

40

-летнюю Победу посвящается



**КОНКУРС -
КОНФЕРЕНЦИЯ
научных работ**

имени академика

А.В.НИКОЛАЕВА

40 летия Победы посвящается

Институт неорганической химии
СО АН СССР

ПРОГРАММА • ПРИГЛАШЕНИЕ

VI КОНКУРС –
КОНФЕРЕНЦИЯ
научных работ
имени академика
А. В. НИКОЛАЕВА



16-18
апреля

НОВОСИБИРСК
1985

16 апреля, 10⁰⁰

Вступительное слово директора Института
члена-корреспондента АН СССР Ф.А. Кузнецова.
Л.И. Яковлев. Работы академика А.В. Николаева
в годы Великой Отечественной войны.

1. Б.А.Трейгер, Л.Н.Мазалов, Т.И.Гузаева, Г.Н.Доленко.
Определение химического состояния атомов
в веществах и материалах.
2. Н.К.Мороз, С.П.Габуца, А.И.Панич, С.Г.Козлова.
Изоэнтные спи-спиновые взаимодействия ядер
и химическая связь в кристаллах.
3. В.В.Бикакин. Развитие сфероидального представления
кристаллических структур неорганических соединений
как инструмента их сравнительного анализа.

16 апреля, 15⁰⁰

4. В.В.Воинов, К.Г.Минилов, И.И.Горбачева.
Механохимический синтез и физико-химическое
исследование бор-азотных соединений.
5. Л.С.Аладко, С.В.Богатирева, Л.А.Галоненко,
В.А.Дядин, Л.С.Киселева, И.С.Терехова, К.А.Удачин.
Клатратообразование в системах вода – соли пералкилония.
6. П.П.Самойлов, В.Е.Федоров, С.М.Догвиненико.
Образование твердых растворов, двойных солей и
кристаллоосадков в системах с аммонийными солями.
7. А.Ф.Корецкий, А.В.Смирнова, С.А.Савицкова, Е.И.Батищева,
В.А.Колосанова, Д.Н.Охонская, И.М.Секисова, Т.А.Корецкая.
Исследование коллоидных свойств НПВ и создание на их
основе мицеллярных дисперсий с заданными свойствами.
8. В.Л.Богатирев. Методологические основы описания
многообменных процессов при высоких давлениях.

17 апреля, 10⁰⁰

9. В.Р.Белослудов, К.Р.Жданов, Ф.С.Рахменкулов, И.Е.Пауков.
Представление термодинамических функций кристалла без
использования спектра собственных частот. Рентгочный
и электронный вклады в теплоемкость ниобия.
10. Л.П.Ковеева, И.Е.Пауков, Л.Е.Резник, Г.И.Фролова. Эффекты
кристаллического поля в низкотемпературной теплоемкости
и спектрах ряда неструктурных соединений $KLa(MoO_4)_2$.
11. В.И.Веснин. Некоторые особенности механизма
образования твердых растворов замещения.
12. И.Н.Куропятник, Ф.С.Рахменкулов, А.И.Романенко, Б.В.Холопов.
Аномальное замедление релаксационных процессов в
квазиодномерных структурах при повышении температуры.
13. П.П.Безвержий, А.Г.Билиов, В.Я.Диковский, Н.В.Куокова.
Исследование природы избыточной намагниченности европия.

17 апреля, 15⁰⁰

14. Т.П.Смирнова, Л.В.Храмова, В.И.Велий, Т.П.Чуцова,
Г.А.Козови. Химические превращения в аморфных слоях
штрифа кремния.
15. Т.П.Чуцова, Г.А.Козови, В.А.Титов, Н.И.Мацкевич,
Г.А.Березовский, В.Г.Стонин, К.С.Суховой.
Комплексное исследование термодинамики соединений
системы индий – мед.
16. Н.И.Файнер, В.М.Румянцев. Кинетико-морфологическое
исследование реакций растворения монокристаллического
арсенида галлия в газотранспортной системе $GalAs-I_2-H_2(Ne)$.
17. В.В.Соколов, В.А.Стонига, Б.М.Авлов, Э.Л.Аккерман,
В.А.Варнек, А.А.Мамедов, Л.С.Нарфеньева.
Стекла на основе полукторных сульфидов РВМ.
18. М.И.Гольдштейн, В.А.Еркунов, Н.Г.Кулиш, Н.Г.Юденич.
Высокоточное рентгенорадиометрическое определение
основных компонентов сложных полупроводниковых
соединений на основе кадмия, ртути и теллура.

18 апреля, 10⁰⁰

19. Э.А.Украинцева, А.А.Надиян, И.И.Яковлев, В.П.Рябинина,
И.Ф.Иванов. Взаимодействию переходных металлов с жидким
тетраоксидом азота; синтез и физико-химические
свойства соединений пикратов металлов с N_2O_4 .
20. Л.А.Борисова, И.А.Кузавова, Э.Л.Аккерман, Л.И.Чернявский,
В.А.Сапрыкина, Т.М.Корда. Контролируемое изменение
собственной дефектной структуры арсенида индия.
21. В.И.Попов, С.А.Давба, В.М.Моралев, В.Д.Цветков.
Диффузия примесных парамагнитных молекул в вязкости
в широком диапазоне вязкостей.
22. В.А.Надолинский, П.П.Семинников, В.М.Гранин,
И.К.Игуменов, А.Ф.Быков. Исследование процессов
термического разложения био-гексафторацетилацетоната
палладия с помощью спиновых излучений.
23. И.М.Иванов, В.П.Зайцев, Н.К.Калин, П.И.Артехин,
Б.И.Навинский. Исследование реакций межфазного
экстракционного обмена моно- и поливалентных ионов
разного заряда.

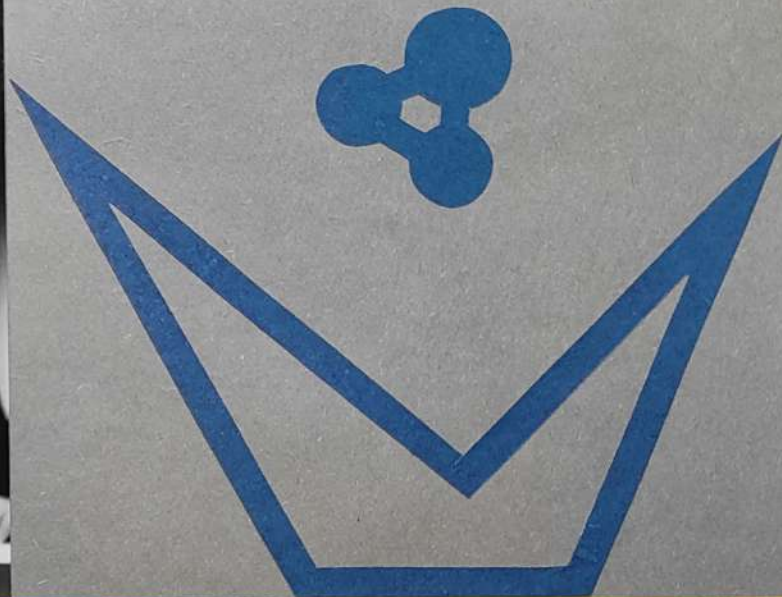
18 апреля, 15⁰⁰

24. С.П.Храненко, А.Б.Венедиктов, А.В.Беляев, М.А.Федотов,
Н.В.Подберезская. Формы сосуществования родия(III)
в системах с органическими лигандами.
25. И.И.Оглезнева, С.В.Ларионов, Е.В.Соболев,
Л.Г.Лавренова, И.К.Игуменов, В.Н.Кириченко.
Изучение преимущественно валентных колебаний связей
металл-лиганд в координационных соединениях.
26. В.А.Варнек, Л.Н.Мазалов. Развитие представлений
о природе изомерного сдвига в соединениях олова.

Доклады, занявшие первые места
на конференции молодых ученых.



Конференцию открывает директор института
член-корреспондент АН СССР Ф.А.Кузнецов.



Н.К.Мороз, С.П.Габуда, А.М.Панич, С.Г.Козлова.

КОСВЕННЫЕ СПИН-СПИНОВЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЯДЕР
И ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ В КРИСТАЛЛАХ

I место


К.ф.-м.н. Н.К.Мороз



В начале пятидесятых годов были обнаружены мультиплетные структуры спектров ЯМР, указывающие на существование скалярных обменных взаимодействий $J_{\hat{I}_A \hat{I}_B}$ между ядерными спинами \hat{I}_A и \hat{I}_B , принадлежащими одной молекуле. Причиной этого эффекта являются сверхтонкие взаимодействия ядер с окружающими электронами и сильная корреляция спиновых состояний электронов, локализованных у атомов А и В. Последнее возможно, если существует химическая связь А...В. Возникающее при этом взаимодействие ядер было названо косвенным (через электроны) в отличие от прямого дипольного взаимодействия.

Как правило, косвенные взаимодействия (J -связь) на 2-3 порядка меньше дипольных и наблюдаются лишь в жидкостях и газах, где дипольные взаимодействия усреднены до нуля вследствие большой трансляционной и реориентационной подвижности частиц. Исключения представляют некоторые соединения тяжелых элементов. Например, в твердом металлическом таллии косвенные взаимодействия ядер через электроны проводимости примерно на два порядка превышают дипольные. Обнаруженное впоследствии сильное косвенное взаимодействие в некоторых диэлектрических ионных кристаллах, где спиновая корреляция электронных состояний предполагалась малой (например, взаимодействие ядер таллия в галогенидах таллия), казалось парадоксальным.

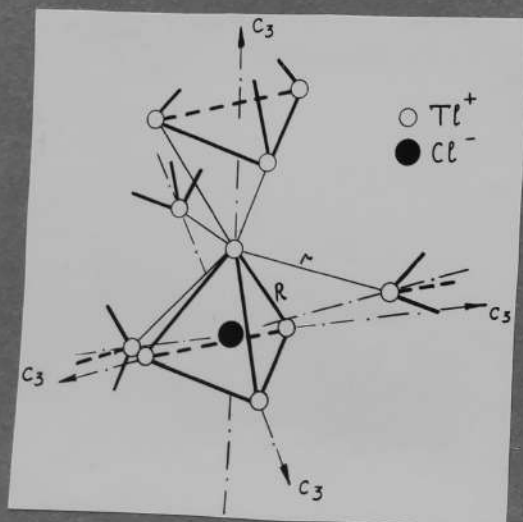
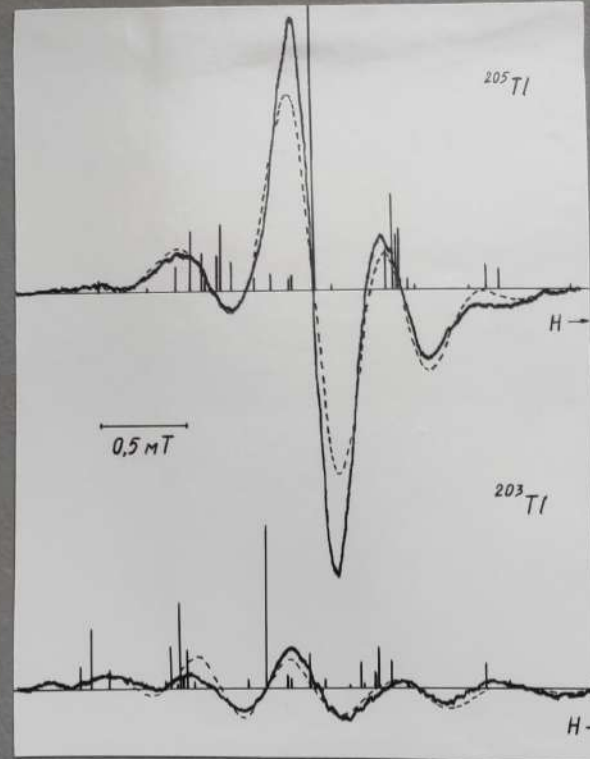
Для разрешения этого противоречия Сайто предложил учитывать прямое перекрытие электронных оболочек атомов металла в диэлектрике. При этом константы J оказываются пропорциональными квадратам интегралов перекрытия соответствующих ионных волновых функций. Согласие расчетов с экспериментом для TlCl представлялось вполне удовлетворительным. Однако ряд фактов заставляет усомниться в адекватности этого описания: отсутствие корреляции между значениями J и параметрами элементарной ячейки в ряду изоструктурных одновалентных соединений таллия и аномально сильное влияние реориентаций низкосимметричных анионов (например, NO_2^- , NO_3^-) на величину J -связи между катионами в высокосимметричных кристаллах.



Д.х.н. И.И.Яковлев выступает с докладом
"Работы академика А.В.Николаева в годы
Великой Отечественной войны".

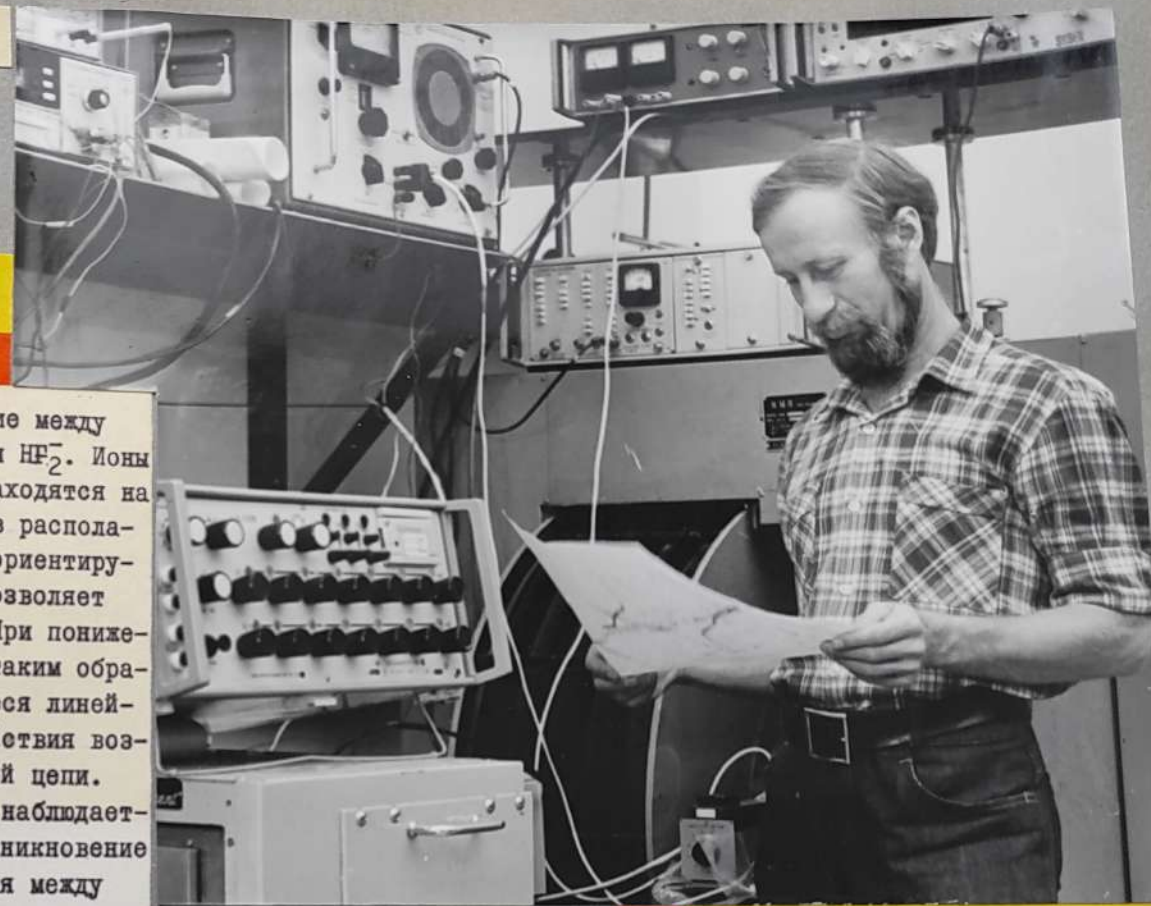
Мы предположили, что в диэлектрических ионных кристаллах наряду с прямым перекрытием ионных волновых функций существует дополнительный и, возможно, более эффективный механизм косвенного взаимодействия ядер. В его основе может лежать многоцентровая связь, позволяющая использовать электронные оболочки мостиковых атомов для осуществления ядерного спинового обмена. Такой механизм аналогичен косвенному взаимодействию электронных спинов (Крамерс, 1933).

Для проверки этого предположения были исследованы косвенные взаимодействия ядер таллия в кристаллах, в которых прямое перекрытие оболочек ионов Tl^+ пренебрежимо мало, но сохраняется возможность образования многоцентровой мостиковой связи. При выборе модельных объектов предпочтение отдавалось низкоразмерным системам (кластеры, линейные цепочки). Это позволило избежать обычных для твердых тел трудностей анализа формы спектров ЯМР, возникающих из-за многочастичного характера спиновых взаимодействий, и сделало возможной идентификацию всех взаимодействий.



Одна из простейших модельных систем — тетраэдрические ионные кластеры $[Tl_4Cl]^{3+}$, помещенные в полости минерала содалита. Ближайшие расстояния между ионами таллия примерно в полтора раза превышают расстояния, характерные для структуры $TlCl$. Анализ спектров ЯМР ^{203}Tl и ^{205}Tl показал, что в этой системе косвенные обменные взаимодействия ядер охватывают только тетраэдрические кластеры и не затрагивают ядра, принадлежащие различным кластерам. Наблюдаемые тонкие структуры линий достаточно хорошо соответствуют расчету в кластерном приближении. При этом константа взаимодействия (≈ 30 кГц) почти на порядок превышает известную для кристалла $TlCl$ и на три порядка — рассчитанную в модели Сайто. Крамерсовский тип взаимодействия в данной системе осуществляется, по-видимому, за счет смешения $6s^2$ состояний Tl^+ с незаполненными $4s$ - или $3d$ -орбиталями Cl^- .

К. ф. - м. н. А. М. Панич



Показано, что в кристалле TlHF_2 взаимодействие между ядрами Tl происходит только через линейный анион HF_2^- . Ионы Tl^+ в этом кристалле занимают вершины кубов и находятся на расстояниях $4,29 \text{ \AA}$ друг от друга, в центре кубов располагаются ионы HF_2^- . При температурах выше 356 K реориентирующийся по пространственным диагоналям ион HF_2^- позволяет всем ядрам Tl взаимодействовать друг с другом. При понижении температуры ориентации HF_2^- стабилизируются таким образом, что вдоль осей C_3 образуются непересекающиеся линейные цепочки $-\text{Tl}-\text{F}-\text{H}-\text{F}-\text{Tl}-$, и косвенные взаимодействия возникают лишь между ядрами Tl , принадлежащими одной цепи. При дальнейшем понижении температуры в цепочках наблюдается модуляция констант обмена, указывающая на возникновение ионной структуры $[\text{Tl}_2\text{HF}_2]^+[\text{HF}_2]^-$. Хотя расстояния между ионами Tl^+ ($7,43 \text{ \AA}$) исключают прямое перекрытие их электронных оболочек, константа косвенного обмена достигает рекордного значения $\approx 50 \text{ кГц}$.

Экспериментальные доказательства предполагаемого механизма ядерного косвенного обмена получены для специально подобранных низкоразмерных систем, допускающих однозначную интерпретацию спектров ЯМР. Однако не исключено, что этот механизм является определяющим и для обычных ионных кристаллов типа TlCl . Уточнение механизма, вероятно, можно осуществить в рамках стандартных квантовомеханических расчетов. Можно надеяться, что учет многоцентровых мостиковых связей в ионных кристаллах, кроме правильного описания косвенного ядерного обмена, может привести к прогрессу в понимании таких процессов, как суперионная проводимость.

Рассмотрены стехиометрия, строение и стабильность полигидратов солей тетраалкиламмония(фосфония) в зависимости от размеров и конфигурации гидрофобной части молекулы-гостя и способности ее гидрофильно взаимодействовать с каркасом.

Если соль пералкилония - клатратообразующая, то она способна давать, как правило, несколько стабильных (или близких к этому) клатратных полигидратов. Это связано с тем, что вода может строить ряд близких по энергии каркасов. Хозяин, приспособиваясь к гостю, строит подходящую структуру. Но тот же гость может при изменении условий стабилизировать разные каркасы. Различные варианты гидрофобного и гидрофильного внедрения анионов или полярных групп, конформационные изменения гостя (приспособление к хозяину) увеличивают многообразие клатратов в рассматриваемых системах.

Составы полигидратов свидетельствуют о стабильности их только при полной занятости больших полостей, тогда как малые - додекаэдрические - могут быть свободны или заняты частично, например гидрофобной частью аниона. При изменении равновесного с кристаллами состава раствора изменение состава в твердой фазе происходит скачком, путем построения нового каркаса (образование нового гидрата), а не путем изменения степени заполнения полостей в том же каркасе. Для некоторых солей обнаружены гидраты с гидратными числами $24 \leq h \leq 40$ (иногда с шагом 0,1) в соответствии со структурой каркаса и вариантами гидрофобно-гидрофильного внедрения аниона.

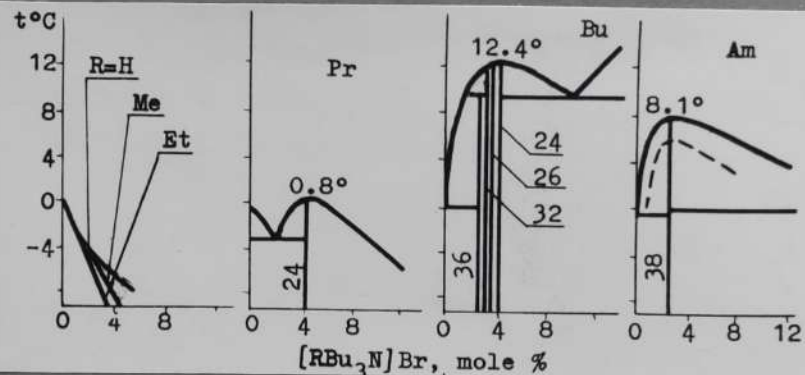
По результатам изучения клатратообразования получен ряд способности углеводородных радикалов к стабилизации полостей водно-анионного каркаса: $i-Am > Bu > Am > Pr > Me, Et, Hex$.

Влияние гидрофильного внедрения не сводится к электро-нейтрализации катиона, как считалось ранее, а проявляется в количестве гидратов в системе, их стабильности, стехиометрии и структуре. Если гидрофильное внедрение аниона не приводит к образованию длинных Н-связей, то для гидратов Bu_4NX наиболее устойчив каркас кубической структуры I. Внедрение больших анионов приводит к стабилизации каркасов, не характерных для чисто водных структур, т.е.

Л.С.Аладко, С.В.Богатырева, Л.А.Гапоненко, Ю.А.Дядин, Л.С.Киселева, И.С.Терехова, К.А.Удачин.

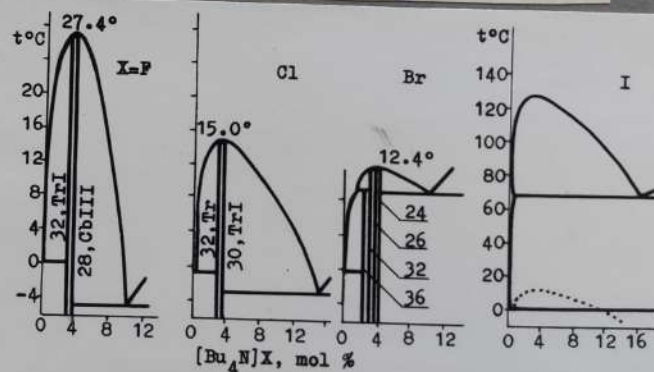
КЛАТРАТООБРАЗОВАНИЕ В СИСТЕМАХ ВОДА - СОЛИ ПЕРАЛКИЛОНИЯ

I место

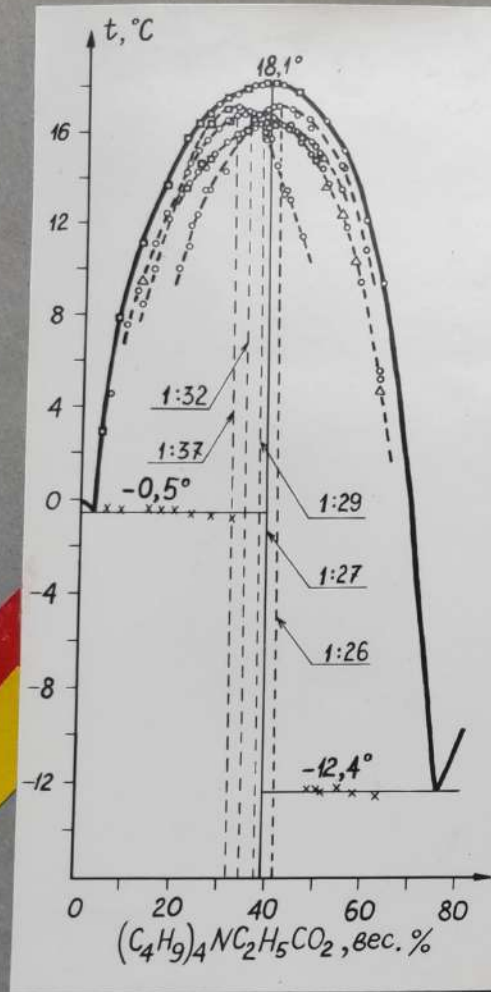


Влияние размера катиона на клатратообразование в ряду Bu_3RNBr .

Клатратообразование в водных системах галогенидов тетра-н-бутиламмония.



Стабильный и метастабильные клатратные гидраты в системе вода - пропионат ТБА.



К.х.н. К.А.Удачин, С.В.Богатырева, к.х.н. Ю.А.Дядин



чем меньше анион искажает каркас, тем его структура ближе к структуре чисто водного каркаса и тем (в рамках одной структуры) стабильнее гидрат.

Гидрофильно-гидрофобное внедрение аниона изучено на бинарных водных системах с карбоксилатами и дикарбоксилатами тетрабутиламмония (ТБА). С ростом размера аниона стабильность гидратов карбоксилатов ТБА возрастает к гидратам пропионата или бутирата (для разных структур), а затем понижается. Это объясняется дополнительной стабилизацией каркаса при заполнении малых полостей, пока гидрофобная часть аниона помещается в полости. Если анион размещается только в большой полости, то должна скачком меняться стехиометрия (в рамках одной структуры) и понижаться стабильность (малые полости свободны), что и наблюдается экспериментально. Более эффективное использование пространства полости изовалератом в сравнении с анионом той же длины - *n*-бутиратом - приводит к повышению температуры плавления на 6 К.

Изменение стабильности гидратов дикарбоксилатов ТБА также легко объясняется моделированием включения дикарбоксилат-ионов в полости, но в данном случае картина осложняется появлением вариантов гидрофильного внедрения.

Для этих систем характерны большое количество метастабильных фаз и легкость их проявления. Кроме способности воды образовывать близкие по энергии каркасы, это явление объясняется возможностью различного гидрофобного и гидрофильного внедрения анионов, а также внедрения разных конфигураций одного и того же гостя.

П.П.Самойлов, В.Е.Федоров, З.М.Логвиненко.

ОБРАЗОВАНИЕ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ, ДВОЙНЫХ СОЛЕЙ И
КРИСТАЛЛОСОЛЬВАТОВ В СИСТЕМАХ С АММОНИЙНЫМИ СОЛЯМИ

II место



П.П.Самойлов

Решение задач синтеза, очистки и направленного изменения свойств таких практически важных солей, как перхлорат аммония, невозможно без изучения их характеристик в аддитивных взаимодействиях, приводящих к образованию твердых растворов, двойных солей и кристаллосольватов. Изучение таких взаимодействий является традиционным объектом физико-химического анализа, в частности методом изотермической растворимости. В работе изучены гетерогенные равновесия в 19 тройных системах методом изотермической растворимости с определением состава твердых фаз по методу "остатков" Скрейнемакера и идентификацией выделенных твердых фаз методами термического анализа, рентгенографии, ИК- и КР-спектроскопии и другими.

Изучение систем $\text{NH}_4\text{ClO}_4\text{-KClO}_4\text{-H}_2\text{O}$, $\text{NH}_4\text{ClO}_4\text{-RbClO}_4\text{-H}_2\text{O}$, $\text{NH}_4\text{BF}_4\text{-NH}_4\text{ClO}_4\text{-H}_2\text{O}$ и сопоставление полученных результатов с данными по системам с участием перхлоратов и тетрафторборатов щелочных металлов показали, что для таких систем характерно образование твердых растворов замещения. Параметры элементарных ячеек твердых растворов с хорошей точностью подчиняются как правилу Вегарда, так и правилу Ретгерса. Для твердых растворов, как и для чистых солей, характерен фазовый переход из орторомбической модификации в кубическую. Этот переход происходит в очень узком интервале температур, что свидетельствует о близости к единице коэффициента распределения компонентов твердого раствора между двумя его модификациями. Анализ полученных результатов показал, что термодинамические свойства образующихся твердых растворов могут быть рассчитаны из кристаллохимических и термодинамических данных для исходных веществ по энергетической теории изоморфизма в рамках модели субрегулярных твердых растворов. Такой подход позволяет определять и коэффициенты активности компонентов в водных растворах, равновесных с данным твердым раствором.

Изучение изотермической растворимости в системах $\text{NH}_4\text{ClO}_4\text{-NH}_4\text{F-H}_2\text{O}$, $\text{NH}_4\text{BF}_4\text{-NH}_4\text{F-H}_2\text{O}$, $\text{NH}_4\text{PF}_6\text{-NH}_4\text{F-H}_2\text{O}$, $\text{NH}_4\text{NO}_3\text{-NH}_4\text{F-H}_2\text{O}$, $\text{NH}_4\text{IO}_3\text{-NH}_4\text{F-H}_2\text{O}$, $\text{NH}_4\text{PF}_6\text{-NH}_4\text{Cl-H}_2\text{O}$, $\text{NH}_4\text{ClO}_4\text{-NH}_4\text{HF}_2\text{-H}_2\text{O}$, $\text{NH}_4\text{BF}_4\text{-NH}_4\text{HF}_2\text{-H}_2\text{O}$ позволило установить, что для аммонийных солей низкоосновных тетраэдрических и октаэдрических анионов характерно образование двойных солей с фторидом аммония. Эти двойные соли можно отнести к смешанным кристаллам, структура которых во многом определяется динамикой реориентации ионов, составляющих эту структуру. Изучение особенностей этой динамики методами стационарной и релаксационной спектроскопии ЯМР позволило объяснить некоторые физико-химические свойства веществ, в том числе природу фазовых переходов и возникновения спонтанной поляризации в двойной соли $\text{NH}_4\text{PF}_6\cdot\text{NH}_4\text{F}$. Сформулирован вывод о специфичности образования двойных солей солями аммония с таким акцептором водородной связи, каким является фторид-ион.

При изучении изотермической растворимости в системах $\text{NH}_4\text{ClO}_4\text{-HAc-H}_2\text{O}$, $\text{NH}_4\text{ClO}_4\text{-HF-H}_2\text{O}$, $\text{NH}_4\text{BF}_4\text{-HF-DMSO}$, $\text{NH}_4\text{PF}_6\text{-HF-DMSO}$, $\text{NH}_4\text{PF}_6\text{-HAc-DMSO}$, $\text{NH}_4\text{F-HF-DMSO}$,

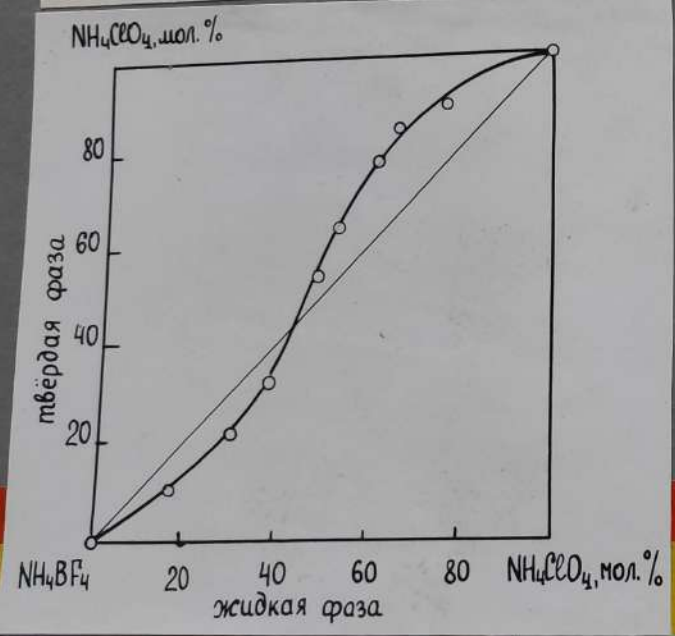
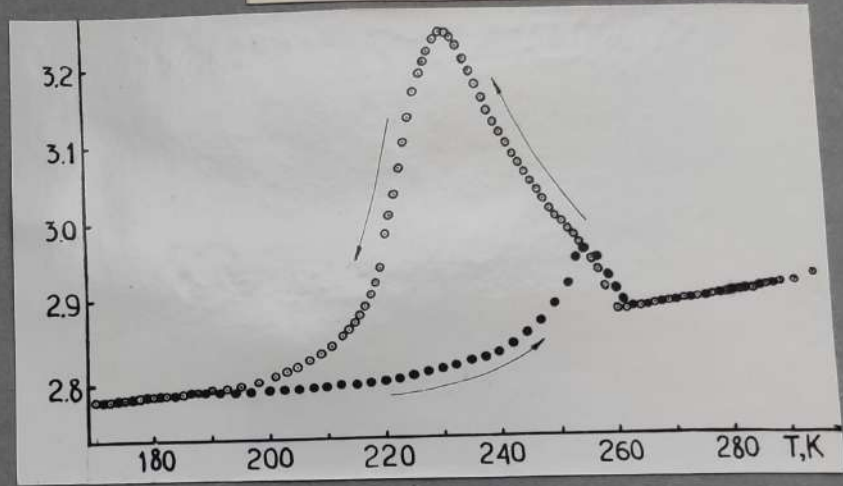


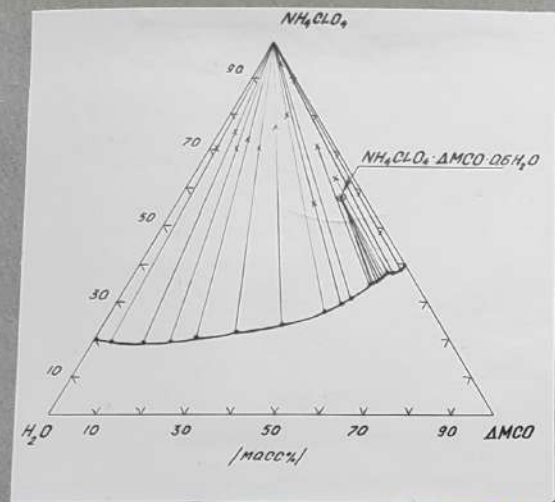
Диаграмма распределения в системе $\text{NH}_4\text{ClO}_4\text{-NH}_4\text{BF}_4\text{-H}_2\text{O}$.

Температурная зависимость диэлектрической проницаемости KPF_6 .

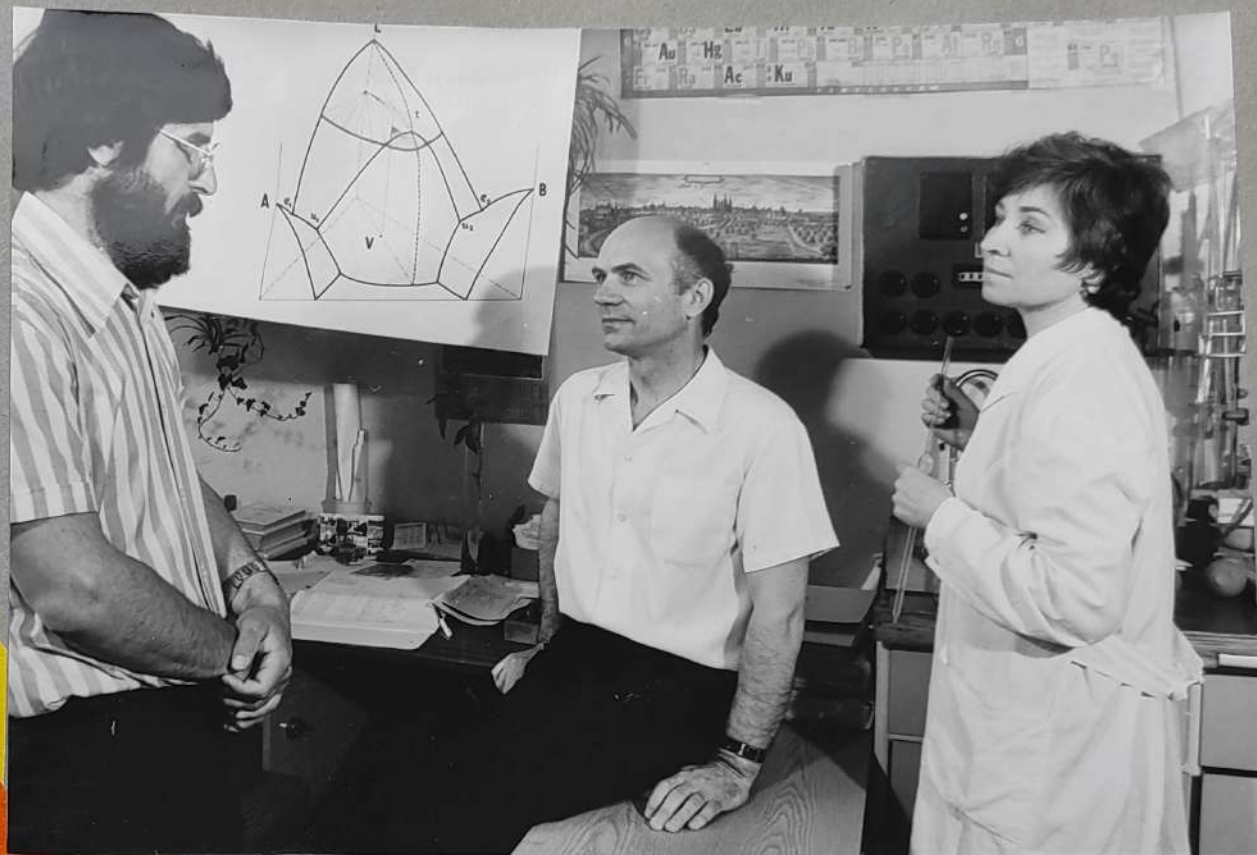


$\text{N}_2\text{H}_6\text{F}_2\text{-HF-H}_2\text{O}$, $\text{NH}_4\text{ClO}_4\text{-H}_2\text{O-DMSO}$ установлено, что для аммонийных солей низкоосновных анионов не характерно образование устойчивых кристаллосольватов ни с аниотропными, ни с катиотропными растворителями. Лишь гексафторфосфат аммония образует кристаллосольваты с ДМСО. Это открывает возможность использования HF и ДМСО в качестве реакционной среды и для очистки. Показана связь между диаграммой растворимости в тройных системах и диаграммой плавкости в бинарной системе из растворителей. Обсуждены вопросы растворимости солей в безводных растворителях. Следует особо отметить систему $\text{NH}_4\text{ClO}_4\text{-H}_2\text{O-DMSO}$, в которой впервые для водно-солевых систем обнаружен такой тип диаграммы растворимости, в двух эвтонических точках которой осуществляется трехфазное равновесие с участием двух идентичных твердых фаз. Одна из этих фаз - смешанный кристаллосольват состава $\text{NH}_4\text{ClO}_4\cdot\text{DMSO}\cdot 0,6\text{H}_2\text{O}$ - неизвестное ранее соединение.

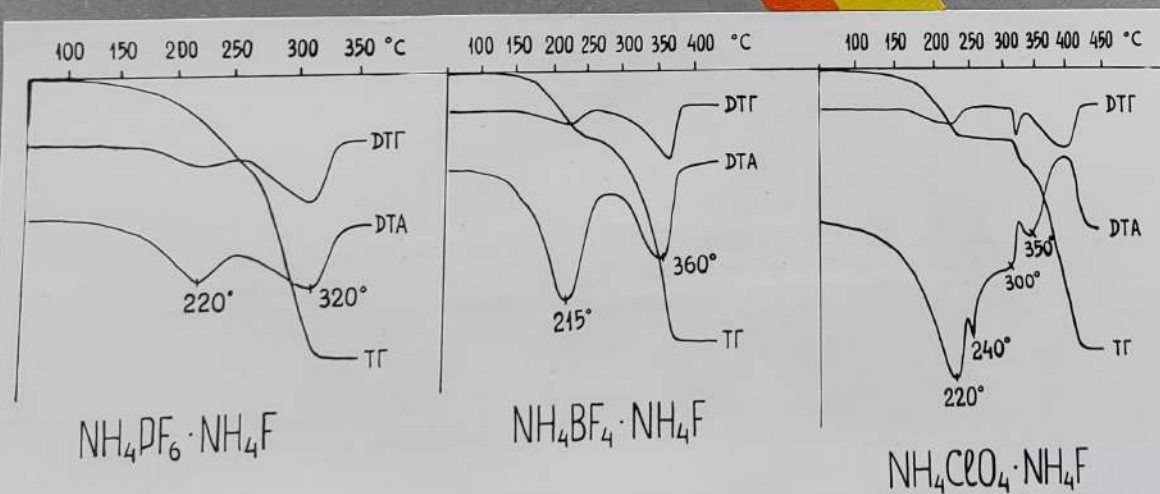
Проведенное исследование позволило решить ряд практических задач по синтезу новых соединений и направленному изменению свойств перхлората аммония.



Изотермическая растворимость
в системе $\text{NH}_4\text{ClO}_4\text{-DMSO-H}_2\text{O}$.



П.П.Самойлов, к.х.н. В.Е.Федоров, к.х.н. З.М.Логвиненко



Термоаналитические кривые
для двойных солей.

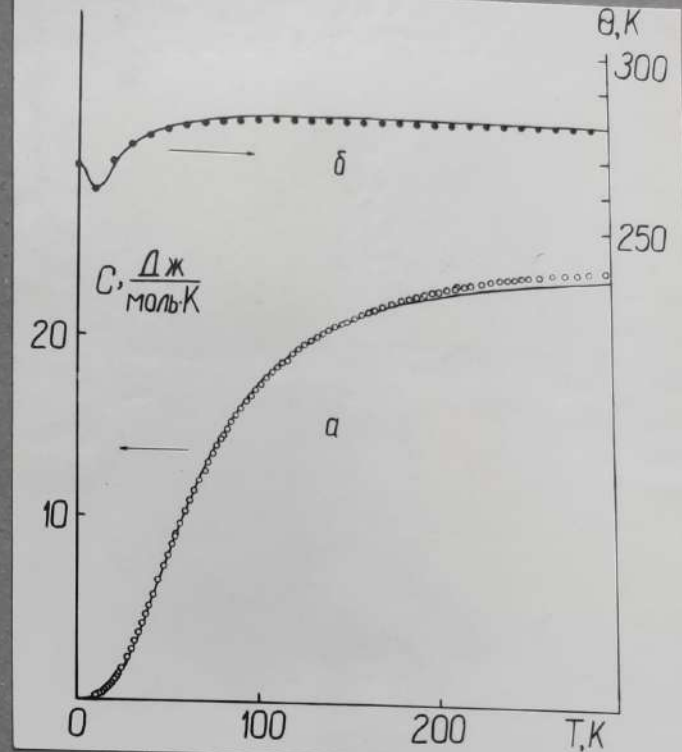
В.Р.Белослудов, К.Р.Жданов, Ф.С.Рахменкулов, И.Е.Пауков.

ПРЕДСТАВЛЕНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ФУНКЦИЙ КРИСТАЛЛА
БЕЗ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ СПЕКТРА СОБСТВЕННЫХ ЧАСТОТ.
РЕШЕТОЧНЫЙ И ЭЛЕКТРОННЫЙ ВКЛАДЫ В ТЕПЛОЕМКОСТЬ НИОБИЯ

III место

Работа посвящена экспериментальному и теоретическому изучению теплоемкости ниобия. Ниобий широко используется как технологический материал. Интерес к нему вызван и большой константой электрон-фононного взаимодействия, что приводит к высокой среди элементов температуре перехода в сверхпроводящее состояние (9,5 К), а также к значительной перенормировке электронной теплоемкости. Кристаллическая решетка ниобия достаточно проста (ОЦК), а данные о силовых константах, полученные в экспериментах по неупругому рассеянию нейтронов, позволяют рассчитать решеточную теплоемкость. Трудность выделения относительно небольшого электронного вклада в теплоемкость связана с тем, что необходимо весьма точно измерить полную теплоемкость и корректно рассчитать решеточный вклад.

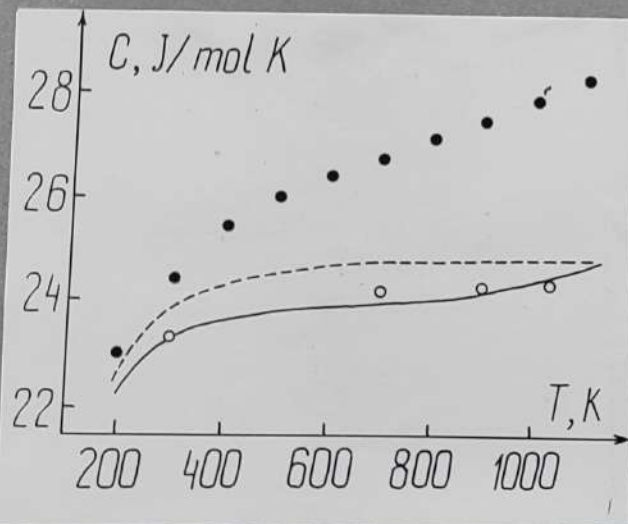
Нами проведены прецизионные измерения теплоемкости ниобия в интервале 11-350 К в вакуумном адиабатическом калориметре. Относительное остаточное сопротивление образца ~ 700 . Среднее отклонение экспериментальных точек от сглаженных значений составило 1% в интервале 11-20 К, 0,17% - в области 20-75 К и 0,05% - от 75 до 350 К. Полученные данные вошли в фундаментальный справочник по термодинамическим свойствам индивидуальных веществ и использовались для определения ключевых значений термодинамических функций ниобия при стандартных условиях.



Теплоемкость ниобия - экспериментальные данные и результаты расчета решеточной теплоемкости по формулам нового представления термодинамических функций.

Из общей теплоемкости ниобия выделен электронный вклад, и изучено влияние электрон-фононного взаимодействия на электронную теплоемкость. Наличие точных калориметрических данных и правильный учет решеточного вклада позволили впервые корректно получить значения электронной теплоемкости ниобия, согласующиеся с теоретическими представлениями. Электронная теплоемкость ниобия нелинейно зависит от температуры.

Полученное новое представление термодинамических функций можно использовать не только для изучения термодинамики кристаллов, но и для получения параметров потенциалов межатомных взаимодействий из теплофизических измерений. Анализ решеточной и электронной теплоемкостей применим к любому металлу или соединению с металлической проводимостью.

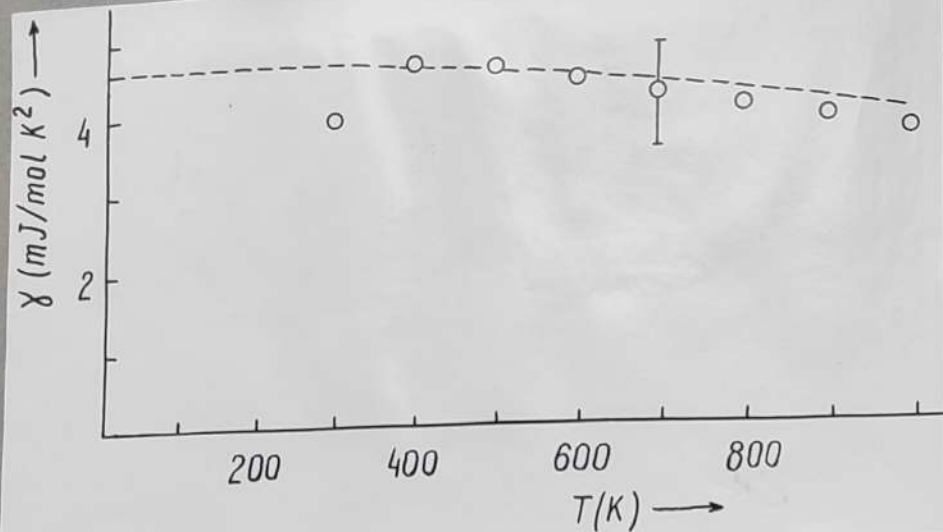


Теплоемкость ниобия.

- приближение самосогласованных фононов,
- - - квазигармоническое приближение,
- o расчет по спектру собственных частот,
- экспериментальные значения.

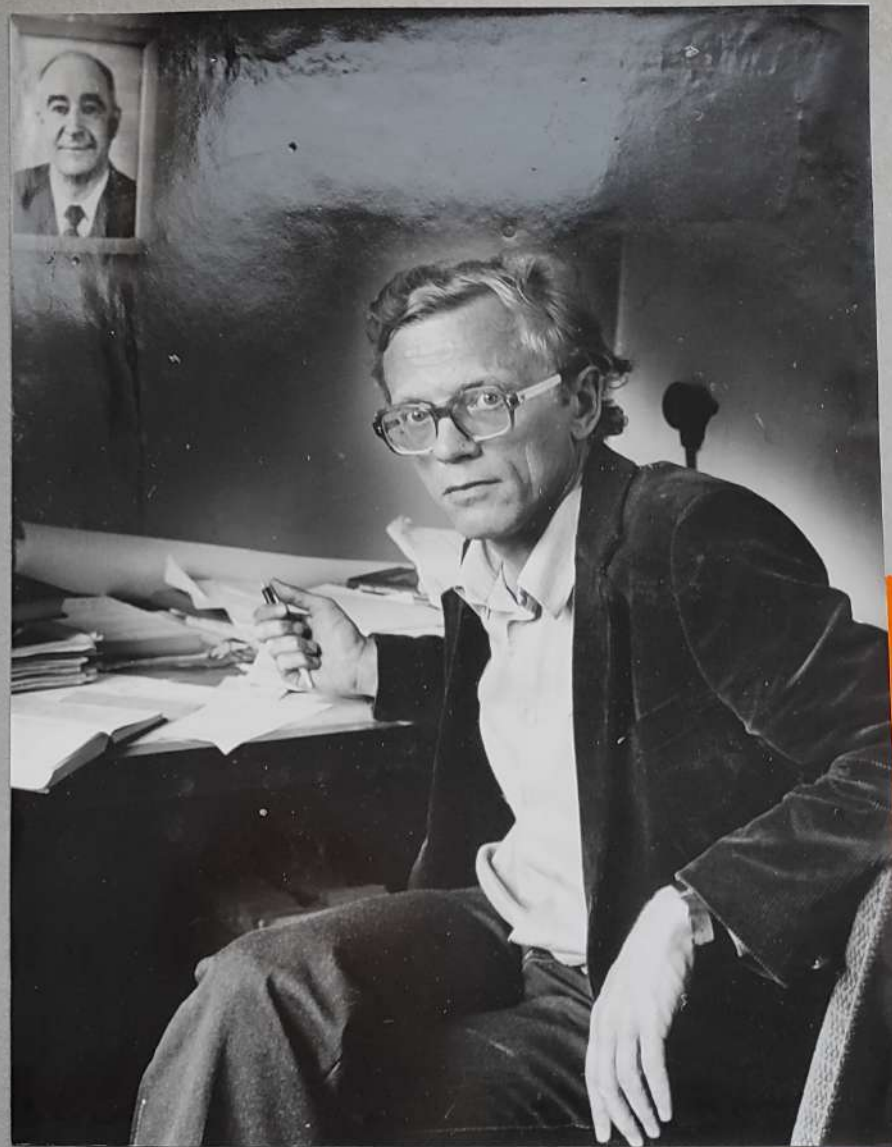


К. Р. Жданов



Зависимость коэффициента электронной теплоемкости от температуры.

Получено новое представление термодинамических функций кристалла без использования спектра собственных частот как в гармоническом приближении, так и с учетом ангармонизма. Термодинамические функции выражены непосредственно через силовые константы межатомного взаимодействия и являются точными в рамках гармонической теории. Полученные формулы существенно облегчают расчет термодинамических функций, минуя громоздкие процедуры вычисления закона дисперсии фононов и расчета плотности фононных состояний. Формулы для энтропии и теплоемкости позволяют корректно учесть ангармонизм в рамках теории самосогласованных фононов без учета их затухания.



К.ф.-м.н. В.Р. Белослудов

Л.П.Козеева, И.Е.Пауков, Л.Е.Резник, Г.И.Фролова.

ЭФФЕКТЫ КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ПОЛЯ В НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ
ТЕПЛОЕМКОСТИ И СПЕКТРАХ РЯДА ИЗОСТРУКТУРНЫХ
СОЕДИНЕНИЙ $KL_n(MoO_4)_2$

III место

Г.И.Фролова



Исследован ряд изоэлектронных соединений $KL_n(MoO_4)_2$, где L_n - гадолиний, тербий, диспрозий, гольмий, эрбий, иттербий, лютеций, иттрий. Образцы получены в виде монокристаллов спонтанной кристаллизацией из раствора в расплаве молибдата калия. Кристаллы исследованы методами рентгенографии, ДТА, ИК-спектроскопии, денситометрии, химического анализа. Пространственная группа определена Р.Ф.Клевцовой и С.В.Борисовым на примере $KY(MoO_4)_2$ как центросимметричная федоровская группа $D_{2h}^{I4} - P\bar{6}nc$ ромбической сингонии.

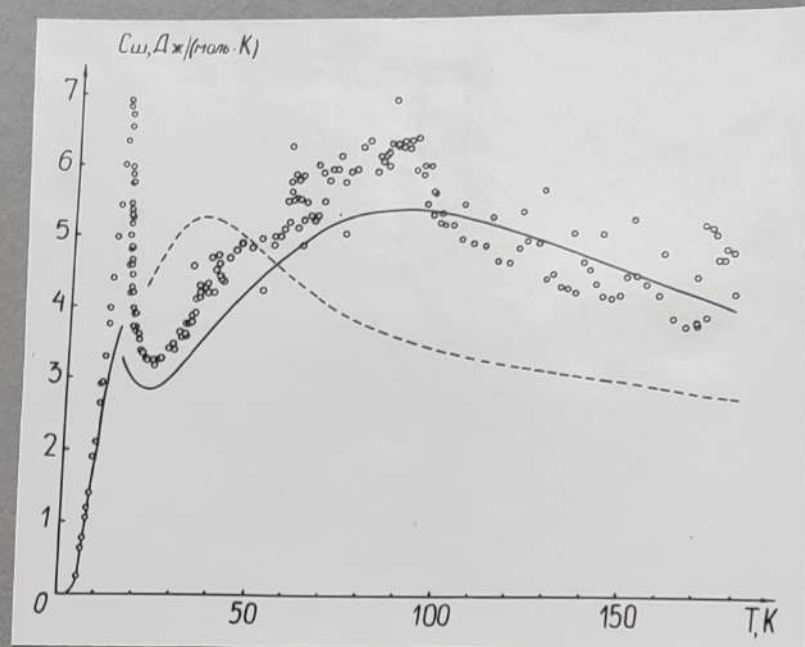
Теплоемкость всех соединений измерена в интервале 5 - 300 К в вакуумном адиабатическом калориметре со средним разбросом 0,1-0,2%. Рассчитаны значения термодинамических функций этих веществ в зависимости от температуры и при стандартных условиях.

Соединения, содержащие РЗ ионы с незаполненными 4f-оболочками, имеют в теплоемкости аномалии типа Шоттки, обусловленные температурным заселением штарковских компонент, возникающих в результате расщепления основного терма РЗ иона кристаллическим полем (КП). Аномальная теплоемкость зависит от температуры, от энергии и кратности штарковских уровней.

Для молибдатов эрбия, диспрозия, гольмия и тербия для тех же образцов были измерены спектры поглощения и люминесценции, чтобы установить схему штарковского расщепления кристаллическим полем. Предполагаемые кратности были рассчитаны по формулам теории групп, а энергии уровней определялись по спектрам поглощения и люминесценции.

Полученная схема расщепления сопоставлялась с аномальной теплоемкостью прямой подстановкой в формулу энергий и кратностей. Картина спектра РЗ иона в КП низкой симметрии сложна и часто затруднительна для расшифровки, поэтому такое сопоставление обеспечивает взаимный контроль данных и в нашем случае дает дополнительную информацию о спектре.

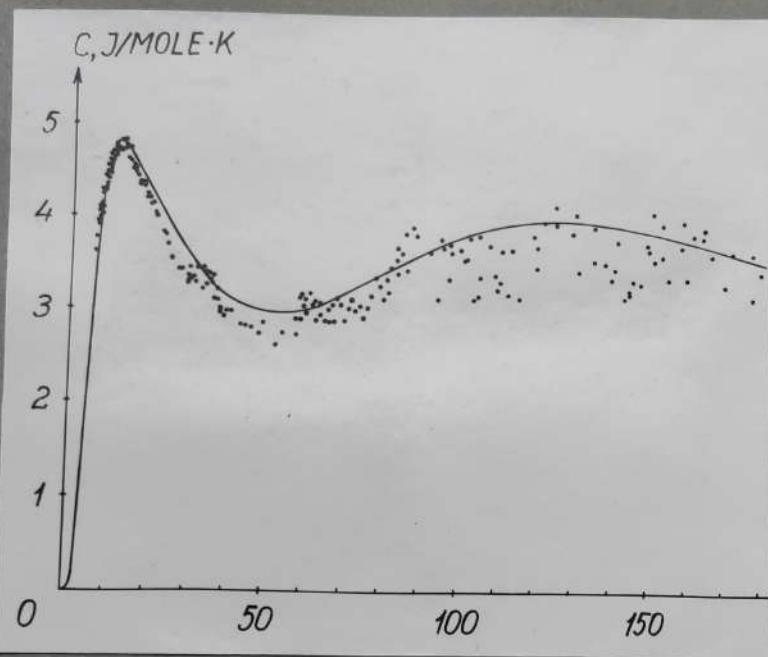
При сопоставлении спектроскопических данных для крамеровских ионов с аномальной теплоемкостью наблюдается хорошее согласие. Для некрамеровских ионов простой групповой анализ расщепления основного терма в КП симметрии D_{2h} показывает, что должно иметь место полное снятие вырождения.



Теплоемкость $\text{K}_2(\text{MoO}_4)_2$.

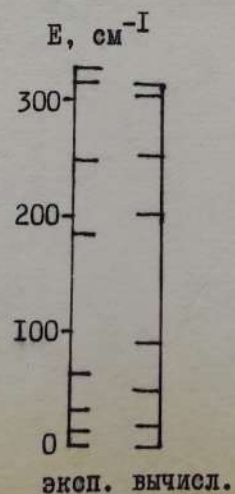
К.х.н. Л.П.Козеева





Теплоемкость $\text{KEr}(\text{MoO}_4)_2$.

Энергетический спектр иона Er^{3+} в $\text{KEr}(\text{MoO}_4)_2$.



Но если считать все штарковские уровни синглетами, то теплоемкость не описывается найденной из спектров системой уровней. Приходится допустить, что среди уровней имеется несколько синглетов и несколько дублетов. Наличие такого вырождения в двух соединениях показывает, что наблюдаемое расщепление обусловлено КП более высокой симметрии, и этот вывод не противоречит структуре изученных соединений. В них естественным образом выделяется ближайшее окружение РЗ иона - восьмивершинник из ионов O^{2-} . Эта фигура принадлежит пространственной группе D_4 . Групповой анализ показывает, что в поле такой симметрии основные термы ионов Ho^{3+} и Tb^{3+} содержат соответственно 4 и 3 дублета. Таким образом, расщепление в основном определяется высокосимметричным ближайшим окружением, а добавки более низкой симметрии от дальнего окружения, обуславливающие расщепления дублетов, - малы (в пределах точности эксперимента).

Для нашего случая мы построили гамильтониан КП, соответствующего ближайшему окружению РЗ иона, зависящий всего от трех параметров. Комбинации эквивалентных операторов содержат информацию о симметрии КП, а в параметрах КП сосредоточена зависимость от распределения зарядовой плотности $4f$ -электронов и лигандов, т.е. от тех характеристик, которые бывает известны весьма приблизительно. Обычно эти параметры варьируют, добиваясь наилучшего согласия с экспериментальными данными. Трехпараметрический гамильтониан позволяет легко выполнить варьирование параметров. На основе предложенного гамильтониана получено хорошее описание наблюдаемого спектра $\text{KEr}(\text{MoO}_4)_2$ и удовлетворительное описание его магнитных свойств. Расхождения объясняются малыми поправками к этому гамильтониану.

За последнее время синтезировано большое число так называемых квазиодномерных проводников. С феноменологической точки зрения к ним относятся проводящие системы с аномально большой анизотропией электронных транспортных свойств. Основным структурным элементом таких систем являются металлические цепочки, вдоль которых протекает электрический ток. Нами исследовано соединение Mo_2S_3 , кристаллы которого синтезированы в институте. Основным структурным элементом этого соединения являются цепочки атомов молибдена в матрице серы, ориентированные вдоль оси роста кристалла.

Одномерный характер движения электронов в квазиодномерных системах приводит к возникновению структурных неустойчивостей, сопровождающихся образованием щели на поверхности Ферми электронов проводимости. Поскольку эти неустойчивости должны непосредственно сказываться на проводимости таких систем, были предприняты измерения температурной зависимости электросопротивления. Аномалии в температурной зависимости сопротивления связаны с рядом структурных переходов на металлических цепочках в Mo_2S_3 , что согласуется с имеющимися структурными данными. Обнаружены сильная зависимость характера температурной зависимости сопротивления от скорости охлаждения и медленная релаксация неравновесного сопротивления к равновесному значению. Для выяснения физического механизма, приводящего к замедлению релаксации сопротивления, проведено исследование релаксационных процессов при малых отклонениях от термодинамического равновесия.

Было естественно предположить, что наблюдается критическое замедление времени релаксации вблизи фазового перехода. Но полученные данные не описываются степенной зависимостью, характерной для такого замедления. Было высказано предположение, что наблюдаемое замедление связано с одномерностью системы. Для описания кинетических процессов в квазиодномерных системах предложена простая модель, характеризующая все основные особенности одномерного поведения. В этой модели все особенности иллюстрируются на языке упаковки упругих дисков в абсолютно жестком плоском канале. При поперечном размере канала, большем диаметра диска, но меньшем его удвоенного диаметра, наличии подпирающего с торцов давления и при низкой температуре реализуется плоская зигзагообразная упаковка, соответствующая удвоению пе-

И.Н.Куропятник, Ф.С.Рахменкулов, А.И.Романенко, Е.В.Холопов.

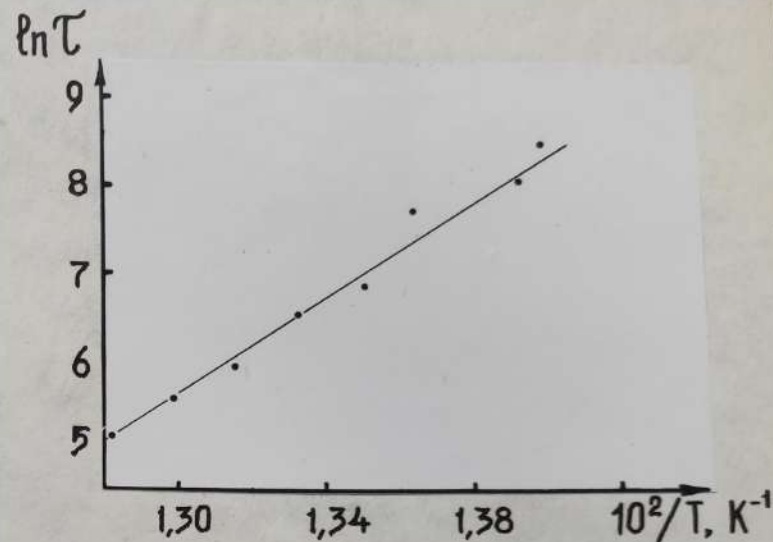
АНОМАЛЬНОЕ ЗАМЕДЛЕНИЕ РЕЛАКСАЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ
В КВАЗИОДНОМЕРНЫХ СТРУКТУРАХ ПРИ Понижении температуры

II место

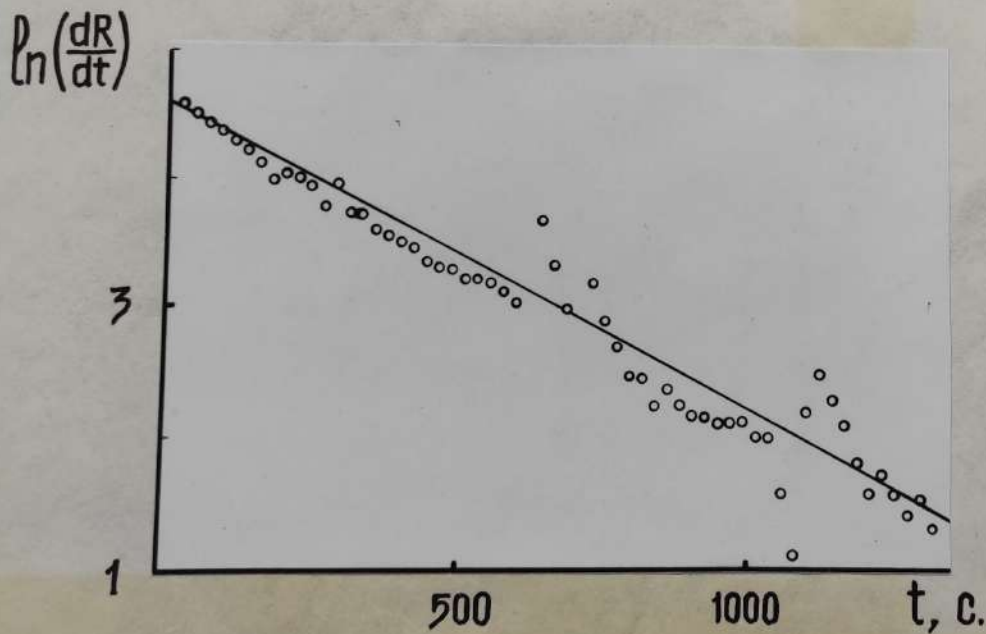
А.И.Романенко



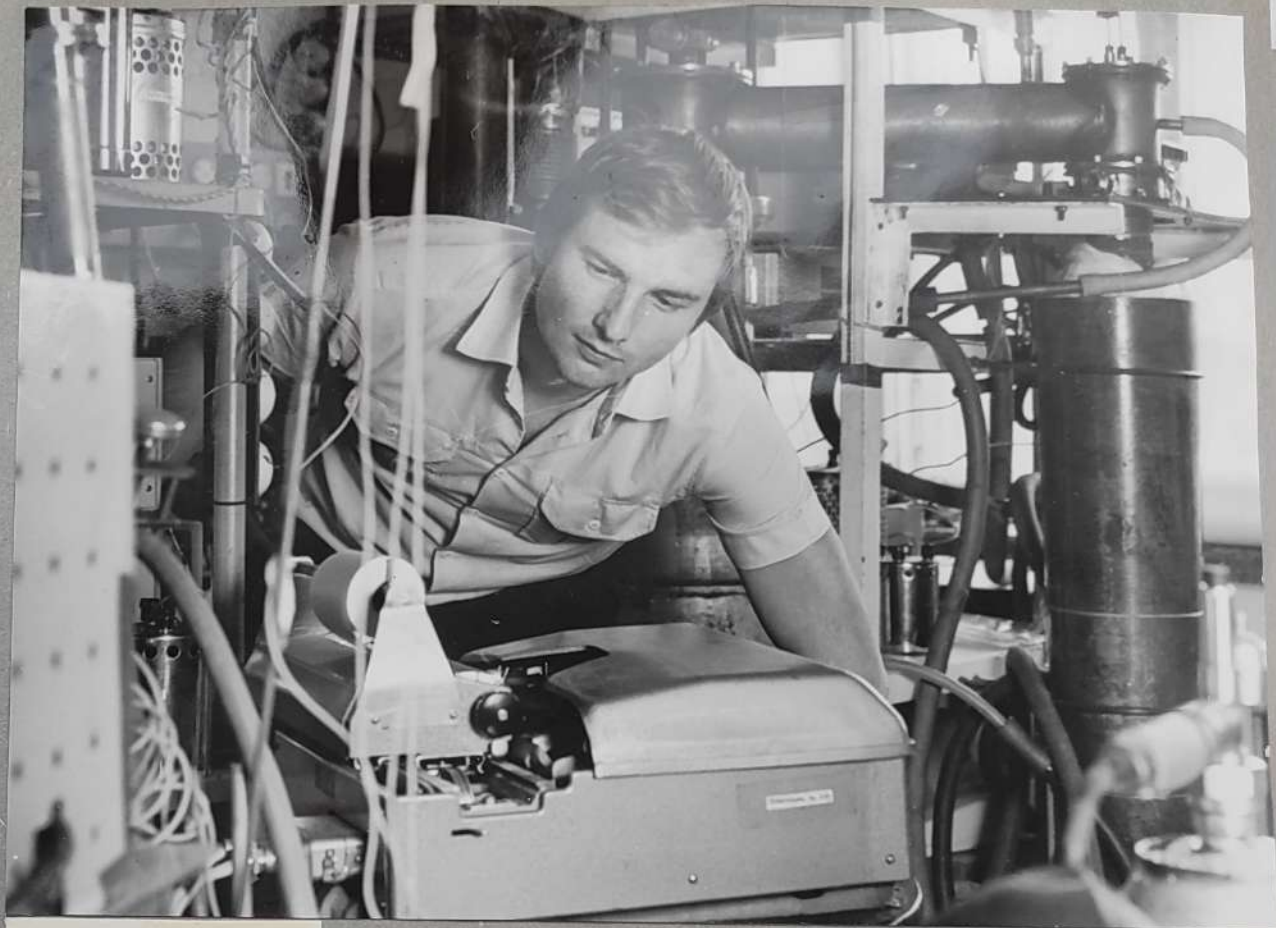
риода по сравнению с линейной цепочкой. Рассмотрены возбуждения в такой модели, иллюстрирующие возникновение доменных стенок, процессы парного рождения и аннигиляции доменных стенок и их миграции вдоль канала. Поскольку эти процессы имеют конечную энергию, рассмотрены вклады в термодинамику их. Равновесное число возбуждений зависит от температуры. При сильных отклонениях от равновесия число возбуждений релаксирует к равновесному по закону немного быстрее экспоненциального, при малых отклонениях происходит релаксация по экспоненциальному закону. Поскольку возбуждения типа доменных стенок приводят к появлению разреженных уровней внутри щели на поверхности Ферми, релаксация числа таких возбуждений проявляется во временной зависимости электросопротивления. Полученные зависимости были использованы для обработки экспериментальных данных по релаксации сопротивления в монокристаллах Mo_2S_3 .



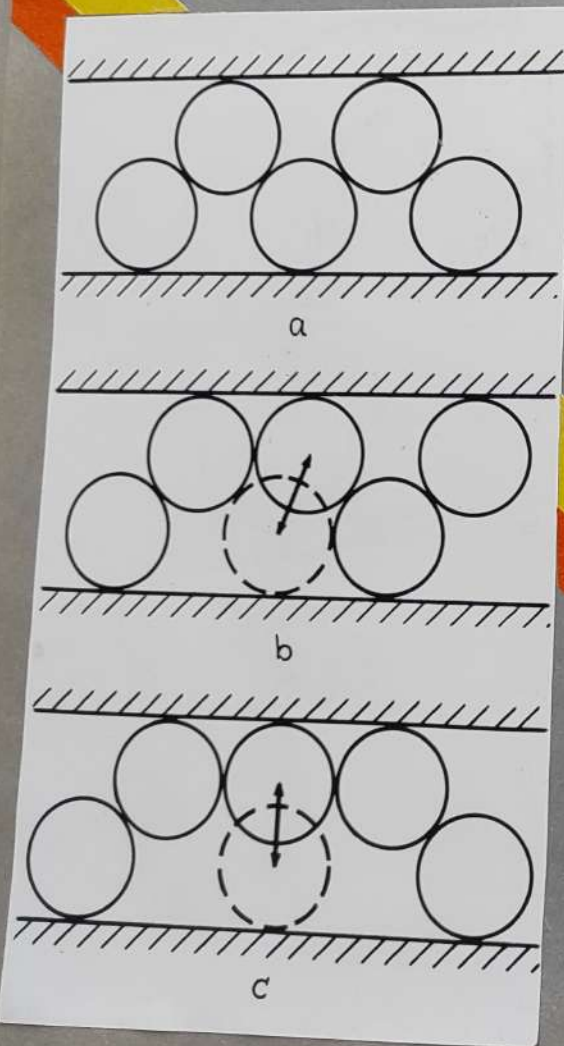
Температурная зависимость времени релаксации.



Временная зависимость скорости изменения сопротивления.



И. Н. Куропятник



Время релаксации в Mo_2S_3 возрастает от 20 с при 76 К до 4000 с при 70,5 К по экспоненциальному закону. Оценка коэффициента жесткости модельной системы из параметров температурной зависимости времени релаксации дает хорошее согласие с типичным для металлических систем значением.

Таким образом, экспериментально и теоретически показано, что в одномерных системах при достаточно низких температурах происходит anomальное замедление релаксационных процессов. Полученные результаты полезны с точки зрения предсказания и описания так называемых "эффектов памяти", наблюдающихся в квазиодномерных неорганических проводниках NbSe_3 , TaS_3 , Mo_2S_3 , а также в ряде органических квазиодномерных проводников.

Целью работы являлось изучение характера химических превращений в аморфных слоях нитрида кремния. Процессы синтеза слоев нитрида кремния уже давно являются базовыми в технологии изготовления интегральных схем. Однако, постоянно возникают трудности, связанные с невоспроизводимостью их свойств. Это особенно проявляется при высокотемпературных обработках, проводимых при создании полупроводниковых структур, и в процессе работы готовых интегральных схем.

Были использованы ИК-спектроскопия МНПВО, методы ядер отдачи и мембранного нуль-манометра, масс-спектрометрия и целенаправленные химические обработки. Результаты исследования можно сформулировать следующим образом:

1. Слои нитрида кремния содержат водород, химически связанный с кремнием и азотом. Для определения количества водородсодержащих групп основным методом являлась ИК-спектроскопия МНПВО. Калибровка проводилась с помощью методов ядер отдачи и мембранного нуль-манометра, результатом чего явилось определение молекулярного коэффициента экстинкции при $\nu = 3350 \text{ см}^{-1}$.

2. Содержание водорода определяется условиями синтеза и может составлять от долей процента до 30 ат.%.
3. Si-H и N-H группы термически нестабильны. Интенсивность их разложения определяется исходной концентрацией, температурой отжига, составом газовой среды. В среде водорода диссоциация этих групп подавляется.

4. Кинетика разложения материала слоев изучена двумя методами: по изменению концентрации связи N-H и по скорости выделения водорода и азота в газовую фазу. Этот процесс протекает по сложному диффузионно-кинетическому механизму. На начальных этапах процесс протекает в диффузионно-кинетической области, а затем скорость процесса лимитируется химической реакцией.

5. На основании полученных данных предложена модель разложения материала слоев, с помощью которой можно объяснить наблюдаемое изменение их электрофизических свойств.

Т.П.Смирнова, Л.В.Храмова, В.И.Белый, Т.П.Чусова, Г.А.Коковин.

ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В АМОРФНЫХ СЛОЯХ НИТРИДА КРЕМНИЯ

II место



К.х.н. Т.П.Смирнова

ИК-спектр однократного пропускания (1)
и МНПВО (2) слоя нитрида кремния.

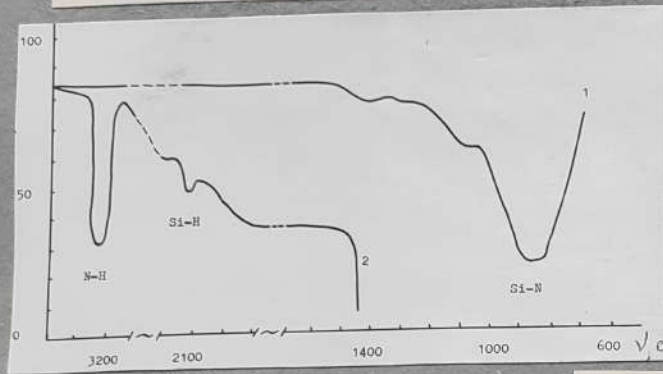
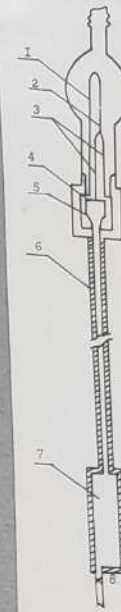


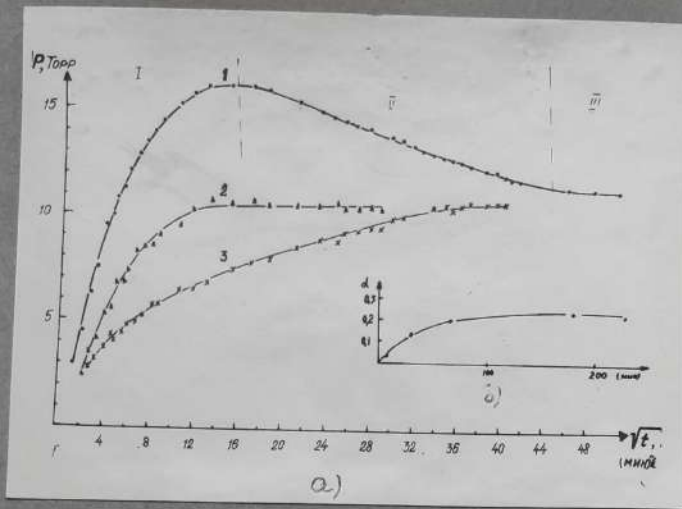
Схема мембранного нуль-манометра.

- 1 - нить сравнения,
- 2 - указатель перемещения,
- 3 - механический усилитель,
- 4 - кварцевая мембрана,
- 5 - мембранная колбочка,
- 6 - капилляр,
- 7 - рабочая камера.

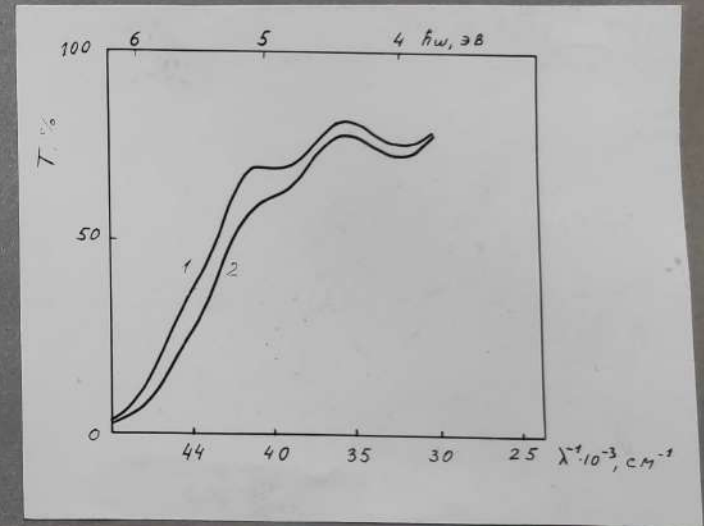


К.х.н. В.И.Белый, Л.В.Храмова, Т.П.Чусова

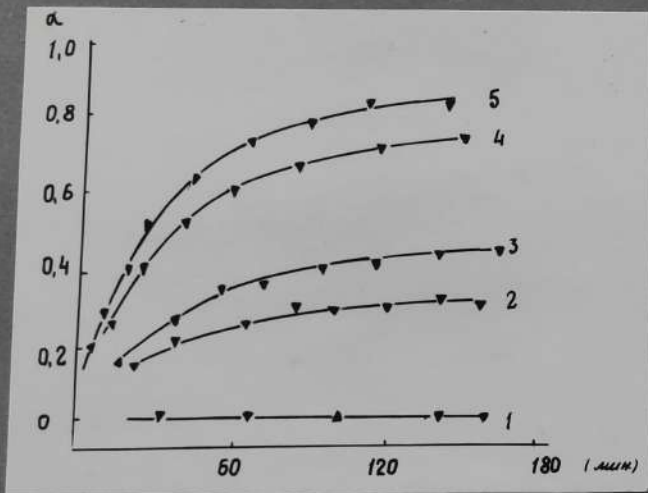




(а) Зависимости давления азота и водорода, выделившихся из слоя нитрида кремния:
 1 - общее давление азота и водорода,
 2 - рассчитанное давление водорода,
 3 - изменение парциального давления азота.
 (б) Изменение степени разложения N-N групп по данным ИК-спектроскопии МПВО.



Смещение края фундаментального поглощения слоя нитрида кремния при отжиге: 1 - исходный образец; 2 - после отжига в течение 9 ч при 1000°C.



Изменение степени разложения N-N групп в зависимости от температуры отжига в различных газовых средах: 1 - водород, аммиак; 2, 3 - водород (54 и 215 мм рт. ст.); 4 - азот; 5 - вакуум.

К.х.н. В.И.Белый





Член-корреспондент АН СССР Ф.А.Кузнецов

Т.П.Чусова, Г.А.Коковин, В.А.Титов, Н.И.Мацкевич,
Г.А.Березовский, Ю.Г.Стенин, К.С.Суховой.

КОМПЛЕКСНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМОДИНАМИКИ СОЕДИНЕНИЙ
СИСТЕМЫ ИНДИЙ - ИОД

I место



К.х.н. В.А.Титов

Арсенид и антимонид индия, твердые растворы этих соединений представляются перспективными материалами для оптоэлектроники. Одним из возможных вариантов получения этих материалов являются процессы осаждения из газовой фазы в системе In-As-Sb-I-N или в ее подсистемах. Для термодинамического моделирования этих процессов необходимы надежные данные по термодинамике индивидуальных веществ, которые могут присутствовать в этой системе. В справочной литературе подобная информация по иодидам индия отсутствует, а имеющиеся сведения о термодинамических свойствах иодидов индия отрывочны и противоречивы. В связи с этим по инициативе и под руководством Г.А.Коковина проводилось комплексное изучение физико-химических свойств соединений системы индий - иод, целью которого было получение надежной, согласованной и достаточно полной информации о термодинамике этих веществ.

Энтальпии образования твердых иодидов индия определялись методом прямого синтеза в калориметрической бомбе и методом растворной калориметрии. Низкотемпературные теплоемкости кристаллических соединений и величины абсолютных энтропий определены по результатам измерений в адиабатическом калориметре. Температурные изменения энтальпии кристаллических и жидких иодидов индия изучались методом калориметрии смешения. Эти же эксперименты позволили получить и энтальпии плавления. Данные о температурных зависимостях теплоемкостей и энтропиях газообразных веществ частично имелись в литературе, частично рассчитаны по модели гармонический осциллятор - жесткий ротатор с использованием результатов электронографических исследований. Для изучения термодинамики процессов с участием газовой фазы проведены тензиметрические измерения в системе индий - иод.

Полученный материал позволяет вычислить теплоемкости, абсолютные энтропии и энтальпии образования индивидуальных иодидов индия во всех агрегатных состояниях. Все конкретные исследования проведены способом, исключающим возникновение систематических ошибок вследствие использования неверных значений опорных термодинамических величин. Избыточность имеющейся информации позволяет исключить влияние возможных систематических погрешностей в конкретных измерениях и получить надежную и согласованную систему термодинамических данных для иодидов индия.



Т.П.Чусова, к.х.н. Ю.Г.Стенин

Информация о термодинамике соединений системы индий - иод включена в фонды Банка данных о свойствах материалов электронной техники и может использоваться при термодинамическом моделировании процессов синтеза и очистки веществ, содержащих индий.

И.С.Ср

ТЕНЗИМЕТРИЧЕСКИЕ
ЭКСПЕРИМЕНТЫ

Статистические расчеты по
молекулярным параметрам

Калориметрия
смещения

Низкотемпературная
калориметрия

Калориметрия
прямого синтеза

Калориметрия
растворения



К.х.н. Г.А.Березовский

Тетраоксид азота широко используется в качестве окислителя. Однако, его использование и хранение затруднены вследствие высокого давления пара. (температура кипения $21,15^{\circ}\text{C}$) и высокой концентрации в паре чрезвычайно активного и токсичного радикала NO_2 . Поэтому важной задачей является связывание тетраоксида азота в устойчивые при стандартных условиях соединения. При использовании тетраоксида азота весьма существенна коррозионная стойкость материалов к нему. Наиболее пригодными конструктивными материалами являются хромистые, хромоникелевые, железоникелевые, хромомарганцевистые стали и сплавы. Продукты их коррозии представляют собой соединения нитратов соответствующих металлов с N_2O_4 .

Жидкий тетраоксид азота – удобный реагент для синтеза безводных нитратов и различных нитратокомплексов. Обычно реакции с чистым тетраоксидом азота протекают медленно, но могут быть значительно ускорены добавлением органических растворителей, повышающих диэлектрическую постоянную среды или являющихся электронодонорными.

В работе изучено взаимодействие жидкого тетраоксида с металлами первого ряда переходных элементов от хрома до меди и цинка. Методом изотермической растворимости при -10°C исследованы тройные системы нитрат соответствующего металла – тетраоксид азота – этилацетат. Такие системы формируются в результате взаимодействия металлов в свободном состоянии, их хлоридов и оксидов с N_2O_4 , растворенным в этилацетате, ускоряющем это взаимодействие. Полученные диаграммы показывают, что растворы тетраоксида азота в этилацетате в широком диапазоне можно использовать для синтеза соединений нитратов металлов с N_2O_4 .

Методом изотермической растворимости впервые изучены 7 систем (металл – хром, марганец, железо, кобальт, никель, медь, цинк), установлены составы и концентрационные пределы устойчивости 19 различных твердых фаз, 11 из которых ранее в литературе не упоминались.

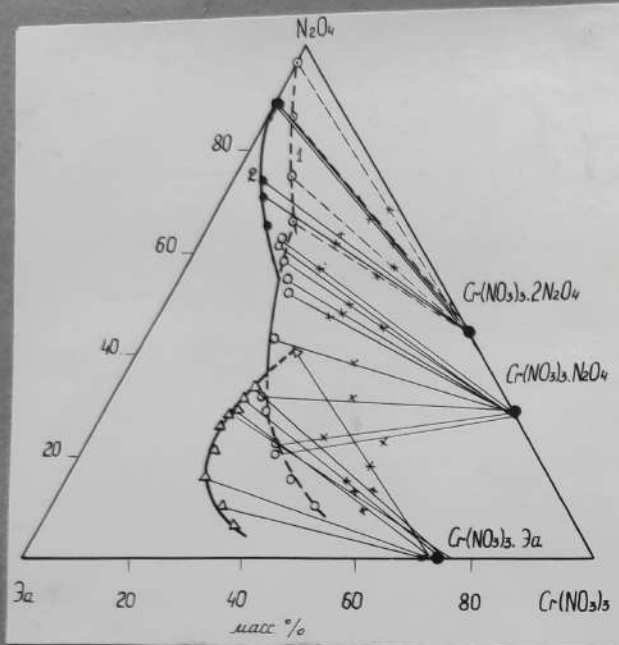
Э.А.Украинцева, А.А.Нацина, И.И.Яковлев, Е.П.Рябинина,
Н.Ф.Юданов.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ С ЖИДКИМ ТЕТРАОКСИДОМ
АЗОТА. СИНТЕЗ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СОЕДИНЕНИЙ
НИТРАТОВ МЕТАЛЛОВ С N_2O_4

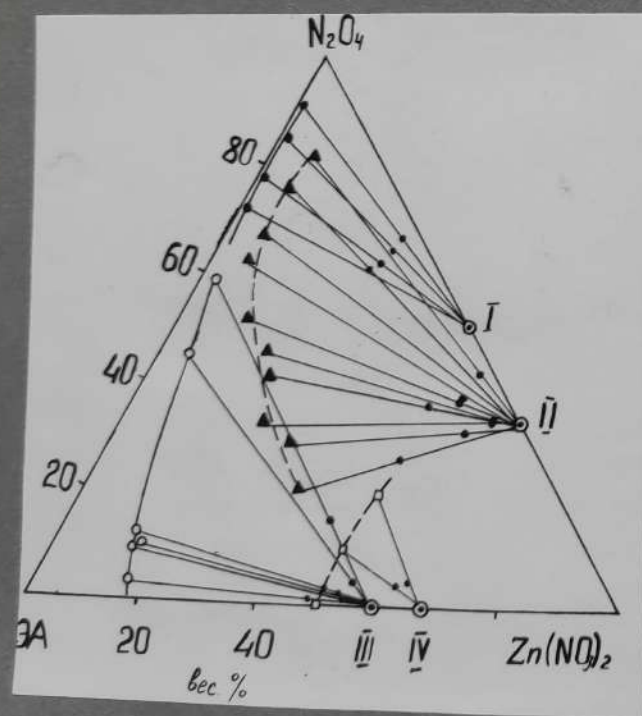
I место

К.х.н. Э.А.Украинцева





Система $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3\text{-N}_2\text{O}_4$ -этилацетат (ЭА), изотерма -10°C .
 I - растворимость метастабильного $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{N}_2\text{O}_4$,
 2 - растворимость стабильного $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{N}_2\text{O}_4$.



Система $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2\text{-N}_2\text{O}_4$ -этилацетат (ЭА), изотерма -10°C .
 I - $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{N}_2\text{O}_4$, II - $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{N}_2\text{O}_4$,
 III - $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 1,5 \text{ЭА}$, IV - $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{ЭА}$.

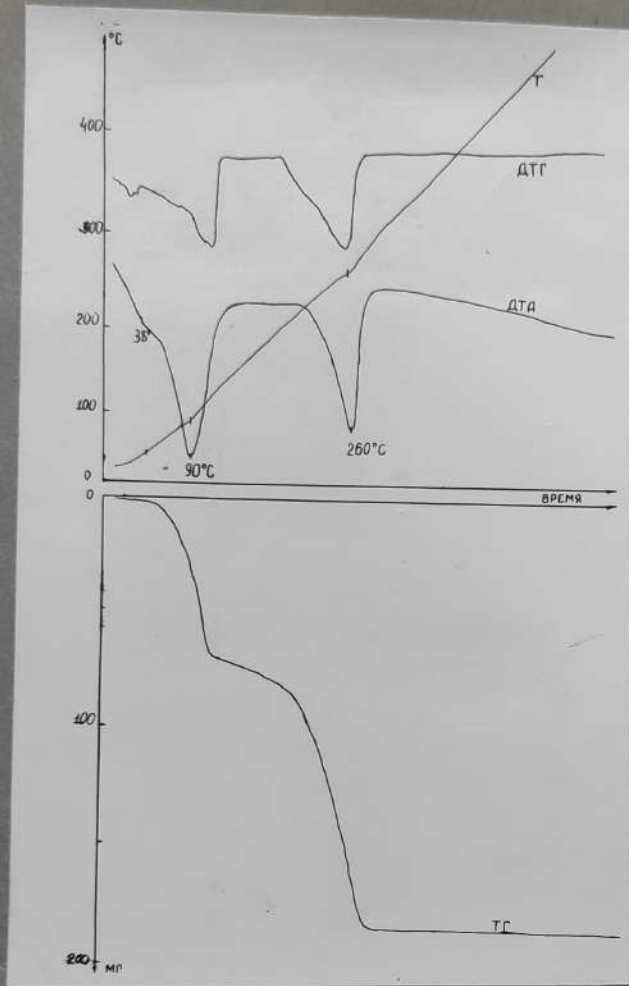
Соединения нитратов металлов с N_2O_4 выделены в индивидуальном состоянии и идентифицированы методами химического анализа, ИК-спектроскопии, ДТА, ТГА; состояния окисления металлов в них подтверждены измерениями магнитной восприимчивости.

Изучена температурная зависимость равновесного давления диссоциации $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{N}_2\text{O}_4$ в интервале 300-353 К, обработкой этих данных найдены энтальпии процесса $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2\text{тв} + \text{N}_2\text{O}_4\text{г} = \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{N}_2\text{O}_4\text{тв}$.

Из измерений энтальпий растворения в этилацетате жидкого тетраоксида азота, кристаллических безводных нитратов меди, никеля, марганца, их соединений с N_2O_4 , соединений нитрата хрома $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{N}_2\text{O}_4$ и $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{N}_2\text{O}_4$ впервые определены энтальпии процессов образования $\text{Me}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{N}_2\text{O}_4\text{тв}$ (Me - марганец, никель, медь) и $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{N}_2\text{O}_4\text{тв}$.

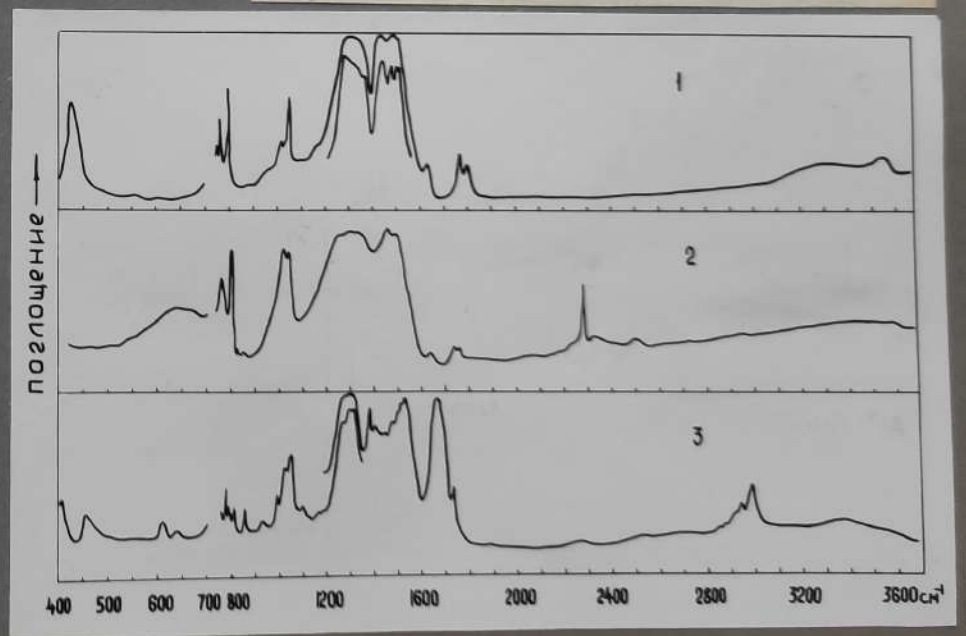
Впервые получены гидролитически устойчивые соединения внедрения во фторид графита безводных нитратов меди и железа, содержащие ~56 масс.% $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ и ~28 масс.% $\text{Fe}_2\text{O}(\text{NO}_3)_4$.

В среде жидкого тетраоксида азота и растворов его в нитрометане синтезированы нитратокомплексы железа, кобальта, никеля с некоторыми четвертичными аммониевыми основаниями. Полученные соединения можно использовать в качестве катализаторов экзотермических процессов окисления.



Термогравиметрическая кривая $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{N}_2\text{O}_4$.

ИК-спектры: 1 - $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, 2 - $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{N}_2\text{O}_4$,
3 - $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 1,5 \text{ ЭА}$.



Л.А.Борисова, Н.А.Кузавова, З.Л.Аккерман, Л.И.Чернявский,
Е.А.Сапрыкина, Т.М.Корда.

КОНТРОЛИРУЕМОЕ ИЗМЕНЕНИЕ СОБСТВЕННОЙ ДЕФЕКТНОЙ СТРУКТУРЫ
АРСЕНИДА ИНДИЯ

III место



Д.х.н. Л.А.Борисова

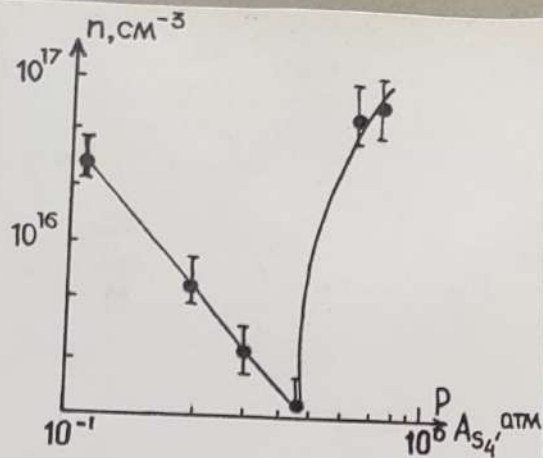
Один из возможных способов контролируемого изменения свойств полупроводниковых материалов – изменение собственной дефектной структуры. Особый интерес в этом отношении представляет арсенид индия, свойства которого далеко не соответствуют собственному материалу, а зарядовое состояние собственных дефектов неизвестно.

Изменение собственной дефектной структуры можно осуществить изменением стехиометрии расплава при росте, термической обработкой, легированием изовалентной примесью (ИВП). У кристаллов, выращенных по разработанной нами технологии, параметры не изменяются при изменении состава жидкой фазы от 48 до 52 ат.% ($n \sim 10^{16} \text{ см}^{-3}$, $\mu \sim 5 \cdot 10^4 \text{ см}^2/\text{В.с}$).

Термическая обработка – эффективный способ изменения дефектных равновесий, особенно при высоких концентрациях собственных дефектов (для арсенида индия – 10^{19} см^{-3}). Однако, высокотемпературный отжиг кристаллов, проведенный рядом авторов, не проявил какой-либо зависимости свойств от стехиометрии, так как основной причиной изменения свойств оказывается диффузия меди из стенок контейнера; кроме того, отжиг проводился на охлажденных до комнатной температуры образцах, когда возможно протекание необратимых структурных изменений.

Нами исследовано влияние высокотемпературного отжига (850°C) непосредственно после завершения процесса роста в контейнере с защитным покрытием, исключающим загрязнение медью. Стехиометрия образцов контролировалась составом расплава и давлением мышьяка в процессе отжига. Выделена область контролируемого изменения n от $2 \cdot 10^{16}$ до $2 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ вследствие увеличения концентрации глубоких акцепторных центров неизвестной природы. Спектры ИК-поглощения такого компенсированного высокоомного материала соответствуют собственному. Расчет модели собственных дефектных равновесий при 850°C в зависимости от давления мышьяка количественно объясняет наблюдаемый характер изменений n .

Получение высокоомного узкозонного материала типа арсенида индия представляет сложную технологическую задачу. Известный способ заключается в компенсации доноров акцепторами с одновременным введением примеси с глубоким уровнем ионизации ($C_T, 0$). Это приводит к плохой воспроизводи-



Зависимость концентрации свободных носителей от давления пара мышьяка при 1113 К.

мости и неоднородности свойств. Разработанный способ компенсации собственными дефектами более технологичен, дает хорошую воспроизводимость и позволяет получать материал без введения примесных центров.

Легирование ИВП также может изменить собственную дефектную структуру соединений. Имеются сведения об изменении плотности и параметров решетки при легировании арсенида индия галлием и сурьмой. При увеличении атомного веса и радиуса ИВП (висмут, таллий) можно ожидать более существенного влияния их на свойства, в том числе электрические. Были исследованы фазовые и гетерогенные равновесия в системах $In-As-Bi(Tl)$. На основе модели квазирегулярных растворов с помощью ЭВМ определены параметры парного взаимодействия и рассчитаны изотермы поверхностей ликвидусов. Экспериментально определены коэффициенты распределения примесей и их зависимость от концентрации и стехиометрии расплава, изменения свойств при введении примесей, раздельном и совместном, с концентрацией до 10^{20} см^{-3} .

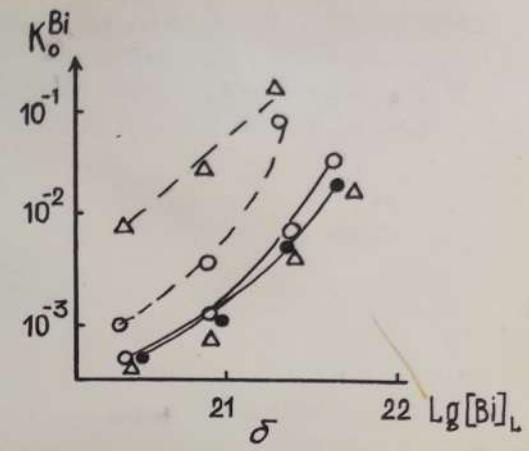
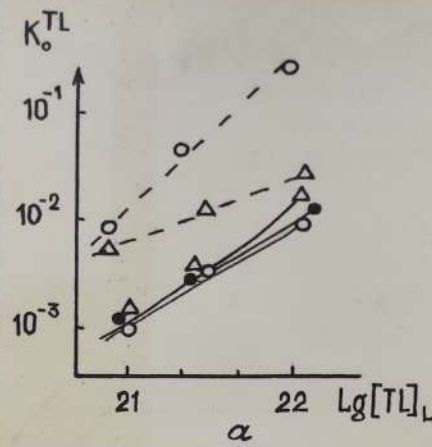


К.ф.-м.н. Э.Л.Аккерман

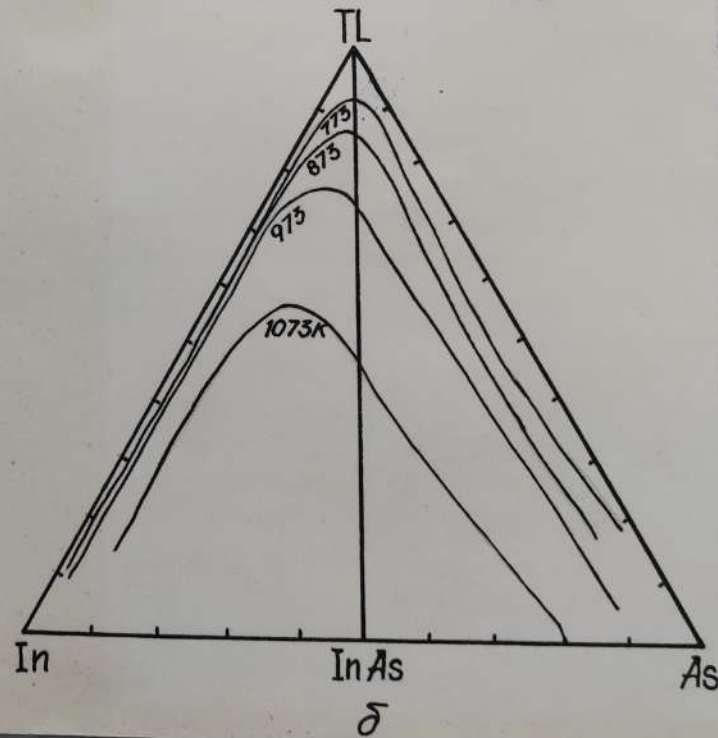
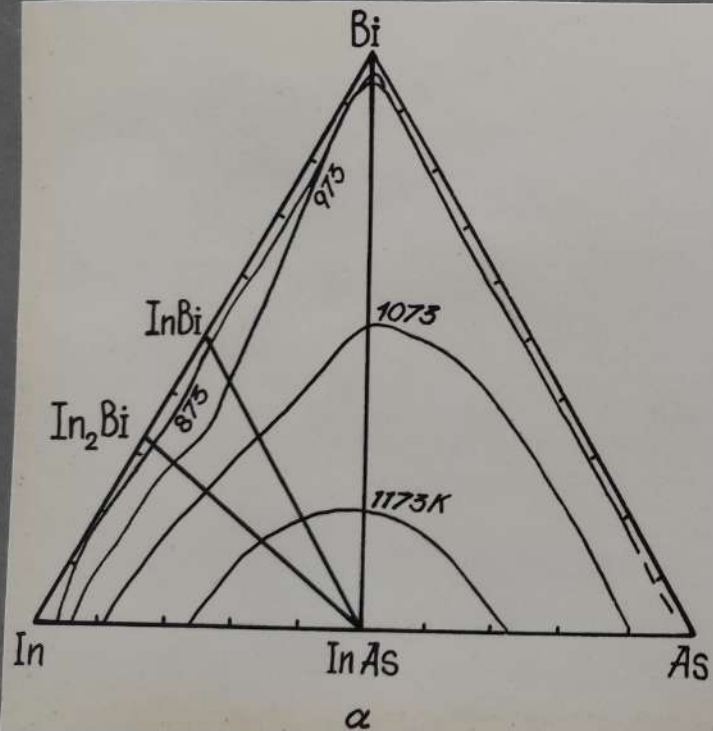
Основные выводы по легированию ИВП (таллий, висмут): совместное легирование увеличивает коэффициенты распределения и растворимость примесей на порядок; существенного изменения собственной дефектной структуры арсенида индия не происходит. Полученные данные могут быть использованы при росте слоев, так как при понижении температуры кристаллизации растворимость примеси увеличивается и можно ожидать изменения свойств при образовании твердых растворов в более широком интервале концентраций.

Коэффициенты распределения теллура и висмута в арсениде индия в зависимости от концентрации примесей в жидкой фазе при раздельном (сплошные линии) и совместном (штриховые линии) легировании.

Содержание индия в расплаве:
 o - 48 ат.%, ● - 50 ат.%, Δ - 52 ат.%.



Изотермы ликвидус тройных систем, рассчитанные по модели квазирегулярных растворов.



Анионообменная экстракция широко используется для решения практических задач разделения и очистки веществ и как метод исследования равновесий в растворах. Поиск новых анионообменных систем, экстракционная способность которых удовлетворяла бы требованиям практики, в настоящее время является важной задачей.

В зависимости от состава водной и органической фаз были определены основные характеристики обмена анионов: $\text{SO}_4^{2-} - \text{HSO}_4^- - \text{Cl}^-$, $\text{CO}_3^{2-} - \text{HCO}_3^- - \text{Cl}^-$, $\text{AsO}_4^{3-} - \text{HAsO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{AsO}_4^- - \text{Cl}^-$, $\text{WO}_4^{2-} - \text{CO}_3^{2-} - \text{HCO}_3^-$, $\text{WO}_4^{2-} - \text{PO}_4^{3-}$ и других. При изменении кислотности водной фазы происходит изменение состава ионных форм арсенатов, фосфатов и силикатов, обладающих разной экстрагируемостью солями ЧАО. С использованием меченого фосфора исследовано поведение фосфатов в реакциях экстракции и реэкстракции вольфрама.

Получены новые данные по влиянию модификаторов различной природы на ионообменное равновесие. Существенная дегидратация анионов высокомолекулярным спиртом приводит к повышению селективности анионного обмена. Исследована экстракция полиядерных анионов: вольфраматов, молибдатов, ванадатов и хроматов. Увеличение кислотности водной фазы приводит к образованию полимерных форм указанных анионов, уменьшению величины заряда полиядерного аниона и повышению коэффициента распределения.

В растворах вольфрама в присутствии арсенатов, фосфатов, силикатов и молибдатов образуются смешанные гетерополисоединения вольфрама. Экстракция их происходит по анионообменному механизму. Это обстоятельство было использовано при разработке экстракционной схемы очистки вольфрама. На первой стадии в экстракционной схеме предусматривалась экстракция гетерополисоединений вольфрама малым объемом экстрагента. На второй стадии весь вольфрам извлекался в органическую фазу, а основная масса ионных примесей оставалась в водном растворе, идущем на сброс.

Исследования процессов полиядерного комплексообразования в растворах позволили решить проблему реэкстракции вольфрама. Она проводится смесью бикарбоната и карбоната аммония. Бикарбонат-ион реэкстрагирует вольфрамат-ион, наличие же карбоната препятствует образованию полиядерных соединений вольфрама.

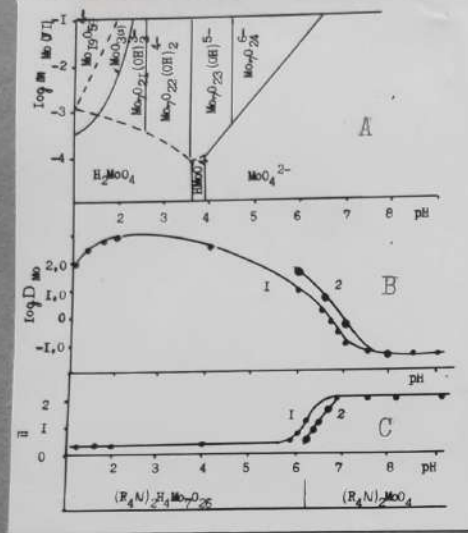
И.М.Иванов, В.П.Зайцев, Н.К.Калиш, П.И.Артюхин,
Б.М.Шавинский.

ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИЙ МЕЖФАЗНОГО ЭКСТРАКЦИОННОГО ОБМЕНА
МОНО- И ПОЛИЯДЕРНЫХ АНИОНОВ РАЗНОГО ЗАРЯДА

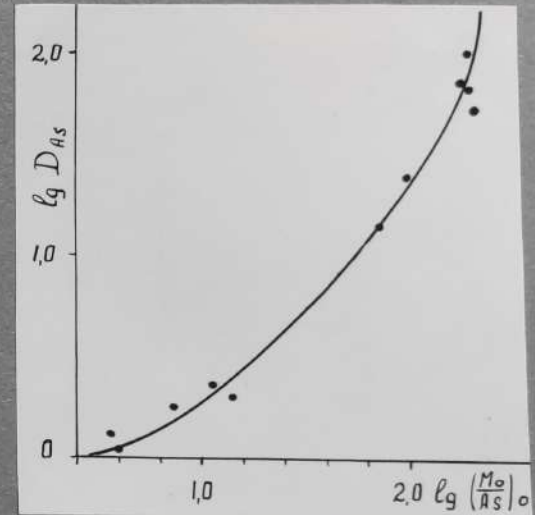
III место

К.х.н. И.М.Иванов

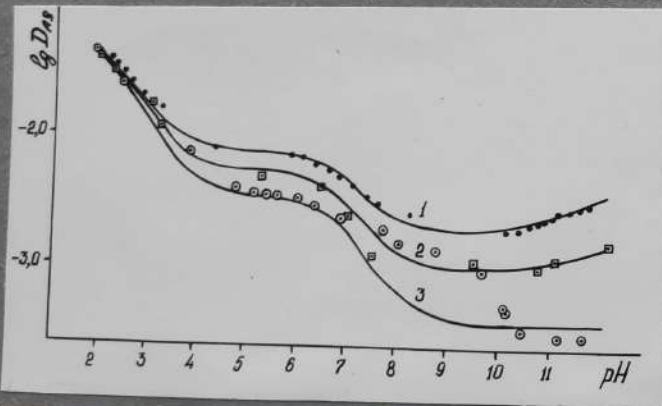




Поведение молибдатов в растворах:
 А - диаграмма состояния в водном растворе;
 В - изотермы обменной экстракции молибдатов;
 С - составы экстрагируемых соединений.



Экстракция арсенатов в присутствии молибдатов.
 Зависимость коэффициента распределения мышьяка от
 отношения концентраций мышьяка и молибдена в экстракте.



Изотермы экстракции арсенат-ионов $H_nAsO_4^{(3-n)}$
 раствором ТОАХ в бензоле из растворов NaCl.
 I - 0,05, 2 - 0,07, 3 - 0,11 моль/л NaCl.

К. ф.-м. н. Е. Б. АМИТИН



Исследование комплексообразования родия(III) с органическими лигандами способствует развитию химии координационных соединений и ее использованию для решения практических задач в области технологии и анализа платиновых металлов.

Изучено комплексообразование Rh (III) с органическими лигандами, обладающими бидентатными свойствами, но различающимися по природе и координационной способности донорных атомов по ряду O-O (ацетилацетон-асае), O-N (8-оксихинолин-НОХ), N-N (гидроксиламинооксим).

Разработаны методики синтезов и новые координационные соединения состава $\text{tr-Na}[\text{Rh}(\text{асае})_2\text{Cl}_2]$, $\text{Rh}_2\text{Cl}_3\text{dien}(\text{асае})_5$, $\text{Rh}_2\text{Cl}_4\text{dien}(\text{асае})_5$, $[\text{Rh}(\text{OX})_3]$, $\text{H}[\text{Rh}_2\text{Cl}_2]$, $[\text{Rh}(\text{HAO})(\text{AO})\text{Cl}_2]$, $[\text{Rh}(\text{HAO})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$, индивидуальность которых подтверждена методами химического анализа, хроматографии и масс-спектрометрии. Методом рентгеноструктурного анализа определены структуры $\text{tr}-[\text{Rh}(\text{HAO})(\text{AO})\text{Cl}_2]$ и $\text{tr-Na}[\text{Rh}(\text{асае})_2\text{Cl}_2]$.

С целью установления способа координации органических лигандов и выяснения строения комплексов соединения изучены методами электронной, ИК-, КР-спектроскопии, рН-метрии, ЯМР на ядрах ^1H , ^{13}C , ^{17}O , ^{14}N .

Изучение процессов синтеза методами хроматографии показало, что число образующихся комплексных форм существенно больше, чем это предусмотрено для случая обычных реакций замещения лигандов. Повышение числа комплексных форм в процессе взаимодействия Rh (III) с органическими лигандами обусловлено тем, что реакция комплексообразования протекает двумя параллельными путями через образование цис- и транс-изомеров с дальнейшими их превращениями, приводящими либо к образованию трисхелата (для случая цис-форм), либо к процессам полимеризации, способствующим образованию димерных продуктов.

Другим источником комплексных форм является генерация из исходного реагента вторичных лигандов, которые обладают повышенной реакционной способностью по отношению к родию, вследствие чего возникают дополнительные продукты.

С.П.Храненко, А.Б.Венедиктов, А.В.Беляев,
М.А.Федотов, Н.В.Подберезская.

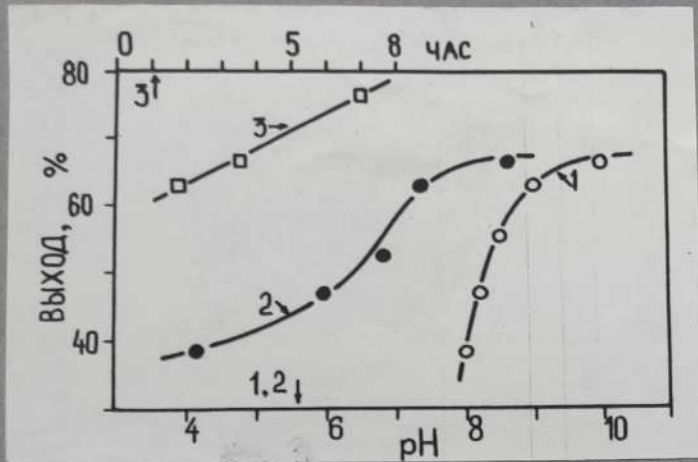
ФОРМЫ СОСУЩЕСТВОВАНИЯ РОДИЯ(III) В СИСТЕМАХ
С ОРГАНИЧЕСКИМИ ЛИГАНДАМИ

III место

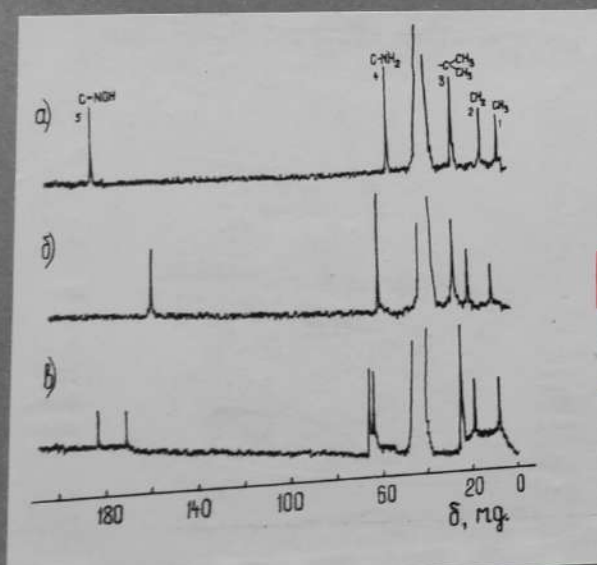


К.х.н. С.П.Храненко

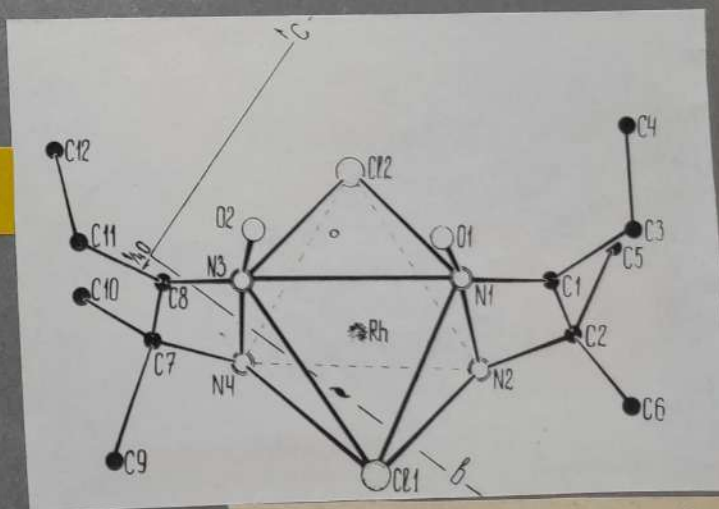
Зависимость выхода триацетилацетата родия(III) от pH в начале (1), по окончании синтеза (2) и от времени проведения синтеза (3) при фиксированном $pH_{нач} = 9$.



К.х.н. А.В.Беляев



Спектры ЯМР ^{13}C , растворитель $(D_3C)_2SO$, внешний стандарт ТМ : а) HAO, б) тр- $[Rh(HAO)(AO)Cl_2]$, в) цис- $[Rh(HAO)_2Cl_2]Cl$.



Структура тр- $[Rh(HAO)(AO)Cl_2]$.

Работа посвящена развитию количественных аспектов анализа изомерных сдвигов (ИС) мёссбауэровских спектров в соединениях олова и изучению закономерностей поведения ИС в различных типах соединений. Предложена формула, связывающая ИС с заселенностями валентных состояний, которая проверена сопоставлением экспериментальных данных с результатами квантовохимических расчетов комплексов олова. На основании совместного анализа ИС и рентгеновских сдвигов K_{α} -линии олова определены заселенности S , p -состояний атома олова в различных соединениях. Установлено существование связи между P и S для соединений четырехвалентного олова – одна зависимость относится к соединениям с КЧ = 4, а другая – с КЧ = 6. Существование связи P и S объясняет корреляцию между ИС и сдвигом K_{α} -линии для соединений четырехвалентного олова. Для соединений двухвалентного олова изменения сдвига рентгеновской линии определяются в значительной степени изменением заселенности $5p$ -состояния, а изменения ИС являются в данном случае функцией S и P . Поэтому для соединений двухвалентного олова корреляции между сдвигами не наблюдаются.

Проанализированы ИС в галогенидах олова IV. Установлены корреляции ИС с длиной связи металл-лиганд и поляризующим действием внешнесферного катиона. Предсказан эффект укорочения связи металл-лиганд в гексафторстаннатах при увеличении поляризующего действия катиона во внешней сфере. Проведены квантовохимические расчеты ИС в комплексах тетрахлорида олова с органическими лигандами. Понижение ИС при комплексообразовании связано с уменьшением заселенности $5s$ -состояния атома олова, а не с увеличением заселенностей $5p$, d -состояний, как считалось ранее. ИС увеличивается при увеличении донорной силы лиганда. Существует корреляция между ИС и квадрупольным расщеплением (КР) в комплексах с кислородосодержащими лигандами; объяснение ее дано на основе связи между заселенностями S и P , установленной в результате совместного анализа мёссбауэровских и рентгеновских сдвигов.

В.А.Варнек, Л.Н.Мазалов.

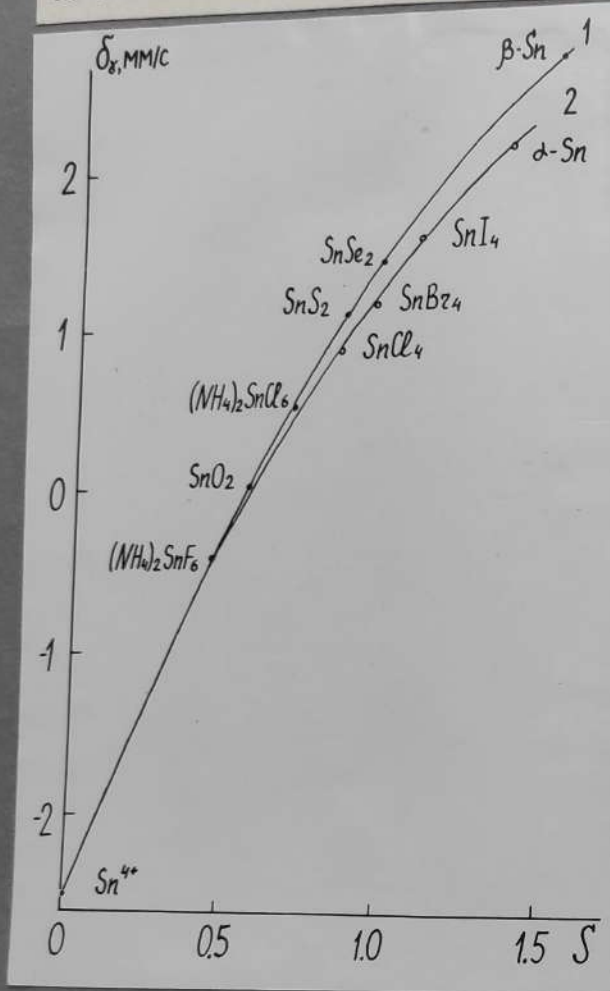
РАЗВИТИЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЙ О ПРИРОДЕ
ИЗОМЕРНОГО СДВИГА В СОЕДИНЕНИЯХ ОЛОВА

II место

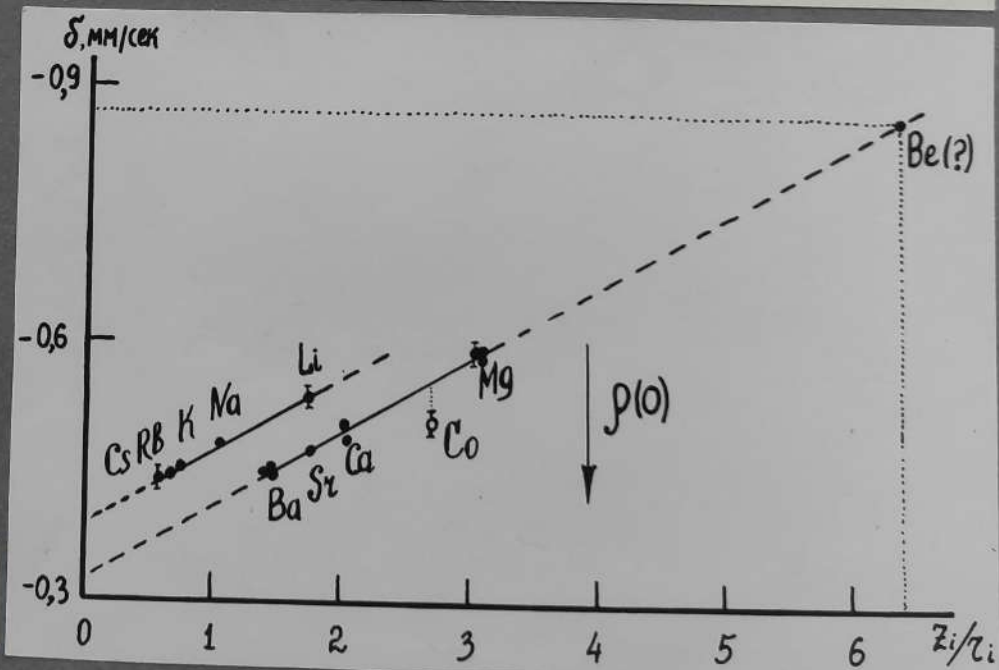


В.А.Варнек

Связь изомерного сдвига с заселенностями 5s-состояния атома олова в соединениях.



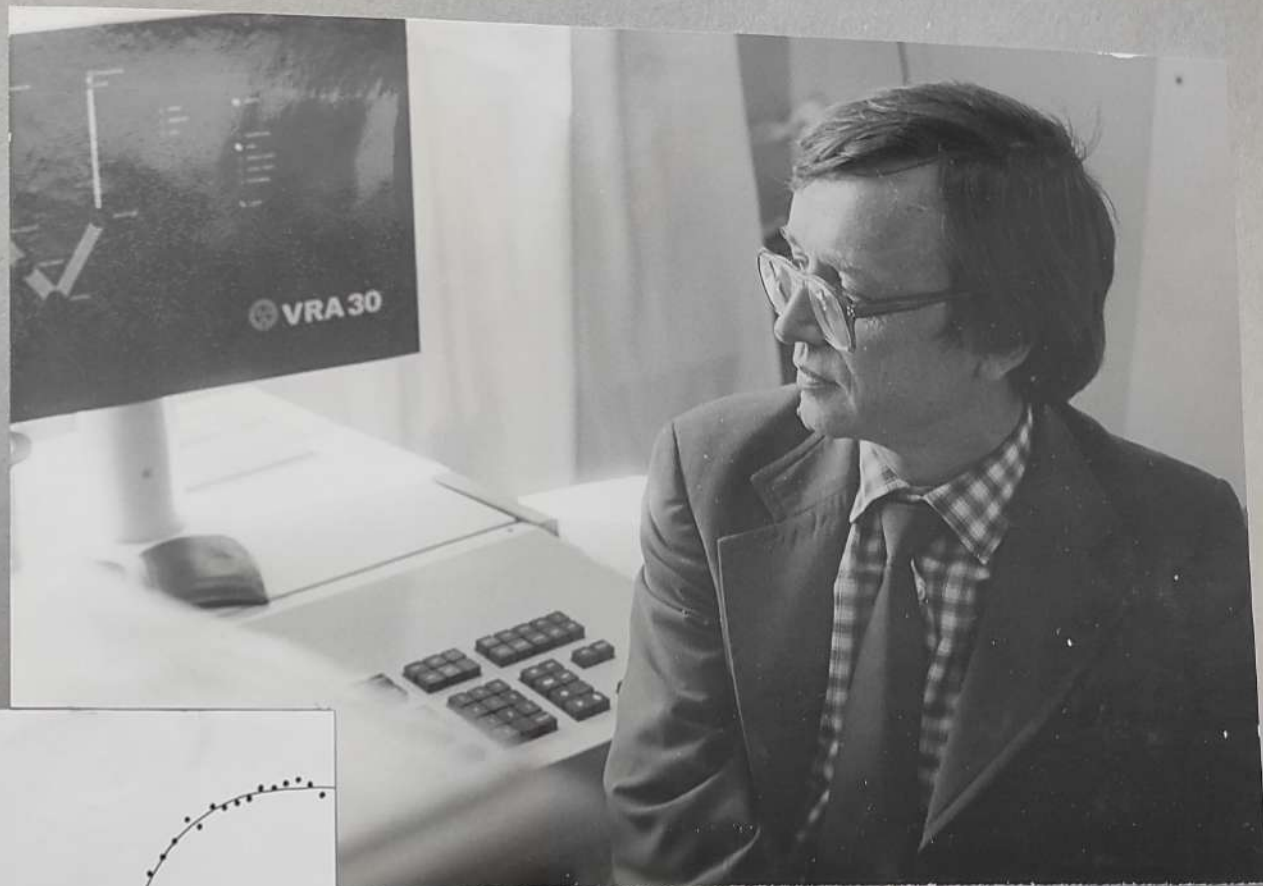
Зависимость изомерного сдвига от поляризующего действия внешнесферного катиона в гексафторстаннатах.



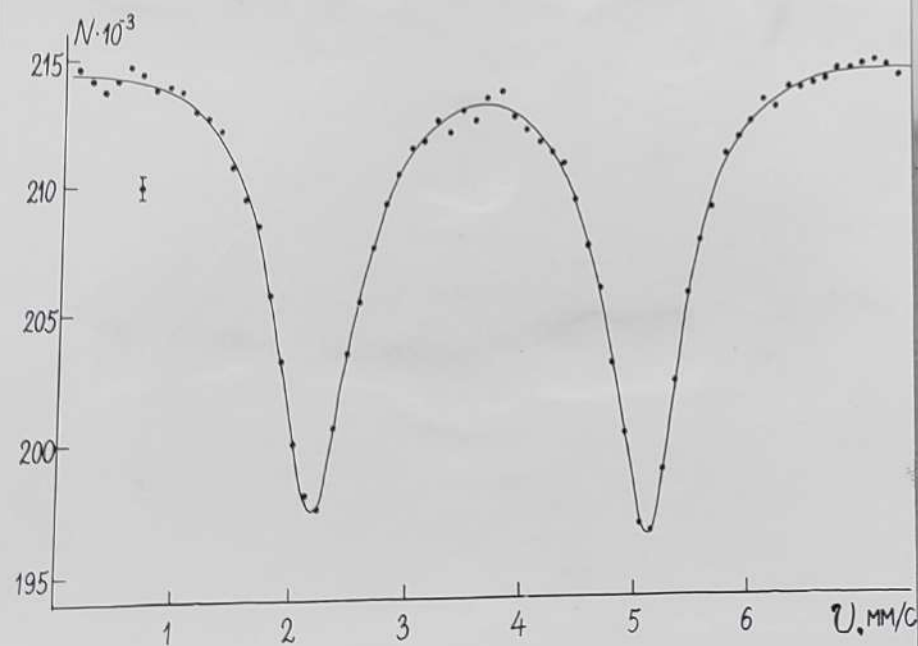
Корреляция между ИС и КР выявлена также для комплексов Pt-металлов с оловосодержащими лигандами, причем наблюдаются две зависимости – для комплексов с КЧ = 5 и с КЧ = 6. Объяснение зависимостей также дается на основе связи между Р и S-заселенностями.

Для понимания природы ИС важны значения ИС, измеренные для соединений с максимально высокой ионностью или ковалентностью химической связи (экстремальные сдвиги), для нейтральных атомов, а также для соединений с необычной координацией. Представляло интерес определить ИС в дикарбонильном комплексе олова II, в котором атом олова входит в структуру электронодефицитного многогранника на основе атомов бора. Анализ ИС и квадрупольного расщепления для этого соединения показал, что электронное состояние атомов олова в SnB₉C₂H₁₁ не имеет аналогов среди известных неорганических и органических соединений олова.

Изучены ИС для халькогенидов олова II. В поведении ИС проявляется вторичная периодичность. Выявлен эффект влияния на ИС нестехиометрии кристаллов. Проведена систематика ИС в соединениях олова, в которой в качестве аргумента использован порядковый номер атома-партнера. Эта систематика иллюстрирует глубокую связь ИС с периодической системой элементов.



Д.ф.-м.н. Л.Н.Мазалов



Мёсбауэровский спектр дикарболлильного комплекса олова, имеющий нетипичное сочетание изомерного сдвига и квадрупольного расщепления.



В лаборатории.

Фото А.А.Денисова.

Оформление Н.Н.Дроздовской,
О.В.Шарыповой.