

ЛИТЕРАТУРА

1. Петерсон К.Э. Кремний как механический материал// ТИИЭР.1982, т.70, № 5.
2. И.Г. Пичугин, Ю.М. Таиров Технология полупроводниковых приборов. — М.: Высш. шк., 1984. — 288 с.
3. Технология полупроводниковых приборов и изделий микроэлектроники. В 10 кн. Кн. 1.— М.: Высш. шк., 1989. — 223 с.
4. Е. А. Ефимов, И. Г. Грусалимчик Электрохимия германия и кремния. — М.: , 1963.
5. У. Моро Микролитрография: В 2-х ч. Ч. 2: Пер. с англ. —М.: Мир, 1990.- 632 с.
6. В.Д. Жураков, К.Г. Марин, Б.В. Стрижнов Исследование процесса плазмохимического глубокого травления пластин кремния // Электронная техника. Сер. 3. Микроэлектроника, 1982. № 5. — 6.
7. В. М. Колешко, А. А. Ковалевский Поликристаллические пленки полупроводников в микроэлектронике. —Минск: Наука и техника, 1978. — 344 с.
8. A. Splinter, O. Bartels, W. Benecke Thick porous silicon formation using implanted mask technology// Sensors and Actuators, В 76 (2001), 354–360.
9. Chazalviel J.-N., Wehrspohn R.B., Ozanam F. Electrochemical preparation of porous semiconductors: from phenomenology to understanding // Materials Science and Engineering. 2000. v. B69 — 70. p. 1.
10. Z. Liao, B. Tsaur, J. Mayer, Appl. Phys. Lett. 34, 24 (1979).
11. M. Aboelfotoh, R. von Gutfeld, J. Appl. Phys. 43, 3792 (1972).
12. A. Gieles, G. Somers / Philips Techn. Rev., 1973, v. 33, № 1, p. 14–20.
13. В.М. Колешко, И.А. Таратын, А.В. Сергейченко Интегральные микросенсоры — основные элементы «электронного носа» для мониторинга газовых сред// Сб. научных трудов «Машиностроение», Минск, 2001. Вып. 17, с. 443–445.
14. В.И. Хитько, В.М. Колешко, И.А. Таратын, А.В. Сергейченко Проектирование полупроводникового акселерометра для микросистем// Сб. научных трудов «Современные методы проектирования машин. Расчет, конструирование и технология изготовления», Минск, 2002. Вып. 1. В 3-х томах, т. 1, с. 190–193.

УДК543.13+546.07.654

Н.Н. Костюк, Т.А. Дик, Н.В. Терешко

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ РАСТВОРЕНИЕ LA В НЕВОДНЫХ СРЕДАХ

*Институт прикладных физических проблем им. А.Н. Севченко
Минск, Беларусь*

Практически ни одно из современных наукоемких производств не обходится без продукции препаративной электрохимии [1]. Это и новые материалы с уникальными свойствами для микроэлектроники, лазерной техники, летучие соединения металлов,

органические полупроводники, полимеры, синтетические волокна, сверхпроводящие керамики и др. Особое место среди них занимают хелатокомплексы металлов. В связи с всё возрастающими масштабами их потребления актуальной задачей является поиск и совершенствование путей синтеза, а также проведение исследований по изучению физико-химических свойств этих соединений.

В настоящей работе нами были получены электрохимически и исследованы хелатокомплексы La с ацетилацетоном (2,4-Пенандион, $C_5H_8O_2$, НАА) в средах этанола и ацетонитрила.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для электрохимического получения β -дикетонатов La (III) использовали бездифрагменную стеклянную ячейку, снабжённую рубашкой для термостатирования, где объём рабочего пространства составляет 70 см^3 [2]. Температуру $292 \pm 0,5 \text{ К}$ поддерживали при помощи термостата U 15. Процесс проводили при подаче постоянного напряжения 3В от стабилизированного источника питания. Количество прошедшего электричества определяли с помощью медного кулонометра. Полученные продукты электролиза исследовали на содержание металла весовым методом путём сжигания образцов до La_2O_3 в муфельной печи при 900°C . ИК спектры полученных соединений были записаны на спекрофотометре "Specord 75 IR" в интервале частот $4000-400 \text{ см}^{-1}$ в виде плёнки, приготовленной из ацетонового раствора и вазелиновой суспензии. Регистрация потерь массы осуществлялась термогравиметрическим методом в инертной атмосфере аргона и на воздухе при постоянной скорости поднятия температуры 3°C в минуту с помощью специально разработанной установки, описанной ранее в работе [3]. Изотермическое прогревание образцов до постоянного веса проводили в атмосфере аргона.

При проведении электрохимического синтеза в качестве анода нами был использован металлический лантан. Во избежание попадания примеси кусочков лантана в реакционную смесь, анод помещали в чехол из неокрашенной хлопчатобумажной ткани типа батист или молескин. В качестве катода использовалась пластинка никелевой фольги, которая располагалась вдоль внутренней стенки электрохимической ячейки. Электролиз осуществляли в среде этанола и ацетонитрила, используя хлорид лития (LiCl) и тетраэтиламмонийбромид $((C_2H_5)_4NBr)$ 0,5M концентрации в качестве фонового электролита соответственно. Образовавшийся по ходу синтеза осадок отфильтровывали, промывали растворителем и сушили на воздухе при комнатной температуре. Высушенные осадки хранили в вакуумном эксикаторе над P_2O_5 . Если осадок по ходу синтеза не образовывался, то раствор реакционной смеси упаривали от растворителя на магнитной мешалке с подогревом до кашеобразного состояния, охлаждали до комнатной температуры и экстрагировали синтезированное вещество

бензолом. Выпавший в осадок фоновый электролит отфильтровывали, фильтрат упаривали до получения конечного продукта. Отсутствие остаточного содержания фонового электролита проверяли качественной реакцией на хлорид и бромид ионы с помощью AgNO_3 .

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Основные характеристики процесса анодного растворения La в присутствии ацетилацетона приведены в табл. 1.

Таблица 1.

Основные параметры электрохимического синтеза.

№ п/п	электролит	Плот тока мА/см ²	Время электролиза	К-во электр- ва, Q, Кл	Вых по току мет. %	Выдел. компл, г.	Предп. формула
1	$\text{EtOH} + \text{LiCl}$	28-8	2ч 40 мин	905,3	188,1	1,8	$\text{La}(\text{AA})_3 \cdot 0,5\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$
2	$\text{CH}_3\text{CN} + (\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NBr}$	21-6	3ч 10мин	529,5	148,9	1,4	$\text{La}(\text{AA})_3$

По ходу электролиза La с НАА (хелатокомплекс 1) в среде этанола, общее время которого составило 160 минут, через 25–30 минут наблюдалось образование белого хлопьевидного осадка. По окончании синтеза масса осадка составила 1,8 г. Плотность тока уменьшилась от 28 до 8 мА/см². В ходе синтеза через электрохимическую ячейку было пропущено 905,3 Кл электричества.

Время электролиза La с НАА (хелатокомплекс 2) в среде ацетонитрила составило 190 минут. В течении синтеза выпадения осадка не наблюдалось. Раствор реакционной смеси изменил цвет с прозрачного на коричневый. Осадок был выделен из маточного раствора, как было описано ранее. Масса выделенного осадка составила 1,4 г. В ходе синтеза плотность тока изменилась с 21 до 6 мА/см². Количество пропущенного электричества составило 529,5 Кл.

Теоретически рассчитанный электрохимический эквивалент La^{3+} составляет $0,479 \cdot 10^{-3}$ г/Кл. На основании этих данных были рассчитаны выходы по току (ВТ) металла для каждого из комплексов. Как видно из таблицы 1 ВТ превышают 100% для всех хелатокомплексов и составляют 188,1%, и 148,9% соответственно. Значения ВТ, превышающие 100%, свидетельствуют о высокой химической активности La в среде фоновых электролитов, т.е. на ряду с электрохимическим реализуется и химическое растворение металла.

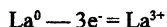
Элементный анализ на металл позволил предположить, что в результате синтеза были получены соединения состава $\text{La}(\text{AA})_3 \cdot 0,5\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (соединение I) в спиртовой среде и неаддуктированный хелатокомплекс $\text{La}(\text{AA})_3$ в среде ацетонитрила.

Таблица 2.

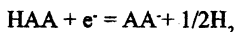
Результаты весового анализа хелатокомплексов La

№ п/п	Формула вещества	Найдено, La%		La _{ф.} , %	Вычислено, La%
		1	2		
1	$\text{La}(\text{AA})_3 \cdot 0,5\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	30,20	30,22	30,21	30,25
2	$\text{La}(\text{AA})_3$	32,12	32,08	32,10	32,06

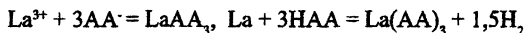
Исходя из вышесказанного, можно предположить, что при электролизе на аноде идёт окисление La до его 3-х валентного состояния:



На катоде происходит восстановление лиганда и выделяется водород, что и наблюдалось в ходе электросинтеза на поверхности катода:



Суммарные реакции в растворе:



Таким образом, схема электролиза предусматривает катодное восстановление лигандов с образованием водорода и анодное окисление лантана до его трёхвалентного состояния. В начале электролиза происходит накопление ионов La^{3+} и AA^- , что приводит к увеличению плотности тока. Падение плотности тока, очевидно, связано с расходом ацетилацетона и ассоциацией ионов.

Предполагаемые данные о составе хелатокомплексов были подтверждены методом ИК-спектроскопии. В таблице 3 приведены частоты полос поглощения и их отнесения для соответствующих комплексов в области 1600-1450 cm^{-1} .

Таблица 3.

Колебательные частоты хелатокомплексов

Колебательные частоты $\text{La}(\text{AA})_3 \cdot 0,5\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	Колебательные частоты $\text{La}(\text{AA})_3$	Отнесение частот
3600-3000 _{с.ш}		$\nu(\text{OH})$
1585 _{о.с.}	1580 _{о.с.}	$\nu(\text{CO}), \nu(\text{C}=\text{C}), \delta(\text{CH}_3)$
1555 _{пл}		$\delta(\text{CH}_3)$
1490 _{с.}	1480 _{с.}	$\nu(\text{CO}), \nu(\text{C}=\text{C})$
1460 _{пл}	1455 _{пл}	$\delta(\text{CH}_3)$

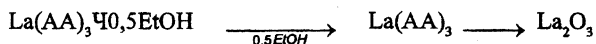
Анализ частот колебаний соединений позволил сделать вывод об образовании минииароматического металлоцикла по появлению абсорбционных полос поглощения в интервале частот 1600-1480 см^{-1} , относящихся к валентным колебаниям CO , ($\text{C}=\text{C}$ -связей (1585_{о.с.}, 1550_{пл}, 1490_{с.} для соединения 1 и 1580_{о.с.}, 1480_{с.} для соединения 2) [4]. В спектре аддуктированного хелатокомплекса $\text{La}(\text{AA})_3 \cdot 0,5\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ присутствует широкая полоса поглощения в области 3500-3000 см^{-1} , относящаяся к валентным колебаниям OH -групп, что свидетельствует о наличии этанола в составе комплекса.

Термические исследования полученных хелатокомплексов проводили методом термовесового анализа (ТГ). На основании полученных данных следует, что максимальные потери веса для вещества 1 происходят в интервале температур 250-320 $^{\circ}\text{C}$, а для вещества 2 в интервале 190-260 $^{\circ}\text{C}$ и составляют 30,03 и 27,1% соответственно. Эти данные согласуются с теоретически рассчитанными потерями веса для окисления хелатокомплексов до La_2O_3 (29,26% для соединения 1 и 25,31% для соединения 2).

На ТГ-кривой аддуктированного комплекса в области температур 120-147 $^{\circ}\text{C}$ образовалось плато, где потери веса составили 5,75%. Так как теоретически рассчитанные изменения массы образца 1 при отщеплении 0,5 молей спирта равны 5,32%, то можно предположить, что при данной температуре этанол уходит из состава комплекса.

На основании данных ТГ-анализа было проведено изотермическое прогревание $\text{La}(\text{AA})_3 \cdot 0,5\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ до постоянного веса в инертной атмосфере аргона при 120 $^{\circ}\text{C}$. Найденные потери веса составили 5,80%, что в целом соответствует теоретически рассчитанным значениям потерь массы вещества при отщеплении 0,5 молей этанола. В ИК-спектре прогретого образца отсутствуют полосы поглощения в интервале частот 3500-3000 см^{-1} , что также подтверждает удаление молекул этанола из его состава.

В целом, термолит хелатокомплекса 1 можно описать следующей схемой:



Таким образом, процесс анодного растворения La приводит к образованию аддуктированного комплекса $\text{La}(\text{AA})_3 \cdot 0,5\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ в среде этанола и неаддуктированного комплекса $\text{La}(\text{AA})_3$ в среде ацетонитрила.

ЛИТЕРАТУРА

1. А.П. Томилов, М.Я. Фиопин, В.А. Смирнов. Электрохимический синтез органических веществ. Химия. 1976. 423 с. 2. Костюк Н.Н., Дик Т.А., Требников А.Г. Электрохимический способ получения летучих β -дикетонатов металлов // Материалы международной научно-технической конференции. Могилёв. 25–26 октября, 2001 г., с.107. 3. Костюк Н.Н., Дик Т.А., Требников А.Г. Установка для проведения термогравиметрических исследований. // Тезисы докладов III международной научно-технической конференции "Фундаментальные и прикладные проблемы физики". Саранск. 6–8 июня 2001 г., с.149. 4. Нейланд О.Я., Страдынь Я.П., Силиньш Э.А., Балодэ Д.Р., Валтере С.П., Кадыш В.П., Калнинь С.В., Кампар В.Э., Мажейка И.Б., Тауре Л.Ф. Строение и таутомерные превращения β -дикарбонильных соединений Рига. 1977. 448 с.

УДК 539.4

А.Е. Крушевский, В.Ф. Кондратюк

ВЫВОД ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНОГО УРАВНЕНИЯ ДИНАМИКИ ВТУЛКИ ПРИ ТОЧНОМ ВЫПОЛНЕНИИ УСЛОВИЙ ОТСУТСТВИЯ НАГРУЗКИ НА ЦИЛИНДРИЧЕСКИХ ПОВЕРХНОСТЯХ

*Белорусский национальный технический университет,
ОАО "Белгорхимпром"*

Одна из главных задач расчета на виброустойчивость — определение собственных форм и полного или неполного спектра частот собственных колебаний детали. В настоящей статье представлена оригинальная методика составления дифференциального уравнения динамики втулки при осесимметричной деформации. Полученное уравнение может служить основанием для решения задачи о собственных колебаниях.

В качестве исходного используем вариационное уравнение равновесия элементарного слоя [1]:

$$\frac{d}{dz} \int_A (T \cdot \bar{e}_k) \cdot \delta \bar{u} dA - \int_A (T \cdot \delta E) dA + \int_A (\bar{K} - \rho \frac{\partial^2 \bar{u}}{\partial t^2}) \cdot \delta \bar{u} dA + \int \frac{\bar{F}_n \cdot \delta \bar{u} dS}{\sqrt{1-n^2}} = 0,$$

где T — тензор напряжений,

$\delta \bar{u}$ — вектор возможных перемещений (\bar{u} — вектор перемещений),