфидов протекает через коллоидно-химические стадии, то необходимым условием расчета является учет коллоидно-химических явлений, в частности, влияния размерного эффекта.

Накопленный нами экспериментальный материал по синтезу метастабильных твердых растворов в системе PbS – CdS, показывает, что образование твердой фазы происходит по агрегативному механизму, а на состав  $Cd_xPb_{1-x}S$  оказывает сильное влияние размеры частиц и их форма.

В процессе синтеза молекулы индивидуальных сульфидов образуют аморфные коллоидные частицы, состав и размеры которых определяются скоростями выделения твердых фаз PbS и CdS и их последующей коагуляцией. Необходимая энергия для стабилизации пересыщенных твердых растворов компенсируется за счет ее поверхностной составляющей. Подтверждением этому является увеличение отклонения состава твердого раствора от равновесного с уменьшением размеров кристаллизующихся частиц, что способствует переводу системы в метастабильное состояние.

Проведенный нами термодинамический расчет образования твердых растворов в соответствии с энергетической теорией изоморфизма Урусова, не дал удовлетворительного результата. Однако применение ее возможно для определения свободной энергии Гиббса, которая в дальнейшем может быть использована для расчета зависимости максимального состава твердого раствора от размера кристаллита.

Установленная нами зависимость состава твердого раствора от размера кристаллитов и их формы для твердых растворов в системе PbS – CdS удовлетворительно согласуется с экспериментальными данными. Возможно применение полученных результатов для прогнозирования составов синтезируемых твердых растворов и формируемых реакционных ванн при гидрохимическом осаждении.

## ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ И КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА СЛОЖНЫХ ОКСИДОВ В СИСТЕМЕ La–Fe–Ni–O

Е.А. Киселев, Н.В. Проскурнина, В.А. Черепанов  
УрГУ, просп. Ленина, 51, Екатеринбург, 620083

Фазовые равновесия в системе La–Fe–Ni–O исследовали при температуре 1100°C и  $P_{O_2}=0.21$  атм. Образцы получали по стандартной керамической, нитратной и цитратной технологиям. В качестве исходных веществ использовали оксид лантана  $La_2O_3$  «ЛаО-Д», оксид никеля NiO «ос.ч.», оксид железа  $Fe_2O_3$  «ос.ч.», металлическое железо «х.ч.» и никель. Заключительный обжиг полученных образцов проводили на воздухе при 1100°C в течение 5-15 суток с промежуточными перетираниями и закаливанием через каждые 24 часа.

Фазовый состав закаленных с 1100°C образцов определяли по данным РФА на дифрактометре ДРОН-УМ1 (CuK $\alpha$ -излучение) в интервале углов  $10^\circ \leq 2\theta \leq 75^\circ$ . Идентификация фаз осуществлялась с помощью картотеки JCPDS.

Согласно результатам РФА закаленных образцов в системе La–Fe–Ni–O при 1100°C и  $P_{O_2}=0.21$  атм образуются сложные оксиды составов:  $LaFeO_3$  (пр.гр. *Pbnm*),  $La_4Ni_3O_{10}$  (пр.гр. *Cmca*),  $La_3Ni_2O_7$  (пр.гр. *Cmcm*),  $La_2NiO_4$  (пр.гр. *I4/mmm*),  $NiFe_2O_4$  (пр.гр. *Fd3m*) и соответствующие изоструктурные твердые растворы на их основе:  $LaFe_{1-x}Ni_xO_3$  ( $0 \leq x \leq 0.4$ ),  $La_4(Ni_{1-y}Fe_y)_3O_{10}$  ( $0 \leq y \leq 0.3$ ),  $La_3(Ni_{1-z}Fe_z)_2O_7$  ( $0 \leq z \leq 0.05$ ),  $La_2Ni_{1-v}Fe_vO_4$  ( $0 \leq v \leq 0.05$ ),  $Ni_kFe_{3-k}O_4$ , ( $0.9 \leq k \leq 1.08$ ).

Также были получены твердые растворы на основе оксида никеля  $Ni_{1-m}Fe_mO$ , где  $0 \leq m \leq 0.05$  (пр.гр. *Fm3m*) и никелата лантана  $LaFe_{1-x}Ni_xO_3$ , где  $0.6 \leq x \leq 0.8$  (пр.гр.  $R\bar{3}C$ ). В последнем случае замещение никеля на железо увеличивает термодинамическую устойчивость ромбоэдрически искаженной перовскитной структуры  $LaNiO_3$ , который на воздухе при температурах выше 980°C распадается на две фазы  $La_4Ni_3O_{10}$  и  $NiO^1$ .

По результатам РФА 75 образцов различного состава был построен изобарно-изотермический разрез диаграммы состояния системы La–Fe–Ni–O при 1100°C и  $P_{O_2}=0.21$  атм.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ и CRDF НОЦ «Перспективные материалы» (проект № ЕК-005-Х1) и РФФИ (проекты № 04-03-96136 Урал, 05-03-32477).*

**ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И МАСС-СПЕКТРЫ ХЕЛАТА  
Ni(изо-Bu<sub>2</sub>PS<sub>2</sub>)<sub>2</sub> И ЕГО РАЗНОЛИГАНДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ С  
2,2'-БИПИРИДИНОМ, 1,10-ФЕНАНТРОЛИНОМ**

Т.Е.°Кокина, П.А.°Стабников, П.П.°Семянников, С.В.°Трубин,  
С.В.°Ларионов  
*ИНХ СО РАН, просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090*

Летучие координационные соединения металлов с органическими лигандами, имеющими группы CS<sub>2</sub><sup>-</sup> и PS<sub>2</sub><sup>-</sup>, используются в качестве молекулярных предшественников для получения пленок сульфидов металлов. Мы синтезировали хелат Ni(изо-Bu<sub>2</sub>PS<sub>2</sub>)<sub>2</sub> (I) и разнолигандные соединения Ni(2,2'-Bipy)(изо-Bu<sub>2</sub>PS<sub>2</sub>)<sub>2</sub> (II) и Ni(Phen)(изо-Bu<sub>2</sub>PS<sub>2</sub>)<sub>2</sub> (III). По данным термического анализа при нагревании I-III на воздухе наблюдается одноступенчатое плавное уменьшение массы в интервале температур 210 – 300 °С (I), 210 – 270 °С (II), 220 – 300 °С (III). Температуры пиков на кривой ДТГ равны 290 (I), 255 (II) и 280 (III) °С. При нагревании хелата I в вакуумной градиентной печи соединение сначала плавится, а затем испаряется при температуре выше 200 °С. Дистилляция основной массы вещества наблюдается для I при 210 – 220 °С. По данным РФА сконденсированная и закристаллизованная твердая фаза и исходный хелат I идентичны. Выход при дистилляции составляет 98 %.

В масс-спектре I присутствует интенсивный пик молекулярного иона (m/z 476). Среди продуктов фрагментации есть ион [Ni(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>S)]<sup>+</sup>. При изучении II и III в масс-спектрах пики молекулярных ионов исходных разнолигандных соединений не обнаружены. Регистрируются молекулярные ионы хелата I и 2,2'-Bipy или Phen. Очевидно, что в условиях эксперимента протекает реакция разложения соединений II и III.

Летучесть хелата I, образующегося в результате синтеза и при распаде II, III, открывает возможность изучения I-III в качестве потенциальных предшественников при получении неорганических материалов из газовой фазы.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Президиума РАН (программа 9.5)*



## ТОПОЛОГИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ФАЗОВЫХ ДИАГРАММ $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{-BaO-CuO}$

В.И.°Косяков<sup>1</sup>, Л.Н.°Козеева<sup>1</sup>, Н.Л.°Циркина<sup>2</sup>, G.°Krabbes<sup>3</sup>

<sup>1</sup>*ИНХ СО РАН, просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090*

<sup>2</sup>*ИМП СО РАН, просп. Акад. Коптюга, 3, Новосибирск, 630090*

<sup>3</sup>*Institute of Solid State Physics, Dresden, 01171, Germany*

Почти во всех системах ряда  $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{-BaO-CuO}$  присутствуют фазы, обладающие высокотемпературной проводимостью. Информация о соответствующих фазовых диаграммах необходима как для разработки методик получения сверхпроводящих фаз и технологий получения ВТСП материалов, так и понимания взаимосвязи между химическими свойствами систем и возможностью образования в них соединений с заданными целевыми свойствами. Однако до сих пор для большинства систем этого ряда получены лишь фрагментарные данные о фазовых диаграммах. В докладе представлены подходы к определению топологии фазовой диаграммы тройной системы по фрагментарной информации, например о построении топологической схемы поверхности ликвидуса по субсолидусному сечению, построении возможных вариантов таких схем в тех случаях, когда однозначная интерпретация доступных экспериментальных данных невозможна. Построены схемы фазовых реакций, особенно в областях диаграммы с ВТСП соединениями постоянного или переменного состава. Известно, что в твердых растворах сверхпроводниковых фаз в неодимовой и самариевой системах происходят структурные переходы при изменении состава. Обсуждается вопрос отражения этих переходов на диаграмме плавкости тройной системы.

Результаты проделанной работы использованы для анализа изменения топологических схем поверхности ликвидуса в системах  $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{-BaO-CuO}$  вдоль лантаноидного ряда. Рассмотрена проблема разбиения концентрационного треугольника диаграммы на области с разной последовательностью выделения фаз из расплава и взаимосвязь такого разбиения с некоторыми технологическими особенностями получения ВТСП фаз, а также фазовых комплексов, из ВТСП соединения и диэлектрической фазы.

## ТЕРМОДИНАМИКА СМЕШЕНИЯ РАСПЛАВОВ СИСТЕМ Al – (Ce, La)

Т.В.°Куликова,<sup>1</sup> Н.И.°Ильиных<sup>2</sup>, В.А.°Быков<sup>3</sup>, Г.К.°Моисеев<sup>1</sup>,  
К.Ю.°Шуняев<sup>1</sup>, В.Е.°Сидоров<sup>3</sup>

<sup>1</sup> ИМет УрО РАН, ул. Амундсена 101, Екатеринбург, 620016

<sup>2</sup> УрГИСИ, ул. Репина, 15, Екатеринбург, 620109

<sup>3</sup> УрГПУ, просп. Космонавтов, 37, Екатеринбург

Настоящая работа посвящена исследованию термохимических свойств фаз и равновесных характеристик расплавов систем Al-(Ce, La), а также изучению термодинамики фазового перехода «расплав-газ».

Исследование равновесного состава и термодинамических характеристик расплавов систем Al - (Ce, La) выполнено с применением методов термодинамического моделирования (ТМ), модели идеального раствора продуктов взаимодействия (ИРПВ) и программного комплекса АСТРА-4. Моделирование проводилось в исходной среде аргона при общем давлении  $10^5$  Па в интервале температур и концентраций, соответствующих области жидкого состояния согласно диаграммам состояния исследуемой системы:  $T = 1773-2373$  К,  $0 \leq x_{\text{Ce(La)}} \leq 1$ , где  $x_{\text{Ce(La)}}$  - исходное содержание церия (лантана) в расплаве (мол. доли).

Исследованы концентрационные и температурные зависимости состава, парциальных и интегральных энергий Гиббса расплавов Al – (Ce, La). С ростом температуры содержание атомов Al и Ce (La) в расплавах растет, в то время как содержание ассоциатов снижается. Для всех группировок  $[\text{Al}_x\text{Ce(La)}_y]$  при изменении исходного содержания церия (лантана) в системе наблюдаются немонотонные зависимости с максимальными концентрациями ассоциатов при атомных соотношениях элементов, характерных для образования соединений  $\text{Al}_x\text{Ce(La)}_y$  согласно диаграммам состояния. Зависимость интегральной энергии Гиббса имеет экстремум при  $x_{\text{Ce}} = 0.3$ , что соответствует составу соединения  $\text{Al}_2\text{Ce}$ . Эти результаты не являются неожиданными, так как содержание ассоциата  $[\text{Al}_2\text{Ce(La)}]$  в расплаве максимально, следовательно, его образование вносит наибольший вклад в энергетику расплава.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 04-03-96110-урал).*

## ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МОЛИБДЕНА С ПЛАЗМООБРАЗУЮЩИМИ ГАЗАМИ

Т.В.°Куликова<sup>1</sup>, Н.И.°Ильиных<sup>2</sup>, С.А.°Ильиных<sup>1</sup>, Г.К.°Моисеев<sup>1</sup>,  
К.Ю.°Шуныев<sup>1</sup>

<sup>1</sup> *ИМет УрО РАН, ул. Амундсена 101, Екатеринбург, 620016*

<sup>2</sup> *УрГИСИ, ул. Ретина, 15, Екатеринбург, 620109*

В настоящей работе проведено исследование поведения молибдена в атмосфере различных плазмообразующих газов – аргона, кислорода, водорода и азота.

Исследование выполнено с использованием методов термодинамического моделирования (ТМ). В качестве расчетного инструмента при ТМ в данной работе использован программный комплекс АСТРА.4. Моделирование выполнено для чистых газов - Ar, N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> и O<sub>2</sub> - в области температур 300 - 20000 К и систем "Мо + газ" при различных массовых соотношениях Мо : газ в области температур 300 - 6000 К при общем давлении P = 10<sup>5</sup> Па.

Рассчитаны температурные зависимости составов, полной энтальпии I, энтропии S и внутренней энергии U плазмообразующих газов. Показано, что с ростом температуры энтальпия газов растет. Для энтропии и внутренней энергии наблюдаются аналогичные зависимости. Рассчитаны температурные зависимости компонентного состава и полной энтальпии системы "Мо + газ" при различном массовом соотношении Мо:газ. Полученная информация позволяет рассчитать количество теплоты, которое расходуется на нагревание (плавление, испарение) 1 кг молибдена с учетом химических реакций, протекающих между материалом и плазмообразующим газом (если газ не инертный).

Таким образом, компьютерный эксперимент позволяет выявить термодинамические особенности взаимодействия молибдена с различными газами в условиях низкотемпературной плазмы и определить оптимальные условия получения металлического молибдена и различных его соединений.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 04-03-0805).*

## ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НЕСТЕХИОМЕТРИЧЕСКИХ ДВОЙНЫХ КОБАЛЬТИТОВ БАРИЯ И РЗЭ

И.А.°Леонидов, М.В.°Патракеев, В.Л.°Кожевников  
ИХТТ УрО РАН, ул. Первомайская, 91, Екатеринбург, 620219

Двойные кобальтиты  $R\text{BaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ , где  $R=\text{PЗЭ}$  от Pr до Ho, имеют орторомбическую структуры (пр.гр. Pmmm) с параметрами  $a \approx a_p$ ,  $b \approx c \approx 2a_p$ , где  $a_p \approx 3,8-3,9 \text{ \AA}$ . Максимум на кривых  $(b/2-a)$  от содержания кислорода в образцах  $R\text{BaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ , где  $R = \text{Pr}$  и Gd, при  $(5+\delta)=5.5$  показывает, что сингулярность реализуется при номинальном заряде ионов кобальта равном  $3+$  и свидетельствует об упорядочении ионов  $\text{Co}^{3+}$  в пирамидальном и октаэдрическом кислородном окружении.

Определение кислородной нестехиометрии в  $R\text{BaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ , где  $R=\text{Pr}$  и Ho, как функции парциального давления кислорода (от  $10^{-5}$  до 1 атм) в окружающей газовой фазе и температуры ( $650-950^\circ\text{C}$ ) методом кулонометрического титрования показало, что на изотермах  $(5+\delta)$  от давления кислорода имеются разрывы в области 5.20-5.36 для  $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$  и 5.06-5.10 для  $\text{HoBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ . В фазе на основе  $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5.5}$  парциальные мольные энтальпия и энтропия резко увеличиваются вследствие отталкивания между ионами кислорода. В фазе на основе  $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5.33}$  парциальная мольная энтальпия практически не зависит от кислородного состава, а парциальная мольная энтропия резко уменьшается при приближении к составу  $(5+\delta)=5.33$  вследствие заполнения кислородом доступных анионных вакансий вдоль диагонали в плоскости (110).

Изучение параметров электронного транспорта в  $R\text{BaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ , где  $R = \text{Pr}$ , Gd и Ho путем измерения электропроводности и термоэдс показывает высокий (более  $100 \text{ См/см}$ ) уровень дырочной проводимости. Основной причиной является диспропорционирование ионов  $\text{Co}^{3+}$  на  $\text{Co}^{4+}$  и  $\text{Co}^{2+}$ . Последнее определяет высокую подвижность дырок ( $\sim 1 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$ ). Установлено, что особенности электропереноса в  $R\text{BaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ , где  $R = \text{Pr}$ , Gd и Ho, могут быть достаточно полно описаны в рамках поляронной модели электропереноса.

*Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 04-03-32948).*

**УСТОЙЧИВОСТЬ КЛАСТЕРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ  
ПРИ НАГРЕВАНИИ.  
ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ И КИНЕТИЧЕСКИЙ АСПЕКТЫ**

В.А.°Логвиненко, В.Е.°Федоров, В.П.°Федин, В.А.°Дребущак  
*ИНХ СО РАН, просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090*

Реакции дегидратации ряда кластерных соединений–гидратов изучены термоаналитическими методами (квазиравновесная термogrавиметрия, термogrавиметрия при линейном нагреве, дифференциальная сканирующая калориметрия, дилатометрия).

Изученные кластерные соединения:

$\text{Cs}_3[\text{Re}_6\text{S}_7\text{Br}_7] \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Cs}_4[\text{Re}_6\text{S}_8\text{Br}_6] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_4[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{OH})_6] \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ ,  
 $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_3]_2[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6] \cdot 3.3 \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}[\text{Lu}(\text{H}_2\text{O})_6[\text{Re}_4\text{Te}_4(\text{CN})_{12}] \cdot 4.5 \text{H}_2\text{O}$ ,  
 $\text{Na}_{12}[\text{Mo}_{132}\text{O}_{372}\text{L}_{30}(\text{H}_2\text{O})_{72}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (L = глицин, валин, аспарагин, цистеин)  
и  $\text{Na}_{72}[\text{Mo}_{132}\text{O}_{372}(\text{C}_2\text{O}_4)_{30}(\text{H}_2\text{O})_{72}] \cdot n \text{H}_2\text{O}$  ( $n \approx 300$ ).

Кривые ТГ и кривые ДСК были использованы для расчета кинетических параметров процессов дегидратации с использованием компьютерного программного модуля “Netzsch Thermokinetics 2”. По программе “Model free” были рассчитаны величины энергии активации процесса для каждой экспериментальной точки (в интервале степени превращения  $0.5\% < \alpha < 99.5\%$ ), далее найдено наилучшее кинетическое уравнение (методом линейной регрессии) в области постоянства величины энергии активации, и рассчитаны величины энергии активации и предэкспоненциального множителя. Тепловые эффекты процессов дегидратации были оценены по кривым ДСК.

Процессы дегидратации  $\text{Cs}_3[\text{Re}_6\text{S}_7\text{Br}_7] \cdot \text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Cs}_4[\text{Re}_6\text{S}_8\text{Br}_6] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  сопровождаются фазовыми переходами.

Процессы дегидратации кластерных соединений молибдена являются необратимыми, термодинамически устойчивые промежуточные гидраты не образуются. Дегидратация соединения с  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ -ионом сопровождается заметным увеличением объема.

Роль молекул воды (в том числе и ее наноразмерных кластеров) при построении устойчивых структур кластерных соединений анализируется с точки зрения кинетической устойчивости соединений в процессах термической дегидратации.

Отмечено, что термодинамическая устойчивость кластерных соединений в эндотермических реакциях дегидратации в большей мере связана с энтропийным фактором.

**ТЕРМОДИНАМИКА ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ СИСТЕМЫ  
CaO – MgO – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – SiO<sub>2</sub> В РЕШЕНИИ ПРОБЛЕМ  
КЕРАМИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ**

С.М.°Логвинков<sup>1</sup>, Н.К.°Вернигора<sup>1</sup>,

В.П.°Шаповалов<sup>2</sup>, Н.П.°Бурак<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*НТУ «ХПИ», ул. Фрунзе, 21, Харьков, 61002, Украина*

<sup>2</sup>*ХНАГХ, ул. Революции, 12, Харьков, 61002, Украина*

Представляются в обзорном виде предшествующие достижения авторов доклада по исследованию многокомпонентных оксидных систем Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – SiO<sub>2</sub>, MgO – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – SiO<sub>2</sub>, CaO – MgO – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с использованием расчетных методов равновесной термодинамики. Отмечается впервые наблюдаемый для тугоплавких оксидов самоорганизующийся характер семи твердофазных реакций обменного типа в системе MgO – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – SiO<sub>2</sub>, обеспечиваемый возможностями кинетического и термодинамического сопряжения трех «элементарных» реакций, приводящих во взаимодействии к периодическому, осциллирующему типу. Указывается на взаимосвязь муллита, силлиманита и твердых растворов системы Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – SiO<sub>2</sub> в твердофазной реакции перетектоидного типа. Анализируются проблемы детального изучения четырехкомпонентной системы CaO – MgO – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – SiO<sub>2</sub> и перспективность исследований фазовых равновесий для решения прикладных задач керамического материаловедения.

На примере результатов анализа термодинамических расчетов изменений свободной энергии Гиббса для 20-ти твердофазных реакций обменного типа в системе CaO – MgO – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – SiO<sub>2</sub> демонстрируется целевое прогнозирование фазового состава при разработке новых керамических материалов. В прикладном исследовании моделировалась возможность взаимодействия основных фаз цементного клинкера (портландцементного, глиноземистого, специального высокоглиноземистого и их комбинаций) с соединениями, присутствующими в огнеупорном заполнителе бетона.

Показана термодинамическая возможность разработки тугоплавких кислотостойких бетонов с реакционным формированием в его фазовом составе анортита на основе муллито-кремнеземистого заполнителя и минерального вяжущего глиноземистого типа или его комбинации с портландцементом. Определена роль алюмомагнезиальной шпинели в составе специального высокоглиноземистого цемента и спрогнозированы перспективы его применения для получения огнеупорных бетонов с высокой термической стабильностью фазового состава.

## СИНТЕЗ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ ЦЕРАТА СТРОНЦИЯ, ДОПИРОВАННОГО ИТТРИЕМ

Н.И. Мацкевич<sup>1</sup>, Th. Wolf<sup>2</sup>, Т.Д. Карпова<sup>1</sup>, Ю.Г. Стенин<sup>1</sup>,  
М.Ю. Мацкевич<sup>1</sup>, О.И. Ануфриева<sup>1</sup>

<sup>1</sup>ИИХ СО РАН, просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090

<sup>2</sup>Institute of Solid State Physics, Karlsruhe, 76021, Germany

Цераты щелочно-земельных элементов, допированные редкоземельными металлами, являются перспективными материалами для использования в электрокаталитических реакторах, водородных датчиках, топливных элементах и др. Поиск новых материалов с улучшенными транспортными свойствами влечет за собой необходимость проведения детального физико-химического исследования используемых систем.

Настоящая работа посвящена синтезу и изучению термодинамической устойчивости церата стронция, допированного иттрием.

Образец состава  $\text{SrCe}_{0.95}\text{Y}_{0.05}\text{O}_3$  был приготовлен методом твердофазного синтеза из  $\text{SrCO}_3$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$  на воздухе при температуре 1500 °С. Идентификация, проведенная рентгенофазовым анализом, показала, что получена индивидуальная орторомбическая фаза  $\text{SrCe}_{0.95}\text{Y}_{0.05}\text{O}_3$ .

Энтальпия растворения церата стронция, допированного иттрием, была измерена при температуре 308.15 К в 1 М HCl с добавлением 0.1 М KJ. Полученная величина отличалась примерно на 20 кДж/моль от энтальпии недопированного церата стронция, которая была рассчитана авторами [1].

На основании экспериментальных данных с использованием термодинамического цикла, подобного циклу работы [1], была вычислена стандартная энтальпия образования фазы  $\text{SrCe}_{0.95}\text{Y}_{0.05}\text{O}_3$ , а также энтальпия образования из бинарных оксидов ( $\text{SrO}$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ). Сравнение с рассчитанной нами энтальпией образования из оксидов недопированного церата стронция показало, что  $\text{SrCe}_{0.95}\text{Y}_{0.05}\text{O}_3$  является более термодинамически устойчивым, чем  $\text{SrCeO}_3$ .

*Работа поддерживается Целевой программой междисциплинарных проектов, выполняемых учеными СО РАН – УрО РАН (проект № 202)*

## СИНТЕЗ И ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ НОВЫХ ДОПИРОВАННЫХ ФАЗ $\text{BaCe}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_3$ ( $\text{M} = \text{Ga}, \text{In}$ )

Н.И. Мацкевич<sup>1</sup>, Т.И. Чупахина<sup>2</sup>, Г.В. Базуев<sup>2</sup>, Ф.А. Кузнецов  
<sup>1</sup>ИИХ СО РАН, просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090  
<sup>2</sup>ИХТТ УрО РАН, ул. Первомайская, 91, Екатеринбург, 620219

В настоящее время сложные оксиды на основе переходных элементов интенсивно изучаются в связи с уникальными транспортными свойствами этих соединений, которые важны при создании водород-проницаемых мембран, электрокаталитических реакторов, твердых электролитов и др. Все повышающиеся требования к характеристикам материалов влечет за собой необходимость синтеза новых оксидных фаз, в частности, цератов щелочно-земельных металлов.

Настоящая работа посвящена синтезу и характеристике новых допированных галлием и индием цератов бария. В литературе отсутствуют данные о синтезе цератов бария, допированных галлием. В работе [1] сообщается о приготовлении фаз  $\text{BaCe}_{1-x}\text{In}_x\text{O}_3$  с  $x = 0-0.2$ .

Образцы фаз  $\text{BaCe}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$  ( $x = 0.05, 0.1$ ) и  $\text{BaCe}_{1-x}\text{In}_x\text{O}_3$  ( $x = 0.1, 0.25, 0.5$ ) были приготовлены методом твердофазного синтеза из  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{M}_2\text{O}_3$  ( $\text{M} = \text{Ga}, \text{In}$ ) на воздухе при температуре 1700 К. Рентгенофазовый анализ, выполненный на дифрактометрах ДРОН-УМ-1, STADI-P с использованием  $\text{CuK}_\alpha$  показал, что образцы однофазные. Параметры решетки были рассчитаны по методу полнопрофильного анализа Ритвелда. Таким образом, нами были получены следующие новые фазы:  $\text{BaCe}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$  ( $x = 0.05, 0.1$ ) и  $\text{BaCe}_{1-x}\text{In}_x\text{O}_3$  ( $x = 0.25, 0.5$ ).

Мы рассчитали факторы Толлерана для цератов стронция и бария, которые сравнили со стабильностью фаз, энтальпиями гидратации и транспортными свойствами. Основываясь на анализе изменения этих параметров, мы предположили, что допированные галлием и индием цераты бария будут термодинамически более устойчивыми и обладать более высокими транспортными свойствами, чем недопированный церат бария.

*Работа поддерживается Целевой программой междисциплинарных проектов, выполняемых учеными СО РАН – УрО РАН (проект № 202).*



## ТЕРМОДИНАМИКА РЕАКЦИЙ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ С ВОДОЙ ДОПИРОВАННЫХ ИТТРИЕМ И ГАДОЛИНИЕМ ЦЕРАТОВ СТРОНЦИЯ

Н.И. Мацкевич<sup>1</sup>, Th. Wolf<sup>2</sup>, О.И. Ануфриева<sup>1</sup>, М.Ю. Мацкевич<sup>1</sup>,  
В.В. Бабко<sup>1</sup>

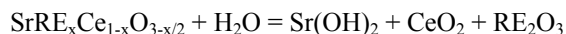
<sup>1</sup>ИИХ СО РАН, просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090

<sup>2</sup>Institute of Solid State Physics, Karlsruhe, 76021, Germany

Допированные цераты бария и стронция являются перспективными материалами для использования современными технологиями, связанными с водородной энергетикой [1]. Для понимания процессов синтеза новых материалов необходимо физико-химическое исследование систем на основе оксидов церия.

В настоящей работе проведено термохимическое изучение допированных иттрием и гадолинием цератов стронция, рассчитана термодинамика взаимодействия их с водой. Полученные данные сопоставлены с транспортными характеристиками этих соединений.

Энтальпии образования фаз  $\text{SrY}_{0.05}\text{Ce}_{0.95}\text{O}_{2.975}$ ,  $\text{SrGd}_{0.05}\text{Ce}_{0.95}\text{O}_{2.975}$  были измерены с использованием термохимического цикла, подобного циклу работы [2]. Расчет стандартных энтальпий образования показал, что энтальпии образования церата стронция, допированного иттрием и гадолинием, мало отличаются. На основе полученных значений были рассчитаны энтальпии следующих реакций:



Энтальпия гидратации церата, допированного иттрием, является более электроотрицательной, чем церата, допированного гадолинием. Это коррелирует с уменьшением фактора Толлерана и протонной проводимости от  $\text{SrY}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_{3-x/2}$  к  $\text{SrGd}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_{3-x/2}$ .

*Работа поддерживается Целевой программой междисциплинарных проектов, выполняемых учеными СО РАН – УрО РАН (проект № 202)*

1. Steisvik S., Larring Y., Norby T. //Solid State Ionics. 2001. V. 143. P. 103-116.

1. Cordfunke E.H.P., Booij A.S., Huntelaar M.E. //J. Chem. Thermodynamics. 1998. V. 30. P. 437-447.

## СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОСОПРОТИВЛЕНИЯ ФАЗЫ $\text{LuBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$

Н.И. Мацкевич<sup>1</sup>, А.И. Романенко<sup>1</sup>, О.Б. Аникеева, Th. Wolf<sup>2</sup>  
<sup>1</sup>ИИХ СО РАН, просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090  
<sup>2</sup>Institute of Solid State Physics, Karlsruhe, 76021, Germany

Существующие в настоящее время опытные образцы приборов на основе сверхпроводящих соединений, в основном, используют в качестве материалов соединения системы YBCO. Фаза  $\text{LuBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  является интересным объектом для исследования, поскольку химия данного соединения подобна химии  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ . RE123 фазы на основе самария и неодима образуют ряд твердых растворов в катионной подрешетке состава  $\text{RE}_{1-x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_y$ . В то время как подобные твердые растворы в фазе RE123 с лютецием не образуются.

Получить однофазный образец Lu123 достаточно трудно, поскольку область стабильности этого соединения неизвестна. Как правило, приготовленные образцы содержат до 10-20 %  $\text{BaCuO}_2$  и  $\text{Lu}_2\text{BaCuO}_5$ . В настоящей работе получен однофазный образец Lu123 с температурой перехода в сверхпроводящее состояние 92 К, узким сверхпроводящим переходом и удельным электросопротивлением 1 мОм•см при 300 К, типичными для однофазных образцов. На этих образцах исследована температурная зависимость электросопротивления в интервале 4-500 К.

В режиме нагрева с низкой скоростью (1 К/мин) обнаружено аномальное изменение электросопротивления. При увеличении температуры наблюдается плавное увеличение сопротивления от 1 мОм•см при 300 К до 10 мОм•см при 480 К. При температуре выше 480 К наблюдается понижение электросопротивления с ростом температуры (кривая электросопротивления проходит через максимум). При охлаждении образца от температуры максимума (480 К) происходит резкое увеличение сопротивления примерно в 20 раз при 92 К, после чего сопротивление падает до 10 мОм•см при 4 К. Такое аномальное изменение электросопротивления обнаружено для фазы Lu123 впервые. Максимум электросопротивления при 480 К связан со структурным фазовым переходом в подрешетке кислорода наблюдавшимся нами ранее для ряда медь-кислородных высокотемпературных сверхпроводников ( $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_{6.13}$ ,  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8.24}$ ,  $\text{Pb}_{0.3}\text{Bi}_{1.8}\text{Sr}_{1.9}\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+x}$ ,  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ ). Резкое увеличение сопротивления при 92 К, по-видимому, обусловлено увеличением межгранульного сопротивления в результате изменения межгранульных взаимодействий в образце в окрестности фазового перехода.

## ДИССОЦИАЦИЯ ЩЕЛОЧНО-БОРАТНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ПРИ ПЛАВЛЕНИИ И ПЕРЕОХЛАЖДЕНИЕ ИХ РАСПЛАВОВ

А.Б. Мешалкин<sup>1</sup>, Б.И. Кидяров<sup>2</sup>, А.Б. Каплун<sup>1</sup>

<sup>1</sup>ИТФ СО РАН, просп. Акад. Лаврентьева, 1, Новосибирск, 630090

<sup>2</sup>ИФП СО РАН, просп. Акад. Лаврентьева, 13, Новосибирск, 630090

Степень диссоциации соединений при плавлении ( $\alpha$ ) определяется по кривизне линии ликвидуса в дистектической точке [1-2]. Переохлаждение расплавов ( $\Delta T_m$ ) существенно зависит как от их перегрева ( $\Delta T^+$ ) так и от  $\alpha$ , и существенно предопределяет многие результаты кристаллизации. Здесь представлен термодинамический анализ плавления метаборатов щелочных металлов и фаз в боратной системе  $\text{Li}_2\text{O} - \text{B}_2\text{O}_3$ , полученных прецизионным методом осцилляционного фазового анализа (ОФА) [2].

Показано, что линии ликвидуса всех соединений хорошо описываются в модели субрегулярных растворов, а полученные данные по теплотам плавления соответствуют известным данным. Выявлено, что значения  $\alpha$ , рассчитанные для метаборатов, а также  $\Delta T_m$  немонотонно уменьшаются в ряду метаборатов  $\text{Li} - \text{Na} - \text{K} - \text{Rb} - \text{Cs}$  ( $\alpha$  от 7.5% до 1.4%,  $\Delta T_m$  от 21 до 9 °C), в то время как температура плавления этих соединений ( $T_m$ ) имеет максимум для метабората натрия (970 °C). Указанная не - монотонность проявляется в ряду метаборатов  $\text{Na} - \text{K} - \text{Rb}$  и характерна также для возрастающей зависимости  $\Delta T_m = f(\alpha)$  этих метаборатов. С другой стороны для соединений в системе  $\text{Li}_2\text{O} - \text{B}_2\text{O}_3$   $\Delta T_m = f(\alpha)$  пропорциональна  $T_m$  и для заданных перегревов расплава ( $\Delta T^+$ ) является линейно- возрастающей функцией (от 21 до 89 °C). Однако степень  $\alpha$  для боратов и в этой системе по-прежнему незначительна ( $\alpha = 7.5 - 11.7\%$ ). Зависимость  $\alpha(T) \sim \alpha(T_m) \cdot (T/T_m)^2$ , и поскольку  $\alpha$  для боратов достаточно мало, то и  $\alpha(T)$  незначительна. Поэтому основной вклад в резкое возрастание функций  $\Delta T_m = F(\Delta T^+)$  и  $\Delta T_m = f(\alpha)$  вносит температурная и композиционная зависимость структуры расплавов.

*Работа выполнена при финансовой поддержке СО РАН, грант № 2003-155.*

1. Глазов В.М., Павлова Л.М. Химическая термодинамика и фазовые равновесия. М.: Металлургия. 1988.

2. А.В. Каплун, В.И. Кидяров, А.В. Meshalkin // J. Crystal Growth. 2005. V.275, P.169-175.

## ОЦЕНКА ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ В СИСТЕМЕ BaO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ПО ДАННЫМ О ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЯХ

А.Б.°Мешалкин, А.Б.°Каплун

*ИТФ СО РАН, просп. Акад. Лаврентьева, 1, Новосибирск, 630090*

Повышенный интерес к системе оксид бария-оксид бора, проявившийся в последние годы, в первую очередь обусловлен наличием в этой системе нелинейно-оптического соединения BaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

Ранее нами было проведено подробное исследование фазовых равновесий вблизи температуры ликвидуса данной системы на 28 составе в области концентраций от 32 до 67 мол. % B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [1]. Изучение фазовых превращений исследуемой системы проводилось на экспериментальной установке, в которой совмещены вибрационный метод фазового анализа (ВФА) и метод термического анализа. Уточнены температуры и тип плавления соединений данной системы. Обнаружено существование нового соединения: 2BaO·3B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – плавящегося перитектически и имеющего нижнюю границу температурной устойчивости, а также еще одной метастабильной фазы у соединения BaO·2B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, которая плавится конгруэнтно. Погрешность определения температуры ликвидуса, с учетом температурных градиентов в расплаве и неточностей состава исследуемых образцов, не превышала ±4 °С; погрешность определения температуры плавления соединений не превышала ±2 °С.

Знания только фазовых равновесий (в частности, линий ликвидуса и параметров неинвариантных равновесий) обычно недостаточно для получения корректных термодинамических характеристик системы [2]. Привлечение более сложной модели при недостатке данных приводит к высокой взаимозависимости модельных параметров и возможной их физической некорректности. Поэтому, чтобы оценить энтальпии плавления соединений мы для описания линий ликвидуса стабильных и метастабильных равновесий использовали последовательно три простых приближения: идеального (ИР), регулярного (РР) и субрегулярного (СР) растворов.

*Работа выполнена при финансовой поддержке СО РАН, грант*

*№ 155.*

1. Meshalkin A.B., Kaplun A.B. // J. Crystal Growth. 2005. V.275, Issue 1-2, P. 301-305.
2. Глазов В.М., Павлова Л.М. Химическая термодинамика и фазовые равновесия. М.: Металлургия. 1988.

## ХАРАКТЕРИСТИЧЕСКАЯ ТЕМПЕРАТУРА В НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ТЕРМОДИНАМИКЕ ТВЕРДЫХ ТЕЛ

В.Н. Наумов

*ИНХ СО РАН, просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090*

Для количественного анализа термодинамических величин в рамках закона соответственных состояний необходимы характеристические температуры. Эти температуры должны однозначно определяться для изучаемого набора соединений с высокой точностью. При исследовании низкотемпературной термодинамики твердых тел в качестве характеристической температуры часто выбирается температура Дебая –  $\Theta_D$  [1-3]. Характеристические температуры ( $\Theta_2, \Theta_4, \dots, \Theta_n$ ), связанные с четными моментами плотности фононных состояний  $g(\omega)$ , могут быть получены на основе высокотемпературного разложения теплоемкости [4-6]. Для отмеченных случаев с высокой точностью удастся определить характеристические температуры из экспериментальной зависимости теплоемкости  $C(T)$  лишь на асимптотиках при низких ( $\Theta_D$ ) или высоких ( $\Theta_2$ ) температурах. Возникает вопрос: можно ли, и как выбрать характеристическую температуру, которая однозначно вычислялась бы для любого реального твердого тела, исходя из экспериментальной кривой  $C(T)$  в области средних температур?

В данной работе предлагается такая температура, которая определяется с использованием универсальных особенностей регулярной кривой  $C(T)$  твердого тела при средних температурах. Эта температура с высокой точностью (точность равна точности измерения теплоемкости) может быть найдена из экспериментальной кривой  $C(T)$  и однозначно вычисляется для любого твердого тела, находящегося в рамках одной структурной фазы. Анализ на модельных объектах показывает, что предлагаемая характеристическая температура связана со средней частотой плотности состояний фононов  $g(\omega)$ . Полученные результаты позволяют определить алгоритм вычисления энергии нулевых колебаний кристаллической решетки, в котором используется лишь информация о функциональном поведении кривой  $C(T)$ .

1. Debye P. // Ann. Phys. 1912. B39. No 14. P.789.
2. Cetas T.C., Holste J.C., Swenson C.A. // Phys. Rev. 1969. 182(3). P.679.
3. Fernandez Guillermet A. Grimvall G. // Phys. Rev. 1989. B40(3). P.1521.
4. Thirring H. // Phys.Z. 1913. 14. P.867; 1914. 15. P.127.
5. Naumov V.N. // Phys. Rev. 1994. B49(18). P.13247.
6. Naumov V.N., Frolova G.I., Atake T. // Thermochemica Acta, 1997, 299. P.101.

## МОДИФИЦИРОВАННОЕ ПРАВИЛО КРЕСТОВА-ЯЦИМИРСКОГО ДЛЯ ОПИСАНИЯ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ФУНКЦИИ НЕОРГАНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ ПРИ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

В.Н. Наумов, М.А. Беспятов

*ИНХ СО РАН, просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090*

Для вычисления термодинамических функций на основе экспериментальной теплоёмкости  $C(T)$  возникает необходимость экстраполировать  $C(T)$  к 0 К. В работе Крестова и Яцимирского [1] было предложено полуэмпирическое правило, которое хорошо может описывать теплоёмкость при высоких и средних температурах. Уравнение, приведённое в [1], однако, не позволяет с высокой точностью экстраполировать  $C(T)$  к 0 К, базируясь на данных при средних и высоких температурах. Мы предлагаем уравнение, которое позволяет одновременно описывать асимптотики, как при низких, так и при высоких температурах.

Уравнение для теплоёмкости мы представляем в виде:

$$C(T) = (AT^{-\alpha\beta} + 1)^{-1/\alpha} \quad (1)$$

где  $A = (4\pi^4/5)^{-\alpha} \Theta^{\alpha\beta}$ ;  $\Theta$  – параметр, имеющий размерность температуры;  $\alpha$  и  $\beta$  – параметры, определяемые из эксперимента;  $C(T) = C_V/3Rn$ ;  $n$  – число атомов в моле. Выражение (1) легко преобразуется к виду:

$$(C^{-\alpha} - 1)^{-1/(\alpha\beta)} = aT,$$

и после замены  $Y = (C^{-\alpha} - 1)^{-1/(\alpha\beta)}$  приобретает вид линейного однородного уравнения:  $Y = aT$  ( $a = A^{-1/(\alpha\beta)}$ ). Сделана проверка возможности описания теплоёмкости уравнением (1) для модельных и реальных объектов. Показано, что уравнение хорошо может описывать экспериментальные данные в широком интервале температур.

Таким образом, предложено новое двухпараметрическое уравнение для описания теплоёмкости твёрдых тел в широком интервале температур. Уравнение сохраняет правильное асимптотическое описание при  $T \rightarrow 0$  К и при  $T \rightarrow \infty$  для выбранного набора параметров. Уравнение может быть использовано при экстраполяции к нулю экспериментальных данных по  $C(T)$ , полученных при достаточно высоких температурах; для выделения ангармонических компонент; а также для выделения разного рода аномалий, связанных с фазовыми переходами.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 03-03-32446).*

1. Крестов Г.А., Яцимирский К.Б. // ЖНХ. 1961. Т. 6, №10. С. 2294-2303.

**ТЕРМОДИНАМИКА ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ И ОБРАЗОВАНИЕ  
СТРУКТУРНЫХ НЕОДНОРОДНОСТЕЙ В  
СВЕРХПРОВОДЯЩИХ МАТЕРИАЛАХ (R)Ba<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>6+x</sub>**

В.Н. Наумов, Н.И. Мацкевич, А.И. Романенко, Ю.Г. Стенин  
*ИНХ СО РАН, просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090*

Изучение в широком интервале температур (5-850 К) термодинамических и транспортных свойств системы (R)Ba<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>6+x</sub> ( $x = 0.9 \pm 0.05$ ) привело к обнаружению фазового перехода нового типа [1-5], который наблюдается вблизи 500 К. Результаты [3-6] указывают на существование фазового перехода второго рода, который обуславливается спонтанным изменением симметрии барьеров для атомов кислорода O(1) и реализуется как «быстрый процесс». Ниже температуры перехода наблюдается «медленный процесс» - перераспределение атомов кислорода в соответствии с новой симметрией барьеров. Переход сопровождается изменением подвижности атомов кислорода и при понижении температуры его можно отождествить с «замерзанием» цепочечной структуры.

Здесь представлены результаты анализа полученных и литературных данных. Эти результаты позволяют понять сценарий образования структурных неоднородностей, в котором существенную роль играют фазовый переход из тетрагональной в орторомбическую фазу и фазовый переход (при 500 К), связанный с изменением энергетического состояния атомов кислорода в базисе цепочек CuO<sub>x</sub>.

В работе приводится анализ термодинамических характеристик фазовых переходов, наблюдаемых в соединениях (R)Ba<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>6+x</sub>. Рассматривается роль этих переходов в процессе формирования структурных упорядочений в слоях цепочек CuO<sub>x</sub>. Впервые обращается внимание на важную роль кислорода в позициях O(5) при организации сверхструктуры. Дается объяснение типичного сценария тепловой обработки при синтезе сверхпроводящих образцов (R)Ba<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>6+x</sub>. Результаты позволяют определить идеальную структуру основного состояния сверхпроводников системы (R)Ba<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>6+x</sub>.

## ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ БЕТА-ДИКЕТОНАТОВ ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ ПО ДАННЫМ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ КАЛОРИМЕТРИИ

В.Н. Наумов, М.А. Беспятов

*ИНХ СО РАН, просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090*

Для решения ряда задач химической термодинамики необходимо знание термодинамических функций в широком интервале температур. В этой работе мы предлагаем методику определения термодинамических функций при высоких температурах, на основе низкотемпературных данных по теплоёмкости для ряда бета-дикетонатов.

Известен метод получения термодинамических характеристик при высоких температурах из низкотемпературных данных по теплоёмкости [1]. Он применим ниже температуры  $\Theta^*/(2\pi)$ , где  $\Theta^*$  - граничная частота фононного спектра, выраженная в кельвинах. Очевидно, что если величина  $\Theta^*/(2\pi)$  выше температурного интервала (5-320 К), в котором получена теплоёмкость, то все экспериментальные точки окажутся вне области применимости метода [1]. Однако, в работе [2] предложен способ расширения области применимости метода [1] в сторону низких температур. Экспериментальная теплоёмкость представляется в виде двух слагаемых:  $C_P(T) = C_L(T) + C_H(T)$ , где  $C_L(T)$  – теплоёмкость, порождённая низкочастотным участком спектра  $g_L(\omega)$ , а  $C_H(T)$  – высокочастотным участком спектра  $g_H(\omega)$ . В работе [2] теплоёмкость  $C_H(T)$  вычислялась по известным данным о спектре  $g(\omega)$ . В большинстве случаев спектр  $g(\omega)$  неизвестен. Поэтому для описания  $g_H(\omega)$  мы использовали двухпараметрическое модельное представление фононного спектра, которое предложено было в работе [3]. Модель удобна для применения, так как имеет аналитический вид. В этом случае задача сводится к определению диапазона частот и числа мод, определяющих  $C_H(T)$ . Эту составляющую необходимо отнять от  $C_P(T)$  для того, чтобы остаток  $C_L(T)$  можно было аппроксимировать с помощью метода [1,2]. Определение характеристик фононного спектра и вычисление термодинамических функций до температуры плавления было выполнено для  $\beta$ -дикетонатов металлов:  $\text{Al}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$ ,  $\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$ ,  $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$  и  $\text{Ir}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$ .

1. Naumov V.N., Frolova G.I., Atake T. // *Thermochimica Acta*. 1997, V.299, 101.

2. Наумов В.Н., Фролова Г.И., Ногтева В.В. // *ХИУР*. 2000, Т.8, №1-2, 199.

3. Наумов В.Н., Беспятов М.А., Фролова Г.И. // III Семинар СО РАН - УрО РАН.

Термодинамика и материаловедение. Тезисы докладов. Новосибирск. 3-5 ноября 2003 г. с. 148.

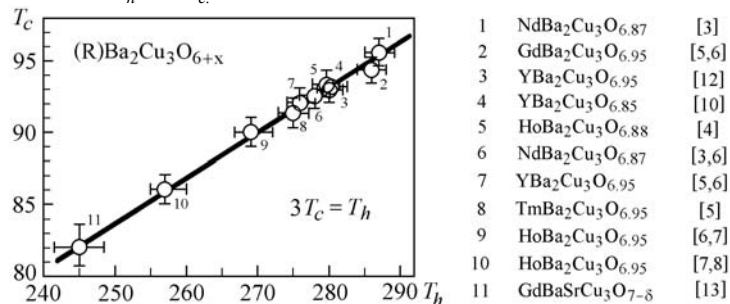


**ЯВЛЕНИЕ «ТЕМПЕРАТУРНОГО ЭХА»  
В СВЕРХПРОВОДНИКАХ (R)Ba<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>6+x</sub>**

В.Н. Наумов, Г.И. Фролова, Н.И. Мацкевич, Н.А. Немов, М.А. Беспятов  
ИИХ СО РАН, просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090

В соединениях (R)Ba<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>6+x</sub> ( $x > 0.4$ ) помимо аномалий, обусловленных сверхпроводящим фазовым переходом при температуре  $T_c$ , наблюдаются особенности различных свойств в области нормального состояния при  $T > T_c$  [обзор.1-2]. Наши исследования прецизионных экспериментальных данных о теплоемкости сверхпроводников (R)Ba<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>6+x</sub> позволили обнаружить аномалии при температуре  $T_h \cong 3T_c$  [3-10], свойства которых указывают на существование нового явления. Оно связано с  $T_h$  - процессом, который можно рассматривать как «температурное эхо» от сверхпроводящего фазового перехода. В данной работе представлены результаты этих исследований для ряда образцов (R)Ba<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>6+x</sub>.

Анализ функционального поведения теплоемкости  $C(T)$  в нормальном состоянии (выше  $T_c$ ) методом аппроксимации [9,10], разностным методом [7,11] и методами, в которых использовалось модельное описание теплоемкости или плотности состояний фононов, позволили обнаружить аномалии в  $C(T)$ . Особый интерес представляет аномалия  $T_h$  [5-8]. Её может рассматриваться как проявление фазового перехода. Форма аномалии  $T_h$  часто повторяет форму аномалии  $T_c$ . Критическая температура аномалии  $T_h$  имеет корреляцию с  $T_c$ , так что выполняется соотношение  $T_h \cong 3 T_c$ .



На рисунке приведено это соотношение для образцов с разными значениями  $T_c$ . В пределах точности определения величин  $T_c$  и  $T_h$  между ними имеет место линейная зависимость. Котангенс угла наклона прямой с высокой точностью равен трем.

Наличие  $T_h$  процесса в соединениях (R)BCO<sub>x</sub> подтверждается особенностями в других свойствах [10,12,13], при этом корреляция между критическими температурами  $T_c$  и  $T_h$  также наблюдается. Оба процесса  $T_c$  и  $T_h$  приводят к изменению, как электронных, так и фононных характеристик. Это еще одно свидетельство их родства и может быть объяснено сильным электрон-фононным взаимодействием в этих системах. Отмеченные свойства позволяют рассматривать  $T_h$  - процесс как явление «температурного эха» от сверхпроводящего фазового перехода. Нам неизвестны теоретические построения, которые бы предсказывали такое поведение. Физическая причина «температурного эха» может быть связана с особой формой проявления масштабной инвариантности при фазовых переходах второго рода, при этом необходимо предположить, что в системе статистически выделены некоторые характерные энергетические масштабы. Следует отметить, что наблюдаемая кратность характерных энергий в системе указывает на ее фрактальность.

Взаимосвязь  $T_h$  и  $T_c$  - процессов наводит на мысль, что оба процесса связаны со сверхпроводимостью. При этом  $T_h$  – процесс можно интерпретировать как зарождение некогерентных спаренных носителей заряда [14]. Понижение плотности электронных состояний на уровне Ферми при этом процессе можно связать со сверхпроводящей псевдощелью. В этом случае изменение электронной плотности можно определить из выражения  $\Delta\gamma = \Delta S/T_h$  [15] (где  $\Delta S$  – энтропия аномалии  $T_h$ ). Величина  $\Delta\gamma$ , в лучшем случае, составляет всего несколько процентов от  $\gamma$ . Это, возможно, и объясняет отсутствие в литературе наблюдений прямыми методами сверхпроводящей псевдощели.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 03-03-32446).*

1. V.M.Loktev, R.M.Quick, S.G.Sharapov. Physics Reports 349 (2001) 1-123.
2. R.Hott, R.Kleiner, Th.Wolf, G.Zwicknagl. "Superconducting Materials" Cond-mat/0408212.
3. V.N.Naumov, et al., Chemistry for Sustainable Development 8 (2000) 249.
4. V.N.Naumov, G.I.Frolova, E.B.Amitin. Low Temp. Phys. 22 (5), p.432 (1996).
5. V.N.Naumov, et al., Physica C, 388 (2003) 359.
6. V.N.Naumov, G. I. Frolova, T. Atake, et al., arXiv:cond-mat/0412679 (2004).
7. V.N.Naumov, et al. 11APAM Sem. "The Progresses in Functional Materials" China, 2004, 110.
8. V.N.Naumov, et al., 33 All-Russ.Conf. Low Temp.Phys. Ekaterinburg, 2003. V.SN. P.209.
9. V.N.Naumov, G.I.Frolova, E.B.Amitin, V.E.Fedorov, P.P.Samoilov. Phys.C 262(1996)143.
10. В.В.Ногтева, В.Н.Наумов, А.Н.Лавров ЖФХ, 1998, 72(10), С.1798.
11. J.W.Loram, K.A.Mirza, J.R.Cooper, W.Y.Liang. Phys.Rev.Lett., 71( 1993)1740.
12. P.Nagel, V.Pasler, C.Meingast, A.I.Rykov, S.Tajima. Phys.Rev.Lett., 85 (2000) 2376.
13. A.K.Yahya, A.K.Koh, R.Abd-Shukor. Phys.Letters A 259 (1999) 295.
14. A.S.Alexandrov, N.F.Mott, Rep. Prog. Phys. 57 (1994) 1197.
15. В.Н.Наумов, Ф.С.Рахменкулов, В.Е.Федоров, А.В.Мищенко. ЖФХ 57(1) (1983) 33.

## НИЗКОТЕМПЕРАТУРНАЯ ТЕПЛОЕМКОСТЬ И АНАЛИЗ МЕТОДАМИ КОМПЬЮТЕРНОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ ДВУХФАЗНОГО СОСТОЯНИЯ

Н.А.°Немов, В.Н.°Наумов

*ИНХ СО РАН, просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090*

В молекулярных кристаллах энергии взаимодействия атомов внутри одной молекулы значительно превышают энергии взаимодействия атомов между разными молекулами. Это позволяет независимо произвести расчет спектров внутримолекулярных колебаний молекулы и межмолекулярных колебаний самих молекул как жестких образований. В настоящей работе на примере  $\beta$ -дикетоната  $\text{Fe}(\text{O}_2\text{C}_5\text{HF}_6)_3$  представлен анализ теплоемкости с использованием вычислительных методов [1,2]. Теплоемкость  $C_p(T)$  измерена адиабатическим методом в интервале 4.8-321 К. На кривой  $C_p(T)$  обнаружила аномалию при  $T_c = 44.6$  К.

Спектр межмолекулярных колебаний рассчитан методом динамики решетки. Найдена соответствующая ему компонента теплоемкости  $C_{\text{mol}}(T)$ . Внутримолекулярные колебания рассчитывались как колебания атомов в отдельной молекуле  $\text{Fe}(\text{O}_2\text{C}_5\text{HF}_6)_3$  классическим методом решения уравнения Шредингера в гармоническом приближении. Им соответствует компонента теплоемкости  $C_{\text{in}}(T) = C_p(T) - C_{\text{mol}}(T)$ . Незвестные значения для силовых констант подбирались на основе наилучшего совпадения экспериментальной и расчетной теплоемкости.

Показано, что одним набором силовых констант невозможно описать функциональное поведение теплоемкости  $C_{\text{in}}(T)$  во всем интервале температур с удовлетворительной точностью. При раздельном описании теплоемкости в двух интервалах, выше и ниже  $T_c$ , точность описания существенно улучшилась. Каждому интервалу температур соответствует свой набор силовых констант. Это дает основание считать, что эти наборы описывают две различные структурные фазы.

Новый метод, основанный на использовании экспериментальной теплоемкости для определения силовых констант, позволил обнаружить различные фазы и область пересечения внутри- и межмолекулярных колебательных спектров. Взаимодействие между модами различных спектров может привести к изменениям, как структуры молекулы, так и к изменению относительного расположения молекул в кристалле.

1. Naumov V.N., et al. //Computational Materials Science (in press).
2. Nемов N.A., et al. // Journal of Physics: Condensed Matter (in press.).

## СОСТАВ И ДАВЛЕНИЕ ПАРА НАД ОБРАЗЦАМИ СИСТЕМЫ $\text{AgGaS}_2 - \text{GeS}_2$ .

Р.Е.°Николаев<sup>1</sup>, И.Г.°Васильева<sup>1</sup>, В.В.°Бадиков<sup>2</sup>

<sup>1</sup>ИИХ СО РАН, просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090

<sup>2</sup>Кубанский ГУ, ул. Ставропольская, 149, Краснодар, 350040

Кристаллы четверных соединений  $\text{Ag}_x\text{Ga}_x\text{Ge}_{1-x}\text{S}_2$  с  $x = 0,17 \div 0,50$  тройной диаграммы системы  $\text{Ag}_2\text{S}-\text{Ga}_2\text{S}_3-\text{GeS}_2$  являются перспективными материалами для нелинейной оптики. Противоречивость литературных данных о  $T-x$  диаграмме системы  $\text{AgGaS}_2 - \text{GeS}_2$  [1, 2] и отсутствие данных о процессе парообразования образцов заставило нас изучать  $P_{\text{общ.}}-T-x$  фазовую диаграмму этой системы, поскольку знание равновесного состава и давления пара оптимизирует условия роста и отжига кристаллов этих соединений. Исследование включало два этапа – определение состава пара и количественное измерение давления пара в широком диапазоне температур над твердыми образцами разного состава.

Комплексом методов (градиентный, точек кипения в изобарическом варианте, замороженное равновесие) было установлено, что система  $\text{AgGaS}_2 - \text{GeS}_2$  является квазибинарным разрезом тройной диаграммы, поскольку в равновесном паре над твердым и жидким образцом состава  $\text{AgGaGeS}_4$  присутствуют, в основном, молекулы  $\text{GeS}$  и  $\text{S}_n$  как продукты диссоциации молекулы  $\text{GeS}_2$  уже при температурах выше 704К. Содержание в паре молекул сульфидов серебра и галлия вплоть до температуры 1143К пренебрежимо мало.

Давление насыщенного пара было измерено статическим методом с мембранным нуль манометром в области температур от 673 до 1218 К для образцов состава  $\text{Ag}_x\text{Ga}_x\text{Ge}_{1-x}\text{S}_2$  с  $x = 0,17; 0,20; 0,25; 0,33$  и  $0,50$ . Образцы были выращены из расплава методом Бриджмена – Стокбаргера и охарактеризованы по составу, структуре и плотности. Приводится и обсуждается вид  $P-T$  зависимостей давления насыщенного пара над синтезированными образцами.

Построена  $P_{\text{общ.}}-T-x$  фазовая диаграмма системы  $\text{AgGaS}_2 - \text{GeS}_2$  с привлечением наиболее достоверных литературных данных о  $T-x$  диаграмме, и предложены наиболее эффективные условия выращивания кристаллов  $\text{Ag}_x\text{Ga}_x\text{Ge}_{1-x}\text{S}_2$  заданного состава.

1. Бадиков В.В. и др. Изв. АН СССР. Неорг. матер. 1991, 27 (2), 248.

2. N. Chbani, et al. J. Solid State Chem. 1995, 117 (1), 189.

## ТЕРМИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ НА ОСНОВЕ УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ ЧАСТИЦ CrO<sub>2</sub>

М.Г. Осмоловский<sup>1</sup>, О.К. Бондаренко<sup>1</sup>

<sup>1</sup> СПбГУ, химический факультет, Университетский просп., 26,  
Санкт-Петербург, 198504

Диоксид хрома является весьма распространенным ферромагнитным материалом, применяемым в магнитных запоминающих средах. Его синтез проводится в гидротермальных условиях под давлением кислорода, при температуре до 350 – 400 °С. Соединение имеет структуру типа рутила, поэтому для кристаллитов более типична форма тонких игл. Менее анизотропные частицы также могут быть получены в ходе гидротермального синтеза. Средний объем частиц регулируется числом и размером зародышевых наночастиц смешанных оксидов, которые образуются в ходе синтеза при взаимодействии специальных добавок, например соединений сурьмы, с хромом (III). В магнитном отношении образуемые добавками соединения, а также 1 нм поверхностный гидроксидный слой, являются балластом. Коэрцитивная сила игольчатого порошка диоксида хрома является функцией только толщины игл. При толщине частиц менее 27 нм перемагничивание становится когерентным, а коэрцитивная сила постоянной, равной 450 Э. Изменение коэрцитивной силы, в том числе ее повышение в 2 и более раз, может быть достигнуто за счет синтеза твердых растворов на основе CrO<sub>2</sub>. Одновременно понижается удельная намагниченность, так как ионы соответствующих модификаторов (дополнительных исходных компонентов при синтезе) встраиваются в решетку CrO<sub>2</sub> антиферромагнитно.

В ходе работы установлено, что твердые растворы (Cr,Fe)O<sub>2</sub> и (Cr,S)O<sub>2</sub>, содержащие около 3 % Fe или S, сохраняют устойчивость до 333-360<sup>0</sup> С, т.е. до начала термического разложения матрицы. Коэрцитивная сила и температура Кюри твердых растворов незначительно связаны с температурой обработки CrO<sub>2</sub>, а удельная намагниченность возрастает до величин, характерных для чистого диоксида. Утверждается, что в температурной области между точкой разложения твердого раствора и началом термического разложения собственно CrO<sub>2</sub> исследованные порошки представляют собой собственно частицу CrO<sub>2</sub> и твердый раствор с высокой концентрацией растворенного компонента. Наблюдается неаддитивность свойств отдельных частей в пределах магнитной наночастицы.

## СИНТЕЗ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ФАЗ В СИСТЕМЕ $\text{Li}_2\text{O} - \text{La}_2\text{O}_3$

М.И.°Пантюхина, О.Л.°Андреев, Э.Е.°Плетнев  
ИВТЭ УрО РАН, ул. С.Ковалевской, 20/22, Екатеринбург, 620219

Стандартную энтальпию образования ( $\Delta_f H^0_{298}$ ), энтропию в стандартных условиях ( $S^0_{298}$ ) и стандартную теплоемкость ( $c_p^0_{298}$ ) металантаната лития рассчитывали методом термодинамического моделирования с использованием программного комплекса ASTRA.4 с базой данных ASTRA.BAS в интервале температур 273-2000 К с шагом по температуре 50 К при общем давлении  $10^5$  Па по методике, описанной в [1]. Не конденсированные фазы в моделируемой системе считали составными частями идеального раствора продуктов взаимодействия. Рассчитанные термодинамические свойства  $\text{LiLaO}_2$  приведены в таблице. Эти значения были внесены в базу данных ASTRA.BAS.

Фаза  $\text{LiLaO}_2$  с моноклинной сингонией была синтезирована из оксида лантана ( $\text{La}_2\text{O}_3$ ; ос.ч.) и нитрата лития ( $\text{LiNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ; х.ч.). Нитрат лития предварительно сушили сначала на воздухе, затем в вакууме в интервале температур 573 – 623К. Синтез производился в вакууме в герметичном реакторе из жаропрочной стали при периодическом прокачивании осушенным гелием для уменьшения парциального давления продуктов реакции. Фаза  $\text{Li}_5\text{LaO}_4$  была получена при более низкой температуре - 840°, т.к. при более высоких температурах, вероятно, разлагается в твердой фазе.

Термодинамические свойства металантаната лития

Соединение	$S^0_{298}$ , Дж/ (К·моль)	$H^0_{298} - H^0_{0}$ , Дж/моль	$C^0_{p298}$ , Дж/(моль·К)	$-\Delta H^0_{298}$ , кДж/моль
$\text{LiLaO}_2$	101.7	15368	109.3	1519

1. Моисеев Г.К., Ватолин Н.А. Некоторые закономерности изменения и методы расчета термодинамических свойств неорганических соединений. Екатеринбург: Изд – УрО РАН. 2001. 135 с.

## ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПРИРОДНЫХ АННИТА И БИОТИТА ПРИ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

И.Е.°Пауков<sup>1</sup>, Ю.А.°Ковалевская<sup>1</sup>, И.А.°Киселева<sup>2</sup>, Т.Н.°Шурига<sup>3</sup>

<sup>1</sup>ИИХ СО РАН 630090 Новосибирск, просп. Академ. Лаврентьева, 3.

<sup>2</sup>МГУ им. М.В.Ломоносова, 119899, Москва, Ленинские горы;

<sup>3</sup>ВИМС им. М.Федоровского, 119017, Москва, Старомонетный пер., 31

Знание термодинамических данных по анниту и другим железистым биотитам с известным соотношением  $Fe^{+2}/Fe^{+3}$  и  $Fe/Al$  может помочь в расшифровке условий образования метаморфических и магматических горных пород, обогащенных железистыми биотитами. Биотит является слоистым силикатом широко распространенным в различных геологических образованиях. Экспериментальные данные по термодинамическим свойствам биотитов при низких температурах чрезвычайно ограничены. Известна работа Б. Хемингуэя и Р. Роби, в которой калориметрически изучены теплоемкость  $Al-Fe$  биотита от 7 до 650 К. Однако, в использованном образце не определено соотношение  $Fe^{+2}/Fe^{+3}$  и количество  $Li$ . В настоящей работе представлены результаты измерений низкотемпературной теплоемкости природных аннита и биотита, проведенные методом адиабатической калориметрии в температурном интервале 5 - 300 К. На основе полученных данных рассчитаны значения их калориметрических энтропий при 298.15 К а также термодинамические функции в интервале 5 - 300 К. Величины энтропий при стандартных условиях для аннита и биотита соответственно равны  $391.2 \pm 0.5$  и  $354.7 \pm 0.5$  Дж/К·моль. Образцы охарактеризованы полными химическими анализами, а также структурными исследованиями рентгенографическим и электронографическим методами. Поскольку структура аннита и биотита представляет собой трехслойную сетку (2:1), состоящую из связанных друг с другом  $Si-Al$  тетраэдров, соединенных катионами, расположенными в одной плоскости и имеющими октаэдрическую координацию, можно было ожидать, что эта особенность структуры проявится при самых низких температурах. Действительно, как показал проведенный анализ, для аннита выполняется не кубическая а квадратичная зависимость  $C_p(T)$ . Но для биотита на этой зависимости имеется аномалия. Обсуждаются возможные причины такого поведения. Обсуждаются также результаты сравнения полученных нами данных и данных работы Хемингуэя и Роби, в которой обнаружено аномальное поведение  $C_p(T)$  в окрестности 10 К.

## ЗАВИСИМОСТЬ СВОЙСТВ СОЕДИНЕНИЙ ВКЛЮЧЕНИЯ ФТОРИРОВАННОГО ГРАФИТА ОТ СОСТАВА МАТРИЦЫ

Д.В.°Пинаков, В.А.°Логвиненко, Ю.В.°Шубин, Г.Н.°Чехова  
ИHX СО РАН, просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090

Графит, окись графита и фторированный графит среди многочисленных углеродных материалов выделяются способностью образовывать слоистые соединения включения (СВ), построенные по принципу «гость»-«хозяин». Свойства СВ фторированного графита (СВФГ) изучены недостаточно полно. Физико-химическое изучение осложнено тем, что исходная «пустая» модификация «хозяина» не существует: фторированные слои матрицы образуются «in situ» в процессе фторирования графита в форме СВ-1 (чередование слоёв «гостя» и матрицы «хозяина»). Обменными реакциями (Юданов Н.Ф., Чернявский Л.И. // Журн. структур. химии. 1987. Т. 28. № 4. С. 86) получают СВ с заданным «гостем» структуры СВ-1 и, после удаления около половины «гостя» – СВ второй ступени с заполнением молекулами «гостя» каждого второго слоя матрицы (СВ-2).

В данной работе проведён синтез и изучены свойства СВФГ общей формулы  $C_2F_xBr_{0.01}yA$ , где  $0.5 \leq x \leq 1$ ,  $y$  – стехиометрический коэффициент,  $A$  – включённый компонент-«гость». Из представленных в таблице экспериментальных данных следует, что свойства СВ зависят не только от степени фторирования матрицы, но и от природы, размера и собственной симметрии молекулы «гостя».

A	x (±0.01)	A : C <sub>2</sub> F <sub>x</sub> Br <sub>0.01</sub> (±0.012)		I <sup>1)</sup> , Å (±0.05)		T <sub>разл.</sub> , °C (±0.4) СВ-1	E <sub>a</sub> <sup>2)</sup> , кДж/моль
		СВ-2	СВ-1	СВ-2	СВ-1		
CH <sub>3</sub> CN T <sub>крит</sub> = 82.1°C	0.92	0.136	0.290	15.52	9.47	100.5	51.0±4.4
	0.87	0.136	0.283	15.47	9.42	102.1	51.2
	0.69	0.111	0.240	14.65	9.21	108.6	52.6
	0.49	0.084	0.174	14.39	9.03	114.6	53.3±1.8
CHCl <sub>3</sub> T <sub>крит</sub> = 61.7°C	0.92	0.084	0.211	15.95	9.99	97.5	51.3
	0.87	0.084	0.205	15.92	9.94	102.7	44.3
	0.69	0.078	0.181	15.40	9.73	115.0	51.1
	0.49	0.063	0.142	14.85	9.61	121.4	42.3
n-C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> T <sub>крит</sub> = 36.1°C	0.92	0.076	–	16.06	–	73.0	–
	0.87	0.076	–	15.78	–	79.5	–
	0.69	0.060	–	15.37	–	87.2	–
	0.49	0.058	–	14.80	–	91.0	–
n-C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> (T <sub>крит</sub> = 68.7°C)	0.92	0.059	–	16.05	–	93.5	–
	0.87	0.056	–	15.84	–	101.0	–
	0.69	0.048	–	15.40	–	110.5	–
	0.49	0.044	–	14.85	–	115.5	–

<sup>1)</sup> I – период идентичности;

<sup>2)</sup> E<sub>a</sub> – энергия активации разложения СВ-1.



## ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ УСТОЙЧИВОСТИ НИЗШИХ ГИДРАТОВ СОЛЕЙ МЕТАЛЛОВ

О.Г.°Поляченко<sup>1</sup>, Л.Д.°Поляченко<sup>2</sup>, Е.Н.°Дудкина<sup>1</sup>, Е.И.°Ашмянская<sup>1</sup>

<sup>1</sup>МогилевскийГУП, просп. Шмидта, 3, Могилев, Беларусь, 212027

<sup>2</sup>МогилевскийГУ, ул. Космонавтов, 1, Могилев, Беларусь, 212022

Термическая устойчивость низших гидратов солей металлов определяет возможность практического осуществления целого ряда технологических процессов с их участием, в том числе: синтеза безводных галогенидов металлов из их гидратов; осушки газов и жидкостей с помощью безводных солей; получения аналитических стандартов с высокой степенью стехиометрии. Во всех этих случаях требуется знать температурную зависимость давления паров воды над этими гидратами и их стандартные термодинамические характеристики. В связи с этим нами проведены систематические исследования процессов синтеза, термического разложения и термодинамических свойств низших гидратов хлоридов и сульфатов некоторых элементов IV периода.

Измерения давления термического разложения гидратов солей металлов часто осложняются малой скоростью установления равновесия, возможностью образования метастабильных и аморфных фаз, гидролизом солей. Поэтому в работе использован комплекс методов: статический метод с мембранным нуль-манометром, динамический метод (потока), дериватографический метод (вариант метода «точек кипения»), изотермическое высушивание образцов. Динамический метод менее чувствителен к процессам типа гидролиза, однако он может применяться лишь для достаточно быстрых процессов; он позволяет также получить информацию о скорости установления равновесия процессов дегидратации.

Дериватографический метод, реализованный при стандартном давлении  $P_0 = 1$  атм, часто позволяет получить температуру разложения, достаточно близкую к равновесной. При использовании установленной ранее закономерности ( $\Delta S_{298}^0$  процессов дегидратации равно  $146,8 \pm 4$  Дж/моль.К) этот метод открывает широкие перспективы для получения отсутствовавших до сих пор термодинамических свойств низших гидратов солей металлов.

Для проверки и отработки тензиметрических методов изучения процессов термического разложения гидратов солей металлов рекомендовано использовать, при соблюдении определенных условий, гидрат  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ :  $\ln P/P_0 = 25,103 \pm 0,044 - 7393 \pm 16/T - 1,14 \ln T$ .

## ТЕРМОДИНАМИКА СУБЛИМАЦИИ АЦЕТИЛАЦЕТОНАТОВ ХРОМА И АЛЮМИНИЯ

П.П.°Семянников, И.К.°Игуменов, С.В.°Трубин, Т.П.°Чусова,  
З.И.°Семенова, Л.Н.°Зеленина  
*ИНХ СО РАН, просп. Акад. Лаврентьева 3, Новосибирск, 630090*

Ацетилацетонаты хрома и алюминия интересны в связи с перспективностью их технического применения для разделения металлов, получения термостойких и коррозионноустойчивых покрытий, спецкерамик и высокочистых материалов методами газофазного разложения при относительно низких температурах. Для определения оптимальных условий проведения этих процессов необходимо знание температурной зависимости давления пара используемых  $\beta$ -дикетонатов.

Процессам парообразования ацетилацетонатов хрома и алюминия посвящено огромное количество работ, плохо согласующихся между собой, что связано со сложностью изучения этих соединений.

Образцы для исследований, синтезированные по известной методике, охарактеризованы методами химического анализа, ДСК, ИК – спектрометрии, масс-спектрологии и рентгенофазового анализа. В итоге синтезированные образцы представляли собой однофазные соединения стехиометрического состава.

Для измерения давлений порядка  $10^{-3} \leq P/\text{Pa} \leq 10^3$  был использован эффузионный метод Кнудсена с масс-спектральным анализом состава газовой фазы. Проведены исследования зависимости давления пара в эффузионной камере от диаметра эффузионного отверстия при фиксированной площади испарения, что позволило определить поправку, которую нужно вводить в измеренную величину давления, чтобы рассчитать равновесное значение.

Измерения более высоких давлений ( $\geq 10^3 \text{Pa}$ ) выполнены статическим методом с использованием кварцевых нуль-манометров и разработанным нами методом калиброванного объема (МКО).

Получено: для  $\text{Cr}(\text{aa})_3$  -  $\ln(P/\text{Pa}) = 39.197 - 15308.5/T$  ( $320 \leq T/\text{K} \leq 476$ ),  $\Delta_{\text{sub}}H^\circ(T) = 127.28 \pm 0.22 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$  и  $\Delta_{\text{sub}}S^\circ(T) = 230.1 \pm 0.5 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ; для  $\text{Al}(\text{aa})_3$  -  $\ln(P/\text{Pa}) = 29.030 - 13207/T$  ( $310 < T/\text{K} < 467$ ),  $\Delta_{\text{sub}}H^\circ(298.15) = 121.8 \pm 1.5 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$  и  $\Delta_{\text{sub}}S^\circ(298.15) = 235.5 \pm 4.3 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ .

## ИЗМЕРЕНИЯ ТЕПЛОЁМКОСТИ ТВЁРДОГО ЭЛЕКТРОЛИТА $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_x\text{TiO}_3$ С РАЗНЫМ СОДЕРЖАНИЕМ ИЗОТОПОВ ЛИТИЯ

А.А.°Сурин<sup>1</sup>, И.В.°Корзун<sup>1</sup>, В.П.°Обросов<sup>1</sup>, В.Т.°Суриков<sup>2</sup>

<sup>1</sup> ИВТЭ УрО РАН, ул. С. Ковалевской, 20/22 Екатеринбург, 620219

<sup>2</sup> ИХТТ УрО РАН, ул. Первомайская, 91, Екатеринбург, 620219

В настоящее время твёрдый электролит  $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_x\text{TiO}_3$  широко исследуется практически во всех промышленно развитых странах. В данной работе приведены результаты измерений  $C_p$  соединения  $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_x\text{TiO}_3$ , имеющего разный изотопный состав литиевых носителей. Измерения проводили на установке NETZSCH STA 449C в интервале температур от комнатной до  $1000^\circ\text{C}$  в атмосфере очищенного аргона, продуваемого со скоростью 10 мл/мин. Установка одновременно измеряла потери массы образцов.

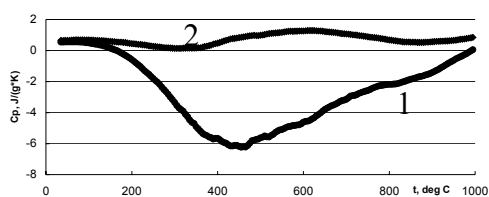


Рис 1. Температурные зависимости теплоемкости  $C_p$  твердого электролита  $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_x\text{TiO}_3$  (LLTO) с концентрациями примесных катионных вакансий 0,00, а изотопа  $^6\text{Li}$  1 - 7,5 и 2 - 91,2 ат. % (1 К/мин)

Эксперименты провели при скоростях нагрева образцов 1 и 10 К/мин и установили, что высота термических пиков сильно уменьшается с ростом скорости нагрева. Этот факт явно свидетельствует о том, что мы получили неравновесные величины  $C_p$ . Некоторые полученные результаты приведены на рисунке 1. Потери массы образцов были незначительны. До  $300\text{--}400^\circ\text{C}$  происходят процессы упорядочения структуры соединения, но в электролитах с преимущественным содержанием  $^7\text{Li}$ , с меньшими скоростями.

При  $t > 600^\circ\text{C}$  происходит обычное термическое разупорядочение структуры с переходом ячейки из тетрагональной в кубическую, которая окончательно формируется полностью только при температурах порядка  $1000^\circ\text{C}$ .

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 03-03-32771).*

## ВОПРОСЫ СПЛАЙН-АППРОКСИМАЦИИ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ КАЛОРИМЕТРИИ

В.А.°Титов<sup>1</sup>, Л.И.°Чернявский<sup>1</sup>, И.А.°Воронин<sup>1</sup>, С.В.°Станкус<sup>2</sup>

<sup>1</sup>ИНХ СО РАН, просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090

<sup>2</sup>ИТФ СО РАН, просп. Акад. Лаврентьева, 1, Новосибирск, 630090

Экспериментальные данные по низкотемпературной теплоемкости конденсированных фаз - основной источник определения абсолютных энтропии и энтальпийных инкрементов веществ. Именно эти данные использованы во всех авторитетных термодинамических базах и справочниках. При этом выделяются точки фазовых переходов, а в интервалах непрерывности функции используется метод сплайн-интерполяции.

Представляется целесообразным использовать сплайны и при обработке первичных наблюдений. К сожалению, в настоящее время, для аппроксимации температурных зависимостей теплоемкости часто используется аппарат сглаживающих кубических сплайнов с естественными граничными условиями. Но из равенства нулю вторых производных в крайних точках температурного интервала измерений следует появление физически не обоснованных перегибов в этих точках. Полезно заменить граничные условия такими, которые бы, в зависимости от природы объекта, приводили к асимптотам Дебая или Тарасова, при стремлении температуры к 0 К. Во всех остальных случаях предлагается использовать условия непрерывности третьих производных в предпоследней и/или во второй температурных точках наблюдений.

Для решения проблемы выбора величины параметра сглаживания предлагается выбирать этот параметр исходя из количества возможных перегибов зависимости, которое определяется природой изучаемого объекта.

Разработан пакет программ, реализующий данные предложения. Исполняемые программы написаны с использованием компиляторов со свободно распространяемым исходным кодом.

*Работа выполнена при финансовой поддержке СО РАН и УрО РАН (проект №171).*

## ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НОВЫХ ПРЕКУРСОРОВ ОКСИДА И НИТРИДА КРЕМНИЯ

В.А.°Титов<sup>1</sup>, В.И.°Рахлин<sup>2</sup>, А.А.°Титов<sup>1</sup>, М.Г.°Воронков<sup>2</sup>  
<sup>1</sup>ИИХ СО РАН, просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090  
<sup>2</sup>ИрИХ СО РАН, ул. Фаворского, 1, Иркутск, 664033

Сегодня разработаны достаточно эффективные методы получения следующих летучих веществ, возможных прекурсоров оксида и нитрида кремния:  $(\text{CH}_3)_3\text{SiNHN}(\text{CH}_3)_2$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{HSiNHN}(\text{CH}_3)_2$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{Si}[\text{NHN}(\text{CH}_3)_2]$ ,  $(\text{CH}_3)\text{HSi}[\text{NHN}(\text{CH}_3)_2]_2$ ,  $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{NN}(\text{CH}_3)_2$ . Однако, их термодинамика неизвестна, что препятствует оценке реакционной способности прекурсоров.

Неизвестная энтальпия образования вещества определялась сравнительным методом. Строилась такая реакция, термодинамические свойства всех реагентов, кроме одного были известны. Поясним примером:  $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl} + (\text{CH}_3)_2\text{NNH}_2 = (\text{CH}_3)_3\text{SiNHN}(\text{CH}_3)_2 + \text{HCl}$ .

Это одна из независимых реакций, входящая в систему условий равновесия системы в целом, поэтому она также равновесна. Для трех ее реагентов термодинамические свойства известны. В справочниках имеются сведения по энергиям, затраченным на разрывы связей и выделившимся при образовании новых. В рассматриваемом примере разорваны связи Si-Cl и H-N, образованы Si-N и H-Cl. Баланс энергий составляет +10 ккал на пробег. Эта величина принимается равной изменению энтальпии реакции. Затем оценивается энтальпия образования интересующего реагента (в данном случае  $(\text{CH}_3)_3\text{SiNHN}(\text{CH}_3)_2$ ). Методика была испытана на ряде веществ системы C-H-N-S, где все термодинамические данные были известны. Она дала удовлетворительные результаты. Этим способом проведена оценка энтальпии образования гексаметилдисилазана. Получено:  $\Delta_f H^\circ(\text{Me}_3\text{SiNHSi}(\text{Me})_3) = -133$  ккал/моль, в справочнике  $-127,8$  ккал/моль.

При проведении оценок использовалось несколько реакций. Получены энтальпии образования газов при 298 К:  $\text{Me}_3\text{SiNHNMe}_2$   $-57,7$  и  $-55,9$ , приняли  $-56,2$  ккал/моль;  $\text{Me}_2\text{HSiNHNMe}_2$   $-63,7$  и  $-63,1$ , приняли  $-63,5$  ккал/моль;  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{NHNMe}_2)_2$   $-66,5$  и  $-76,5$ , приняли  $-71,5$  ккал/моль;  $\text{MeHSi}(\text{NHNMe}_2)_2$   $-70,3$  и  $-79,6$ , приняли  $-75,0$  ккал/моль;  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NHNMe}_2$   $-129,3$  и  $-136,1$ , приняли  $-133,2$  ккал/моль.

Энтальпии образования жидкостей вычислялись по температурам кипения с использованием правила Трутона  $\Delta S^\circ_{\text{исп}} = 24$  кал/(моль К).

Работа выполнена при финансовой поддержке СО РАН (проект №114) и РФФИ (проект 05-03-32937).

## ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ПАРОФАЗНОГО ХРОМАТИРОВАНИЯ ТЕРМОДИФФУЗИОННЫХ ЦИНКОВЫХ ПОКРЫТИЙ

А.Г.°Тюрин<sup>1</sup>, Р.Г.°Галин<sup>2</sup>

<sup>1</sup>ЧелГУ, ул. Бр.Кашириных, 129, Челябинск, 454021

<sup>2</sup> Научно-производственное предприятие ООО "ВИКА-ГАЛ",  
ул. Молодогвардейцев, 7, Челябинск, 454021

В работе [1] авторами обсуждается термодинамика химической и электрохимической устойчивости различных фаз термодиффузионных цинковых покрытий на стали 08КП, полученных при температурах 410...430°С, с использованием гидротермально обработанного порошка. Общая коррозионная стойкость железозинковых фаз покрытия на порядок выше, чем у чистого цинка, в первую очередь за счет участия в пассивации сплавов ферритов цинка ( $ZnFeO_2$ ,  $ZnFe_2O_4$ ) наряду с  $ZnO$ . Дополнительное модифицирование пассивационной пленки на термодиффузионных цинковых покрытиях осуществляли за счет так называемого парофазного хромирования покрытия. Для этого в процессе нанесения покрытия в порошок цинка добавляли измельченный  $CrO_3$ .

В работе рассчитаны фазовая диаграмма системы  $Zn-Cr-O$  при 423 и 25°С, диаграмма электрохимического равновесия сплавов системы  $Zn-Cr$  при 25°С и равновесная коррозионная диаграмма хромированных термодиффузионных цинковых покрытий при 25°С, 1 атм (воздух) и  $a_i = 10^{-6}$  моль/л. При 423°С  $CrO_3$  термодинамически неустойчив и диссоциирует до  $CrO_2$ , а  $CrO_2$  – до  $Cr_2O_3$ . При взаимодействии  $ZnO$  с  $Cr_2O_3$  образуется хромит цинка  $ZnCr_2O_4$  – основа хромирующего слоя.

На диаграмме электрохимического равновесия сплавов системы  $Zn-Cr$  выделена 21 область преобладания различных фаз системы. При этом оксидная пассивация сплавов в разных областях рН и потенциалов обеспечивается за счет пленок  $ZnCr_2O_4$ ,  $ZnO$ ,  $Cr_2O_3$  и  $CrO_2$ .

Равновесная коррозионная диаграмма хромированных термодиффузионных цинковых покрытий включает в себя 55 областей термодинамической устойчивости (преобладания) различных фаз системы. Как и в случае конверсионных хроматных пленок, парофазное хромирование ограничивается образованием очень тонкого хромитного слоя  $ZnCr_2O_4$ .

## ДИАГРАММА ХИМИЧЕСКОЙ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ УСТОЙЧИВОСТИ ЖЕЛЕЗА В СРЕДАХ, СОДЕРЖАЩИХ СЕРОВОДОРОД

А.Г.°Тюрин<sup>1</sup>, И.В.°Костицына<sup>2</sup>, И.М.°Зубкова<sup>2</sup>

<sup>1</sup> ЧелГУ, ул. Бр. Кашириных, 129, Челябинск, 454021

<sup>2</sup> ОАО «РосНИТИ», ул. Новороссийская, 30, Челябинск, 454139

В соответствии с общим методом построения диаграмм потенциал-рН многокомпонентных смешанных систем [1], построены диаграммы электро-химического равновесия систем  $H_2S-H_2O$  и  $Fe-H_2S-H_2O$  при 25 °С, 1 атм (воздух) и  $a_i=1$  моль/л. На диаграмме потенциал-рН система  $H_2S-H_2O$  выделяются девять областей преобладания, отвечающие термодинамической устойчивости сероводородной кислоты ( $H_2S$ ), гидросульфид-ионов ( $HS^-$ ), свободной серы (S), тиосульфат-ионов ( $S_2O_3^{2-}$ ), гидросульфит-ионов ( $HSO_3^-$ ), сернистой кислоты ( $H_2SO_3$ ), гидросульфат-ионов ( $HSO_4^-$ ), сульфат-ионов ( $SO_4^{2-}$ ) и персульфат-ионов ( $S_2O_8^{2-}$ ).

Исходя из основных химических и электрохимических равновесий в системе  $H_2S-H_2O$ , а также диаграммы Пурбе для железа построена диаграмма потенциал-рН системы  $Fe-H_2S-H_2O$ , состоящей из 26 областей преобладания: I –  $Fe+H_2S$ ; II –  $Fe + HS^-$ ; III –  $Fe + FeS_x$  ( $1 \leq x \leq 1,105$ ); IV –  $Fe_3O_4 + FeS_x$ ; V –  $Fe_3O_4 + S_2O_3^{2-}$ ; VI –  $Fe_2O_3 + S_2O_3^{2-}$ ; VII –  $Fe_2O_3 + FeS_x$ ; VIII –  $Fe_2O_3 + FeS_2$ ; IX –  $FeS_x + Fe^{2+}$ ; X –  $Fe^{2+}, H_2S$ ; XI –  $FeS_2 + Fe^{2+}$ ; XII –  $Fe_2O_3 + S$ ; XIII –  $Fe^{2+}, S_2O_3^{2-}$ ; XIV –  $Fe^{2+} + S$ ; XV –  $Fe^{2+} + H_2SO_3$ ; XVI –  $Fe_2O_3 + H_2SO_3$ ; XVII –  $Fe_2O_3 + HSO_3^-$ ; XVIII –  $Fe_2O_3 + SO_4^{2-}$ ; XIX –  $Fe^{3+}, H_2SO_3$ ; XX –  $Fe_2O_3 + HSO_4^-$ ; XXI –  $Fe^{3+}, HSO_4^-$ ; XXII –  $Fe^{3+}, S_2O_3^{2-}$ ; XXIII –  $Fe_2O_3 + S_2O_8^{2-}$ ; XXIV –  $HSO_4^-, FeO_4^{2-}$ ; XXV –  $SO_4^{2-}, FeO_4^{2-}$ ; XXVI –  $FeO_4^{2-}, S_2O_8^{2-}$ .

Рассчитанная диаграмма электрохимического равновесия соответствует результатам экспериментального исследования структуры сульфидной плёнки, образующийся в процессе коррозии железа – Армко и стали Ст.3 в 3%-ном растворе NaCl, содержащем сероводород в диапазоне концентраций 0-1800 мг/л [2].

1. Тюрин А.Г. Термодинамика химической и электрохимической устойчивости сплавов: Учеб. Пособие: В 2 ч/ Челяб. гос. ун-т. Челябинск. 2004. ч. I – 86 с; ч. II – 90 с.

2. Защита газопроводов нефтяных промыслов от сероводородной коррозии / Гутман Э.М. и др. – М.: Недра, 1988 – 200 с.

## ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ СОСТАВА РАСТВОРА ПРИ ХИМИЧЕСКОМ ОСАЖДЕНИИ СУЛЬФИДОВ МЕТАЛЛОВ

А.А. °Урицкая<sup>1</sup>, Н.С. °Кожевникова<sup>1,2</sup>, А.А. °Ремпель<sup>1,2</sup>  
 УГТУ-УПИ, ул. Мира, 28, Екатеринбург, 620002  
 ИХТТ УрО РАН, ул. Первомайская, 91, Екатеринбург, 620219

Одним из перспективных методов получения сульфидов металлов в виде тонких пленок и порошков является метод химического осаждения из водных растворов, заключающийся в осуществлении реакции между растворимой солью металла и сульфидизатором (донором серы). В качестве сульфидизатора в работе использовали диамид тиоугольной кислоты  $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$ . Количественный анализ начального и равновесного состава реакционной смеси, а также возможности образования сульфида металла в заданных условиях и степени превращения металла в сульфид выполнен на основании представлений об обратимом характере реакции гидролитического разложения  $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$ . Термодинамической характеристикой реакции гидролиза  $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$  является константа равновесия  $K_C$ , определенная экспериментально.

Образование сульфида двухвалентного металла формально описывается реакцией  $\text{M}^{2+} + \text{S}^{2-} \rightleftharpoons \text{MS} \downarrow$ . Условием самопроизвольного протекания этой реакции в прямом направлении является превышение ионного произведения  $\text{IP}$  величины произведения растворимости  $K_{\text{sp}}$ . Полученное выражение для расчета ионного произведения  $\text{IP}$  описывает начальное состояние системы, т.е. позволяет обосновать выбор начальных условий синтеза:

$$\text{IP} = [\text{M}^{2+}]_0[\text{S}^{2-}]_0 = \frac{C_{\text{M},0}}{1 + \sum \beta_i [\text{L}]^{v_i}} \frac{K_{\text{H}_2\text{S}}}{[\text{H}^+]^2} \sqrt{\frac{K_C [(\text{NH}_2)_2\text{CS}]_0 \beta_C}{\beta_S}}$$

$[\text{M}^{2+}]_0$ ,  $[\text{S}^{2-}]_0$ ,  $[\text{M}^{2+}]_{\text{eq}}$ ,  $[\text{S}^{2-}]_{\text{eq}}$  – начальные и равновесные концентрации ионов  $\text{M}^{2+}$  и  $\text{S}^{2-}$ ,  $\beta_S$  и  $\beta_C$  – величины, зависящие от pH раствора.

Рассматривая равновесное состояние системы, когда в системе произошло превращение металла в сульфид в количестве  $x = C_{\text{M},0} - C_{\text{M},\text{eq}}$ , получили уравнение для расчета произведения растворимости  $K_{\text{sp}}$ :

$$\begin{aligned} K_{\text{sp}} &= [\text{M}^{2+}]_{\text{eq}}[\text{S}^{2-}]_{\text{eq}} = \\ &= C_{\text{M},\text{eq}} \frac{1}{1 + \sum \beta_i [\text{L}]^{v_i}} K_C K_{\text{H}_2\text{S}} \frac{\{[(\text{NH}_2)_2\text{CS}]_0 - (C_{\text{M},0} - C_{\text{M},\text{eq}})\} \beta_C}{[\text{H}^+]_{\text{eq}}^4 (C_{\text{M},0} - C_{\text{M},\text{eq}})}. \end{aligned}$$



## ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ОБРАЗОВАНИЯ ПРИМЕСНЫХ ФАЗ ПРИ ХИМИЧЕСКОМ ОСАЖДЕНИИ СУЛЬФИДОВ МЕТАЛЛОВ

А.А. °Урицкая<sup>1</sup>, Н.С. °Кожевникова<sup>1,2</sup>, А.А. °Ремпель<sup>1,2</sup>

УГТУ-УПИ, ул. Мира, 28, Екатеринбург, 620002

ИХТТ УрО РАН, ул. Первомайская, 91, ГСП-145, Екатеринбург, 620219

Оценка возможности образования в реакционной системе примесных фаз при химическом осаждении сульфидов металлов является важным моментом как с точки зрения их влияния на процесс зарождения, адгезию и дальнейший рост пленок сульфидов металлов, так и на состав и свойства осаждающегося материала. При использовании в качестве сульфидизатора диамида тиоугольной кислоты  $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$  реакционная смесь при синтезе сульфида металла, кроме  $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$ , содержит водорастворимую соль металла, комплексообразующий агент, щелочь. Поэтому в реакционной смеси можно ожидать появления примесей гидроксидов, цианамидов и основных солей металлов.

Граничными условиями образования этих соединений будет равенство ионного произведения IP и произведения растворимости  $K_{\text{сп}}$ . Задаваясь концентрацией лиганда  $[L]$ , можно вычислить долю свободных, не

связанных в комплекс ионов металла  $\alpha_{\text{M}^{2+}} = \frac{1}{1 + \sum \beta_i [L]^{v_i}}$ . Зная pH

реакционной смеси и величину произведения растворимости гидроксида, цианамида и основной соли металла, можно рассчитать показатели минимальной начальной концентрации комплексной соли металла  $pC_{\text{M},o}^{\text{M(OH)}_2}$ ,  $pC_{\text{M},o}^{\text{MNCN}}$ ,  $pC_{\text{M},o}^{\text{M(OH)X}}$ , при которых в системе будет происходить образование гидроксида, цианамида и основной соли двухвалентного металла:

$$\begin{aligned} pC_{\text{M},o}^{\text{M(OH)}_2} &= pIP_{\text{M(OH)}_2} - p\alpha_{\text{M}^{2+}} - 2p[\text{OH}^-], \\ pC_{\text{M},o}^{\text{MNCN}} &= pIP_{\text{MNCN}} - \{p\alpha_{\text{M}^{2+}} + pK_{\text{H}_2\text{NCN}} - 2p\text{H} + \frac{1}{2}pK_C + \\ &+ \frac{1}{2}[(\text{NH}_2)_2\text{CS}]_o - \frac{1}{2}p\beta_C + \frac{1}{2}p\beta_S\}, \\ pC_{\text{M},o}^{\text{M(OH)X}} &= pIP_{\text{M(OH)X}} - \{p\alpha_{\text{M}^{2+}} + p[\text{OH}^-]_o + p[X^-]_o\}. \end{aligned}$$

**ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ ПРОЦЕССОВ  
РАЗУПОРЯДОЧЕНИЯ В  $\text{LaCo}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_{3-\delta}$  И  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_{3-\delta}$**

В.А. °Черепанов, Л.Я. °Гаврилова, Т.В. °Аксёнова,  
Н.В. °Проскурнина, Е.А. °Киселев  
УрГУ, ул. Ленина, 51, Екатеринбург, 620083

Кислородную нестехиометрию кобальтитов лантана составов  $\text{LaCo}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_{3-\delta}$  ( $y=0.1, 0.3$ ) и  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_{3-\delta}$  ( $x=0.1, 0.3, y=0.1$ ) изучали методом высокотемпературной термогравиметрии (ТГА) в интервале температур 600–1150°C и парциальных давлений кислорода  $10^{-3}$ –1атм.

Образцы для исследования были синтезированы по стандартной керамической технологии. Однофазность полученных образцов подтверждена методом рентгеновской порошковой дифракции.

Значения абсолютной кислородной нестехиометрии определены методом прямого восстановления образцов в токе водорода. Установлено, что значения кислородной нестехиометрии увеличиваются с ростом температуры и уменьшением парциального давления кислорода. При прочих равных условиях, наибольшим значением кислородного дефицита обладал образец состава  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Co}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ , наименьшим –  $\text{LaCo}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ .

Предложены модели образования точечных дефектов, ответственных за кислородную нестехиометрию, проведен корреляционный анализ рассматриваемых моделей с массивом экспериментальных данных в виде зависимостей  $\log(P_{\text{O}_2})=f(\delta)$ . Определены константы равновесия процессов дефектообразования и концентрации доминирующих точечных дефектов, рассчитаны парциальные мольные энтальпии и энтропии процесса растворения кислорода в кристаллической решетке исследованных оксидов при различных величинах кислородной нестехиометрии.

*Работа выполнена при финансовой поддержке грантов: Минобрнауки РФ и CRDF № EK-005-X1, CRDF № EK-005-X2[REC-005], BRHE 2004 post-doctoral fellowship award Y2-C-05-07, и РФФИ проекты № 05-03-32477 и № 04-03-96136 (Урал).*

## ТЕНЗИМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СИСТЕМЫ GdSe<sub>1,5</sub>– GdSe<sub>1,875</sub>

Т. П. °Чусова<sup>1</sup>, Л.Н. °Зеленина<sup>1</sup>, И.Г. °Васильева<sup>1</sup>, Т. °Доерт<sup>1</sup>  
<sup>1</sup>ИИХ СО РАН, просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090  
<sup>2</sup>Technological University, Dresden, 01062, Germany

Интерес к полиселенидам редкоземельных металлов обусловлен их структурной спецификой. С уменьшением соотношения Se/Ln строение анионного слоя, состоящего из атомов селена, усложняется образованием сверхструктур. Смещение атомов селена в новые позиции сверхструктур является благоприятным фактором для проявления структурно-электронных переходов, вероятность которых возрастает для полиселенидов с низким Se/Ln соотношением. Синтез бедных по селену соединений затруднен отсутствием термодинамических параметров ( $p_{Se}(T, x)$ ).

Цель работы состояла в построении  $p_{Se}-T-x$  диаграммы системы GdSe<sub>1,5</sub>-GdSe<sub>1,875</sub>. Для решения этой задачи использовался статический тензиметрический метод, позволяющий проводить измерения общего давления в условиях перехода системы от трехфазного равновесия к двухфазному и наоборот.

Образцы селенида гадолиния были получены транспортной реакцией с использованием иода как транспортного агента в Дрезденском Технологическом Университете. Согласно данным структурного анализа кристаллы представляли собой индивидуальное соединение эмпирического состава GdSe<sub>1,875</sub> [1].

Тензиметрические исследования выполнены в мембранных нульманометрах; предельные ошибки в измерении давления, температуры и объема были 40 Па, 0.5 К и 0.05 см<sup>3</sup>, соответственно [2]. Измерения проведены в широком интервале температур ( $713 \leq T, K \leq 1295$ ), давлений ( $133 \leq p, Pa \leq 1.013 \cdot 10^5$ ) и составов ( $1.55 \leq Se/Gd \leq 1.875$ ).

Итогом исследований явилось построение  $p_{Se}-T-x$  диаграммы системы GdSe<sub>1,5</sub>– GdSe<sub>1,875</sub> и расчет термодинамических параметров реакций термической диссоциации полиселенидов ( $\Delta_r H_T^\circ$ ,  $\Delta_r S_T^\circ$ ), образующих паровую фазу из молекул селена.

1. Doert T. et al. //Angew. Chem. Int. Ed. 2000. V. 39. P. 1987-1988.

2. Zelenina L.N. et al. //J. Chem. Thermodyn. 2003. V. 35. P. 1601-1612.

## ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ФЕРРОСПЛАВОВ С АЗОТОМ

Л.Н. Чухломина, А.Н. Аврамчик, О.Г. Витушкина

*Отдел структурной макрокинетики Томского научного центра  
СО РАН, просп. Академический, 10/3, Томск, 634021*

Тугоплавкие нитриды, обладающие комплексом ценных свойств (высокая твердость, износо- и коррозионная стойкость и др.) не получили широкого распространения в промышленности из-за их высокой стоимости. Можно значительно снизить стоимость нитридов, если в качестве сырья использовать промышленные ферросплавы, а их азотирование осуществлять методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС), отличительными особенностями которого являются использование тепла химического взаимодействия компонентов и автоволновой режим распространения реакции. Принято считать, что процесс СВС может быть реализован на практике, если адиабатическая температура волны горения  $T_{ад}$  превышает  $1500^{\circ}\text{C}$ .

В настоящей работе термодинамический расчет  $T_{ад}$  и равновесного состава продуктов взаимодействия азота со сплавами Fe-Si, Fe-Nb, Fe-Cr выполнен по программе Астра-4 [1]. В качестве изменяемых параметров выбраны содержание нитридообразующего элемента и давление азота.

Расчет показал, что при азотировании сплавов Fe-Si в диапазоне концентраций  $55\div 90\%\text{Si}$   $T_{ад}$  определяется равновесием между нитридом кремния и продуктами его диссоциации – кремнием и  $\text{N}_2$ , и практически не зависит от содержания кремния в сплаве. Температура горения зависит от давления азота и изменяется от  $1930^{\circ}\text{C}$  до  $2160^{\circ}\text{C}$  при увеличении давления от 1 до 10 МПа. При азотировании феррохрома  $T_{ад}$  превышает  $1500^{\circ}\text{C}$ , если содержание хрома в Fe-Cr не менее 60%, а давление  $\text{N}_2$  больше 6 МПа. Для феррониобия содержание Nb должно быть не менее 40% при любом давлении выше 0,1 МПа.

Т.о. анализ энергетических возможностей реакций азотирования ферросплавов показал, что сплавы кремния и ниобия с железом могут быть проазотированы в режиме горения в широком диапазоне изменения концентраций и давлений, тогда как для азотирования феррохрома этот диапазон довольно узок и соответствует высоким давлениям азота и высокому содержанию хрома в феррохроме.

1. Трусов Б.Г. Моделирование химических и фазовых равновесий при высоких температурах. АСТРА-4: Инструкция для пользователей. М.: МГТУ им. Баумана, 1991. 35 с.

## КОНСТАНТЫ РАВНОВЕСИЯ РЕАКЦИЙ ИОННОГО ОБМЕНА НА НЕОРГАНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛАХ

А.С.°Шалимов, И.А.°Стенина, А.Б.°Ярославцев  
ИОНХ РАН, Ленинский проспект, 31, Москва, 119991

Интерес исследователей к неорганическим ионообменным материалам связан с их высокой селективностью, термо- и химической стабильностью. В последние несколько десятилетий помимо цеолитов и оксидов поливалентных элементов большое внимание уделяется и кристаллическим кислым фосфатам редкоземельных металлов со слоистой структурой:  $Zr(HPO_4)_2$ ,  $Ti(HPO_4)_2$ ,  $Ta(HPO_4)_2$ . В различных классах материалов обмен протекает различным образом.

С точки зрения ионообменных равновесий все имеющиеся к настоящему времени иониты можно разделить на три группы. Для первой из них обмен протекает посредством дрейфа границы раздела между исходной и вновь формирующейся фазами с постоянным составом. То есть обмен происходит в двухфазной области – области сосуществования замещенной и незамещенной форм, при этом состав фаз почти не изменяется. В данном случае концентрация выходящих из твердой фазы ионов слабо меняется в пределах одной стадии обмена. Для второй группы ионообменных материалов, в которых обмен протекает через образование твердых растворов, характерно существенное изменение селективности матрицы в ходе обмена. Третья группа – иониты с малым числом слабо взаимодействующих функциональных групп с близкой селективностью. Для каждой из групп предложен наиболее подходящий способ расчета константы ионообменного равновесия. Изменение размера частиц ионообменников от хорошо сформированных кристаллов к нанокристаллическим и аморфным приводит к переходу этих веществ от первого или третьего класса ко второму.

Рассчитывались значения энергии Гиббса процессов обмена для ряда неорганических катионообменных материалов. Так в кислых фосфатах четырехвалентных элементов величина  $\Delta G$  уменьшается с увеличением степени замещения протона в твердой фазе. Этот эффект объясняется изменением межплоскостных расстояний в ходе сорбции.

*Работа выполнена при финансовой поддержке программы «Университеты России», проект № 06.01.018 и РФФИ проект № 03-03-32439.*

## СТАБИЛЬНОСТЬ РЕГУЛЯРНЫХ СТРУКТУР ИЗ ЛЕННАРД-ДЖОНСОНОВСКИХ ЧАСТИЦ С ПОДРЕШЕТКАМИ ВАКАНСИЙ И ВАКАНСИОННЫХ КЛАСТЕРОВ

В.А. Шестаков, В.И. Косяков

*ИНХ СО РАН, просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090*

С момента экспериментального открытия возможности существования жидкости в условиях всестороннего растяжения (Донней 1843, Берглю 1850) исследование состояния веществ при отрицательном давлении привлекает внимание как экспериментаторов, так и теоретиков. В [1] была обоснована гипотеза о возможности существования новых кристаллических фаз с малой плотностью при отрицательных давлениях. В [2] показано, что в области низких температур при отрицательном давлении возможно образование стабильных структур, представляющих собой плотные упаковки сфер с подрешеткой из вакансионных кластеров.

В докладе приводятся результаты моделирования структур, образованных из леннард-джонсоновских частиц с 6-12 потенциалом межатомного взаимодействия при  $P < 0$ . Рассматривались двумерные и трехмерные регулярные упаковки сфер с подрешетками вакансий и вакансионных кластеров. Проведена генерация дефектных структур. Рассчитаны зависимости энтальпии от давления для различных структур в области отрицательных давлений при 0оК. Выявлены следующие свойства рассмотренного класса структур: (а) Для любой структуры существует предельная величина отрицательного давления, отвечающая точке спинодали при 0°К. Абсолютная величина давления, отвечающего пределу устойчивости, уменьшается при увеличении размеров вакансионных кластеров и их концентрации. (б) Структуры с одиночными вакансиями менее стабильны, чем идеальная структура во всей области отрицательных давлений. (в) Объединение вакансий в кластеры приводит к стабилизации структур. Даже структуры с бивакансиями могут быть стабильнее идеальной структуры в некотором интервале давлений. (г) При любом отрицательном давлении существует множество дефектных структур, более стабильных, чем идеальная.

*Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 03-03-32119.*

1. Косяков В.И., Шестаков В.А. // Доклады Академии наук, 201, т. 376, №6, с 782-784.
2. Косяков В.И., Шестаков В.А. // Журнал структ. химии, 2005, т. 46, № 3, с. 472-480.

## РАСЧЕТ ЭНЕРГИИ ДЕФОРМАЦИИ ВОДОРОДНЫХ СВЯЗЕЙ И МОЛЬНЫХ ОБЪЕМОВ КЛАТРАТНЫХ КАРКАСОВ ИЗ МОЛЕКУЛ ВОДЫ

В.А.°Шестаков, В.Ю.°Комаров, А.В.°Курносов, Е.В.°Грачев,  
В.И.°Косяков, С.Ф.°Солодовников

*ИНХ СО РАН, просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090*

Молекулы воды способны образовывать множество регулярных каркасов, построенных из полиэдров, заполняющих пространство. Такие конструкции могут стабилизироваться при включении в полиэдрические полости молекул-гостей.

Существование разнообразных полиэдрических каркасов приводит к выводу о возможности существования множества потенциально возможных клатратных гидратов в заданной системе гость-вода. Однако, только небольшое количество из них присутствует на  $P$ - $T$ -х фазовой диаграмме. Стабильность гидратов с той или иной структурой в большой степени определяется термодинамическими свойствами полиэдрических каркасов из молекул воды, в частности от энергии каркаса и от его мольного объема. Поэтому расчет зависимости этих величин, а также энтальпии, от температуры и давления для различных каркасов представляется актуальной задачей.

В докладе представлены результаты расчета энергии деформации водородных связей при образовании клатратного каркаса изо льда Ih с использованием квазигармонического потенциала Циммермана и Пиментела. В рамках этой модели определяли структурные параметры каркаса (параметры решетки, координаты базисных атомов) и его мольный объем при положительных и отрицательных давлениях.

Расчеты проведены как для каркасов, найденных при структурных исследованиях газовых гидратов, так и для гипотетических каркасов, генерацию которых проводили с использованием оригинальных алгоритмов. Проведено сравнение термодинамических свойств каркасов для выявления закономерностей изменения структуры газовых гидратов в зависимости от давления.

*Работа выполнена при поддержке Российского РФФИ (гранты 03-03-32119 и 05-03-320378) и Президиума СО РАН (интеграционный проект № 147).*

## ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ АМОРФИЗАЦИИ В СИСТЕМЕ Fe–Si–В

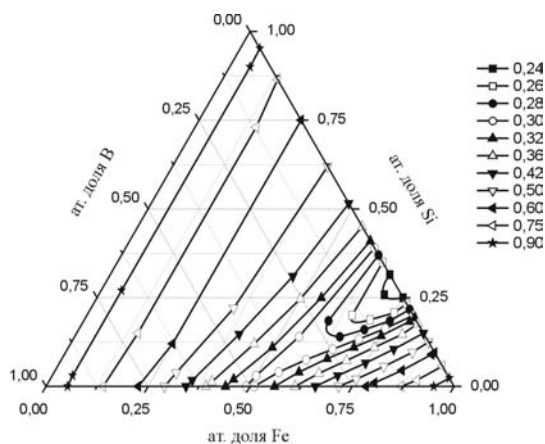
А.В. Шишкин, А.С. Басин

ИТ СО РАН, просп. Акад. Лаврентьева, 1, Новосибирск, 630090

Система Fe–Si–В интересна тем, что используется для получения магнитомягких аморфных или нанокристаллических сплавов, известных под маркой “Finemet”.

Действие только кинетических факторов (большой скорости охлаждения и связанных с этим изменений в жидкости) является лишь необходимым, но недостаточным условием динамического процесса стеклования. Превращение жидкость – стекло реализуется лишь в тех случаях, когда имеют место соответствующие термодинамические предпосылки. В данной работе на основе теории ассоциативных равновесий рассматриваются термодинамические аспекты аморфизации на примере анализа флуктуаций концентрации и конфигурационных вкладов в энтропию и теплоемкость смешения в зависимости от состава и переохлаждения.

На рисунке показаны относительные концентрационные флуктуации в расплаве системы Fe–Si–В при температуре 2400 К. Область минимальных концентрационных флуктуаций согласуется с литературными данными по области составов, где получают аморфные сплавы типа “Finemet”.



*Работа выполнена при финансовой поддержке гранта интеграционных проектов СО совместно с УрО и ДВО РАН (проект № 200).*



**$X_a$ -ДВМ РАСЧЕТЫ ХИМПОТЕНЦИАЛА В УСЛОВИЯХ ДИФФУЗИИ КИСЛОРОДА ДЛЯ СТРУКТУР ИТТРИЙ-БАРИЕВОГО КУПРАТА  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  И КУБИЧЕСКОГО ПЕРОВСКИТА  $SrFeO_3$**

Э.И. Юрьева, И.А. Леонидов

ИХТТ УрО РАН, ул. Первомайская, 91, Екатеринбург, 620219

Ранее мы предложили использовать приведенную энергию связи  $\tilde{E}_{bin}$  [1] для характеристики устойчивости локальных изменений кристаллической решетки твердых тел. В настоящей работе предлагается связать прямопропорционально вариации  $\Delta\tilde{E}_{bin}$  с вариациями химпотенциала  $\Delta\mu$  и далее с коэффициентом химической диффузии  $D$ .

Для сверхпроводящей орто-фазы иттрий бариевого купрата получено, что фрагменты  $[Cu^{2+}(2)O_5]^{8-}$  и  $[Cu^{3+}(1)O_4]^{5-}$  характеризуются близкими значениями (здесь и далее по абсолютной величине)  $\tilde{E}_{bin}$  0.4475 эВ/ед.ат. и 0.4452 эВ/ед.ат., соответственно. В тетра-фазе для центра  $[Cu^{1+}(1)O_2]^{3-}$   $\tilde{E}_{bin}$  равно 0.4759 эВ/ед.ат. Переходу O->T соответствует высокое значение  $\Delta\tilde{E}_{bin} = 0.0307$  эВ/ед.ат., а, следовательно, и коэффициента химической диффузии.

Расчет показывает, что диффузия нейтральных атомов кислорода в кубическом феррате стронция приводит к увеличению значений приведенной энергии связи. Следовательно, в этом случае можно говорить о создании устойчивых вакансий атомов кислорода и диффузии незаряженных атомов кислорода, осуществляемой только за счет температурного вклада в  $D$ . Однако данные эксперимента показывают, что диффузия в системах на основе феррата стронция осуществляется как поток отрицательно заряженных ионов кислорода. В этой модели созданию вакансий в подрешетке атомов кислорода соответствует уменьшение значений приведенной энергии связи  $\Delta\tilde{E}_{bin}$  на 0.0111, 0.0027, 0.0200 эВ/ед.ат. для центров с зарядами атомов железа 4+, 5+, 3+, соответственно. В предположении равенства подвижностей ионов кислорода во всех трех случаях можно заключить, что наибольшее значение коэффициента химической диффузии  $D$  будет соответствовать центру с зарядом 3+ для атома железа, т.е. с учетом динамического эффекта Яна-Теллера. Вдвое меньшим будет коэффициент химической диффузии для образцов кубического феррата стронция в той области температур, где динамический эффект Яна-Теллера отсутствует (заряд атома железа 4+).

## ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В ДВОЙНЫХ ФОСФАТАХ ПОЛИВАЛЕНТНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

А. Б. °Ярославцев<sup>1</sup>, И. А. °Стенина<sup>1</sup>, И. Ю. °Пинус<sup>1</sup>, Н. А. °Журавлев<sup>2</sup>

<sup>1</sup>ИОНХ РАН, Ленинский проспект, 31, Москва, 119991

<sup>2</sup>ИХТТ УрО РАН, ул. Первомайская, 91, Екатеринбург, 620219

Двойные фосфаты поливалентных элементов, включающие катионы поливалентных элементов и ионы щелочных металлов или водорода широко исследуются в качестве твердых электролитов и ионообменных материалов. Наиболее известными среди них являются соединения со структурой типа НАСИКОН ( $M^I_xE_2(PO_4)_3$ ) и слоистые фосфаты состава  $M^I_xE_{1-x}(PO_4)_2$ , где  $M^I$  - катион щелочного металла или ион водорода, Э - трех-, четырех- или пятивалентный элемент. Анализ фазового состава проводили с использованием спектроскопии ЯМР на ядрах  $^1H$ ,  $^7Li$ ,  $^{31}P$  и рентгенофазового анализа.

Зафиксировано протекание фазового перехода типа порядок-беспорядок в продуктах ионного обмена на кислом фосфате циркония  $Li_xH_{1-x}Zr(PO_4)_2 \cdot nH_2O$ . Показано, что увеличение степени замещения протонов приводит как к значительному понижению доли подвижных ионов лития при некоторой фиксированной температуре, так и к росту подвижности ионов в данной фракции. Катионная разупорядоченность в  $LiZr_2(PO_4)_3$  стимулируется как образованием катионных вакансий, так и междоузлий. При этом катионные вакансии отличаются более высокой подвижностью.

Низко- и высокотемпературная фазы в  $LiZr_2(PO_4)_3$  сосуществуют в широком интервале температур. Предложено объяснение этому нетривиальному явлению. Основной его причиной является повышенная подвижностью катионов, расположенных у поверхности формирующих их частиц. В соответствующей водородной форме фазовый переход протекает с последовательным понижением симметрии в ходе дегидратации исходного соединения и ее повышением за счет термоактивации протонной подвижности. Понижение влажности атмосферы приводит к понижению температуры дегидратации. При этом пик эндотермического эффекта расщепляется на два. Формирование вакансий приводит в том числе и к повышению вращательной подвижности ионов оксония.

*Работа выполнена при финансовой поддержке CRDF (грант № 2528), Комплексной программы РАН и ОАО «Норникель».*