

Список использованных источников

1. Liscak R. Gamma Knife Radiosurgery. Nova Science Publishers, Inc.- 2013, 319 p.
2. Leksell Gamma Knife: Indications Treated 1991-2010.
3. International Atomic Energy Agency. Radiation Biology: A Handbook for Teachers and Students. - Vienna, 2010, 166 p.
4. Toru Serizawa, Masaaki Yamamoto, Osamu Nagano, Yoshinori Higuchi, Shinji Matsuda, Junichi Ono, Yasuo Iwadate, and Naokatsu Saeki, et.al: Gamma Knife surgery for metastatic brain tumors. *osurg (Suppl)* 109:000–000, 2008

ӘӨЖ 29.19.21

LAMNO₃ (001) БЕТІНДЕГІ АТОМДЫҚ ЖӘНЕ МОЛЕКУЛАЛЫҚ ОТТЕГІНІҢ АДСОРБЦИЯСЫ

Жексембаева Айжан Шайханқызы, Сәрсебай Ердос

aizhan_zheksembaeva@mail.ru

Л.Н.Гумилев атындағы ЕҰУ физика-техникалық факультеті, Нұр-Сұлтан, Қазақстан
Ғылыми жетекші – Ф.У. Абуова, Ш.Г. Гиниятова

Кіріспе. Эксперименталды зерттеулер $La_{1-x}Sr_xMnO_{3-d}$ (LSM) үшін беттік реакция механизмін толық анықтай алмағанымен, жылдамдықты анықтау сатысында оттегі бос орындарының қатысатындығының нақты белгісі бар [1-3]. Бұл тұрғыда бос орындардың қозғалмалылығы маңызды фактор болуы мүмкін. Бұл мәнді эксперименталды түрде анықтау қиын болғандықтан, тығыздық функционалының теориясы (DFT) бойынша есептеулер өлшенген мәліметтерге құнды қосымша болып табылады. Бұл сонымен қатар беткі жабындарды бағалау үшін қажет оттегі адсорбция / хемосорбция энтальпияларына да қатысты.

Қатты оксидті отын элементінің (ҚООЭ) катоды ретінде қолданылатын $LaMnO_3$ (001) (LMO) бетіндегі атомдық мен молекулалық оттегінің адсорбциясы мен диффузиясы үшін супер ұяшықтың жазықтық толқындарын тығыздық функционалының теориясы (DFT) бойынша есептеудің нәтижелерін ұсынамыз және талқылаймыз. Жақында LMO және LSM беттерімен оттегінің әрекеттесуін модельдеудің екі теориялық әрекеті жарияланды [4]. Бұл есептеулерде $+4e$, $-4e$, $+4e$... (ұяшықтың бірлік ауданына) қарама-қарсы зарядтары бар ауыспалы $LaMnO / O_2 / LaMnO / \dots$ жазықтықтарынан тұратын қатты полярлы (110) бет таңдалды. Сонымен қатар, бірлік ұяшықтың беті өте кішкентай болды және көлемдік қарапайым ұяшыққа сәйкес келеді. Демек, $LaMnO$ -да аяқталатын беткі қабаттағы O_2 молекуласының тиісті модельдеуі, іс жүзінде, молекулалық адсорбциямен өте аз байланысады, бірақ қолданылған тақтайшаны аяқтайтын $LaMnO$ жазықтығының үстінен оттегі бетінен дұрыс жазықтықтың өсуіне байланысты. Осындай полярлық беттерді тұрақтандыруға зарядтардың өздігінен қайта бөлінуіне байланысты бірінші жазықтықтың зарядын 50% төмендету арқылы қол жеткізуге болатындығы белгілі [5]. Яғни соңғы O_2 бетте заряды $-4e$ емес (бір ұяшық үшін) $-2e$ болады деп күтілуде, [4] авторлары да O_2 молекуласының диссоциация өнімдері үшін дәл осындай нәтижелерді байқаған. Бұл мақалада біз LMO (001) бетіндегі оттегі адсорбциясын модельдейміз, ол айнымалы $MnO_2 / LaO / \dots$ жазықтықтарынан тұрады, оның номиналды заряды $\pm 1e$ және ҚООЭ жұмыс жағдайына жақын болатын адсорбат бетінің 12,5% сәйкес келетін үлкен элементар ұяшықтың бетін қолданамыз [3]. Оттегінің қалпына келуі – күрделі көп сатылы үрдіс. Мұнда біз оттегінің катодпен әрекеттесуінің бірінші сатысында ғана тоқталамыз.

Есептеу әдістері. Біз жазықтық толқындарының негізгі жиынтығы бар VASP [6] DFT компьютерлік бағдарламасын, атом ядроларын ұсыну үшін PAW әдісі және GGA-Perdew-Wang-91 алмасу-корреляциялық потенциалымен бірге қолдандық. LMO көлемінің және (001), (110) беттерінің спиндік поляризациясының алдын-ала есептеулері тәжірибе

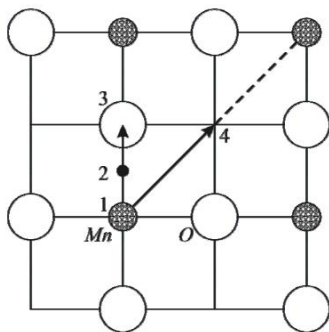
нәтижелерімен жақсы сәйкес келеді (бар болса) [7]. Атап айтқанда, эксперименттік орторомбтық геометрия үшін А типті антиферромагниттік (ААФ) конфигурация энергетикалық тұрғыдан тиімді, ол тәжірибелерге сәйкес келеді, ал кубтық тор (тұрақты фазасы 750 К-ден жоғары) эксперименттік мәннен 0,5% ғана асады. Есептелген байланыс энергиясы 30,7 эВ эксперименттік энергияға жақын (31 эВ). Беткі релаксация мен беттік энергияның есептеулері магниттік конфигурацияға әлсіз тәуелділікті көрсетеді [7]. Барлық атомдық координаттарды босаңсытуға мүмкіндік берілді. SrTiO₃ (001) [8] бетіндегі оттегін адсорбциялау тәжірибесіне сүйене отырып, Mn, O иондарының бетінде және қуыс күйінде оттегі адсорбциясын зерттедік (1-сурет). Топологиялық тиімді атомдық зарядтар [9] сәйкес есептелді, атомдардың магниттік моменттерін бағалау үшін осындай тәсіл қолданылды. Оттегі атомдарының адсорбциялық энергиясы $E_{\text{адс}}^{(\text{ат})}$ салыстырмалы бос оттегі атомдарына қатысты есептелген:

$$E_{\text{адс}}^{(\text{ат})}(\text{O}) = -1/2 [E_{\text{тақта}}^{(\text{адс})}(\text{O}) - E_{\text{тақта}} - 2E^{(\text{O})}], \quad [1]$$

және бос оттегі молекулаларына қатысты:

$$E_{\text{адс}}^{(\text{м})}(\text{O}) = -1/2 [E_{\text{тақта}}^{(\text{адс})}(\text{O}) - E_{\text{тақта}} - 2E^{(\text{O}_2)}], \quad [2]$$

мұндағы $E_{\text{тақта}}^{(\text{адс})}$ - екі жақты адсорбаты (O немесе O₂) бар, толығымен босаңсыған тақтайшаның жалпы энергиясы, $E_{\text{тақта}}$ таза пластинаның энергиясы, $E(\text{O})$ - негізгі триплеттегі оқшауланған оттегі атомының энергиясы, ал $E(\text{O}_2)$ - бұл триплет күйіндегі оқшауланған оттегі молекуласының жалпы энергиясы. Жақшаның алдындағы $1/2$ және $E(\text{O})$ үшін 2 префакторлары екі эквивалентті беті бар астарлы тақтайшамен моделденеді, $\text{O}_{\text{адс}}$ атомы және $(\text{O}_2)_{\text{адс}}$ молекуласы тақтаның екі жағында симметриялы орналасқан. Молекулалық адсорбция энергиясы дәл осылай есептелді. $E_{\text{адс}}^{(\text{ат})}(\text{O})$ және $E_{\text{адс}}^{(\text{м})}(\text{O})$ арасындағы айырмашылық O₂ молекуласының байланыс энергиясының жартысына тең. Оң белгі экзотермиялық адсорбция үрдісін білдіреді.



Сурет 1 – MnO₂ (001) бетінде оттегі адсорбциясының мүмкін болатын үш аймағының сұлбасы: Mn үстінде (1), көпір (2), O үстінде (3) және қуыста (4). Егер O атомы Mn бетіне адсорбцияланған болса, онда 3 немесе 4 позициялары оның қозғалуының ерік нүктелері болуы мүмкін

Негізгі нәтижелер. 1-кестеде изокұрылымдық SrTiO₃ үшін табылған Ti және O иондарының көпір тәрізді орналасуына қарағанда, Mn ионының үстінен O атомының адсорбциясының үлкен басымдылығы көрсетілген [8]. Айырмашылық Mn³⁺ жоғары тотығу қабілетіне байланысты (Ti⁴⁺ салыстырғанда). LMO-де валенттік зонаның жоғарғы шегінің SrTiO₃-тегі валенттік зонаның жоғарғы бөлігін құрайтын O 2p орбиталдарынан айырмашылығы Mn орбитальдарымен байланысты екенін ескеріңіз. 0,62 е электронды заряд адсорбцияланған O атомына жақын жер бетіндегі иондардан беріледі (ең жақын Mn-ден 0,18e, жақын орналасқан төрт ионнан 0,16 e, ал қалған жақын орналасқан иондардан қалған 0,28e).

Орналасуы	$E_{\text{адс}}^{(\text{ат})}(\text{O})$	$E_{\text{адс}}^{(\text{м})}(\text{O})$	О _{адс} қашықтығы		Заряд			Спин	
			O _s	Mn _s	O _s	Mn _s	O _{адс}	Mn	O
Mn	4,02	1,07	2,55(4x)	1,63	-1,13	1,85	-0,62	2,20	S
Көпір	2,41	-0,54	1,50 ^{a)}	1,87(2x)	-0,71	1,65	-0,48	3,61	S
Қуыс	0,59	-2,36	3,28(2x)	---	-1,16	---	-0,32	---	T

^{a)} O-O беткі қабатқа нормальді 50° бұрышқа ие

MnO₂ (001) ромбтық беттегі O атомдарының есептелген адсорбциялық қасиеттері. Энергия эВ-пен, жақын иондардың арақашықтығы Å-мен, спиндер μВ-пен берілген, S, T синглетті және триплетті білдіреді. Таза беттегі тиімді атомдық зарядтар: 1,67 е (Mn), -1,17 е (O). 2x, 4x эквивалент атомдардың санын көрсетеді. Электронды тығыздықты қайта бөлу талдауы O адсорбциясы жергілікті бұзылуды тудыратынын растайды. Жоғары температуралы кубтық фазада (T>750 K) жүргізілген сынақ есептері сапалы ұқсас нәтижелер береді. Атап айтқанда, Mn ионындағы адсорбция энергиясы 4,14 эВ құрайды, бұл ромб фазасына қарағанда 3% жоғары. SrTiO₃-тен айырмашылығы, Os бетіне жақын орналасқан адсорбциялық көпірдің орналасуы LMO-да тиімділігі аз, ал қуыс нүктенің үстіндегі позиция - ең қолайсыз. LMO көлемі мен бетіндегі тиімді зарядтар Mn-O химиялық байланыстағы ковалентті компоненттің арқасында номиналды зарядтармен салыстырғанда (1 кестедегі тақырып) айтарлықтай төмендейтінін ескере отырып, O_s ионының үстіндегі конфигурацияны қалыптастыру ретінде белгілі бір пероксомолекула [4], ең жақын Mn ионына 50° дейін бұрылған деп қарастыруға болады.

Еркін молекуладағы O атомына қатысты есептелген адсорбция энергиясы $E_{\text{адс}}^{(\text{м})}$, теңдеу (2), сонымен қатар 1 кестеде жинақталған. Оң нәтиже тек Mn ионының үстінде орналасатын O атомы үшін алынады, мұнда екі O атомының адсорбциясы нәтижесінде пайда болатын энергия молекуланың ыдырау энергиясынан көп болады.

O атомының адсорбциясымен қатар, екі конфигурацияда Mn ионындағы ең оңтайлы күйдегі O₂ молекулалық адсорбциясын есептедік: бетке перпендикуляр және параллель (2-кестеде көлбеу және көлденең деп аталады). Көлбеу адсорбция үшін молекулалық адсорбция энергиясы үлкен (2 кесте). Адсорбцияланған молекуланың жалпы заряды -0,42 е, байланыс ұзындығы - 1,36 Å. Адсорбцияланған молекуланы супероксорадикалдың бір түрі ретінде қарастыруға болады. MnO₂ бетіндегі O₂ молекулаларының адсорбциялық қасиеттері есептелген. Белгілеулер 1 кестеде көрсетілгендей.

Кесте 2.

Орналасуы	$E_{\text{адс}}^{(\text{м})}(\text{O}_2)$	Арақашықтық		Заряд ^{b)}			Спин	
		O-O	O-Mn _s	O(1)	O(2)	Mn _s	M ^{B)}	O ₂
Көлбеу	1,13	1,36	1,86 ^{a)}	-0,29 ^{a)}	-0,13	1,78	3,12	D
Көлденең	0,89	1,42	1,85 1,90	-0,30	-0,30	1,77	3,05	S

^{a)} Бетке жақын орналасқан O атомы үшін; ^{b)} O₂ молекуласындағы атомдар; ^{B)} 3,80 μВ таза бет.

Қорытынды. DFT есептеулерінің негізінде MnO₂-мен аяқталатын LMO (001) беттері изоструктуралық SrTiO₃ қарағанда, каталитикалық тұрғыдан белсенді болатындығын көрсеттік, өйткені ол Mn беткі иондарында O₂-ні диссоциативті адсорбциялауға мүмкіндік береді, тіпті беткі ақауларсыз. Молекуланың диссоциациялануының энергетикалық тосқауылы егжей-тегжейлі зерттеуді қажет етеді (үрдісте).

Қолданылған әдебиеттер тізімі

1. J. Fleig, K.D. Kreuer, and J. Maier, In: Handbook of Advanced Ceramics, Elsevier, 2003, p.57.
2. R. Merkle and J. Maier, Topics in Catalysis, 2006, p.38,141.

3. J. Fleig, R. Merkle, and J. Maier, Phys Chem Chem Phys №9, 2007, p.271.
 4. Y. Choi, D.S. Mebane, M.C. Lin, and M. Liu, Chem. Mater., 19, 1690 (2007) ; Y. Choi, M.C. Lin, M. Liu Angewandte Chemie, Int. Edition, 2007, p.119.

ӘӨЖ 621.372.543.

ТРАНСФОРМАТОРЛЫҚ МАЙДА МАГНЕТИТ ПЕН МАГНИТТІК СҰЙЫҚТЫҚТАРДЫ АЛУ ӘДІСТЕМЕСІ

Жеңісова Е.А.

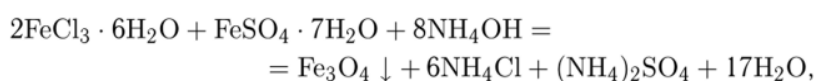
zhenisova.e@mail.ru

Л.Н. Гумилев атындағы ЕҰУ «Наноматериалдар және нанотехнологиялар» мамандығының
2-курс магистранты, Нұр-Сұлтан, Қазақстан
Ғылыми жетекші - Сатаева Г.Е.

Бүгінгі күні магниттік сұйықтықтарды алудың ең көп таралған жолы-химиялық конденсация әдісі. Магнетиттің синтезі сәтті өту үшін реактивтердің пропорцияларын және олармен жұмыс істеу технологиясын нақты сақтау қажет. Оның негізгі технологиялық операцияларын баяндаймыз. Магниттік бөлшектер сыртқы магнит өрісінің әсерінен мақсатты түрлерді таңдап біріктіру және манипуляциялау немесе қажетті жерге тасымалдау үшін пайдаланылуы мүмкін. Оның көлеміне байланысты магниттік нанобөлшектер суперпарамагнитті болып табылады, олардың жалаңаш түрінде немесе беткі жабыны бар жабын арқылы әртүрлі қолдану салаларында үлкен әлеуеті бар және нақты қолдану үшін таңдалған функционалдық тобы. Осы жұмыста, сондай-ақ осы тұжырымдаманы иллюстрациялау үшін магнитті нанобөлшектерді қолданудың үш саласы қарастырылады, атап айтқанда: тығыздық бөлуге арналған магнитті сұйықтықтарда, терапевтік және диагностикалық тестілеуде, сондай-ақ ағынды суларды өндеуде және металл иондарын жоюда.

Нанодисперсті магнетитті алуға арналған бастапқы реактивтер-бұл темір тұздарының сулы ерітінділері: $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ және $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Ерітіндіні дайындалған күннен бастап 1 ай бойы қолдануға болады. $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ерітіндісінің қажетті мөлшерін дайындау үшін 38 г тұзды тұрақты араластыру кезінде 75 мл суға толығымен еріту керек. Ерігенде ерітіндіні екі валентті темірдің үш валентті күйге өтуін болдырмау үшін қыздыруға болмайды. Осылайша алынған темір тұздарының ерітінділерін жалпы колбаға құяды, онда тұрақты араластырғанда 180 мл 25% NH_4OH су ерітіндісін құяды.

Магнетит реакциясы бойынша химиялық конденсация әдісімен алынады



2 - және 3-валентті темір тұздарының ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) 25 %-дық аммоний гидроксидінің артық ерітіндісі (NH_4OH). Дисперстік коллоидтық дәрежедегі магнетитті алу шарттарының бірі-бөлшектердің өсуін шектеу мақсатында ерітінділерді қарқынды араластыру.

Магнетитті бөлу үшін магнетиттің Сулы суспензиясы және реакция өнімдері бар колбаны магнитқа апарды, онда магнетит магниттік сепарация жолымен аналық ерітіндіден (реакция өнімдерінен) бөлінеді. Бұл ретте магнетиттің тұнба түріндегі Сулы суспензиясы төменгі жағында орналасқан, бұл жатырдың ерітіндісін ағызуға мүмкіндік береді. (Химиялық зертханалық практикада және химиялық технологияда декантация деп ерітіндіні тұнбадан төгу жолымен сұйық дисперстік жүйенің (суспензияның) қатты фазасының механикалық бөлімшесі түсініледі.) Суспензияны жуу процесін бірнеше рет қайталаған жөн. Соңғы жуу аяқталғаннан кейін колбаны магнетиттің Сулы суспензиясын шоғырландыру және одан суды барынша алып тастау мақсатында қайтадан магнитке қояды. Тұздарды