

группировками $\text{Li}^+ \text{O}^- \text{P} \equiv$ могут образовываться структурные единицы типа $\text{Li}^+ \text{S}^- \text{P} \equiv$. Замена кислорода на более поляризуемый ион серы должна приводить к увеличению подвижности иона лития. Результаты расчета подвижности иона лития в стеклах системы $\text{LiPO}_3 - \text{Li}_2\text{S}$ показали, что с увеличением содержания Li_2S подвижность ионов – носителей заряда увеличивается примерно на 2 порядка (таблица 1). Ион серы имеет более выраженную тенденцию образовывать ковалентные связи с фосфором. Это ведет к более слабому электростатическому взаимодействию с катионом щелочного металла. Следовательно, энергия диссоциации серосодержащих структурных единиц будет меньше энергии диссоциации кислородсодержащих структурных единиц, что приводит к увеличению числа носителей заряда.

Предложенная модель строения стекол системы $\text{LiPO}_3 - \text{Li}_2\text{S}$ подтверждается данными спектроскопических исследований и хроматографического анализа (таблица 2).

Введение сульфида лития в метафосфат сопровождается ослаблением интенсивности полосы 1270 см^{-1} , обусловленной колебаниями $\nu_{\text{as}} \text{PO}_2$ в метафосфатных цепях и свидетельствующей о наличии полифосфатных группировок. Одновременно с этим происходит усиление интенсивности полосы $1145 - 1150 \text{ см}^{-1}$, что указывает на появление в структуре стекла группировок типа P_2O_7 . Небольшое смещение полосы 900 см^{-1} ($\nu_{\text{as}} \text{POP}$) до 920 см^{-1} в стекле состава $25\text{Li}_2\text{S} - 75\text{LiPO}_3$ можно объяснить разрушением мостиковых кислородных связей при добавлении Li_2S , в результате чего длина метафосфатных цепей уменьшается. Полоса 740 см^{-1} , характеризующая цепочки с P-O-P связями, не испытывает смещения, но при увеличении

содержания сульфида лития интенсивность этой полосы уменьшается. Присутствие Li_2S в количестве 25 мол.% вызывает также появление групп PO_4 вместо P_2O_7 , на это указывает смещение полосы 1150 см^{-1} в низкочастотную, а полосы 900 см^{-1} в высокочастотную область спектра. При увеличении содержания Li_2S в спектрах появляются новые полосы поглощения с частотами 690 см^{-1} , 630 см^{-1} , 530 см^{-1} и $440 - 460 \text{ см}^{-1}$, интенсивность которых увеличивается с повышением содержания сульфида лития. Полосы 630 см^{-1} и 530 см^{-1} , вероятно обусловлены наличием связей S-S, а в области $440 - 460 \text{ см}^{-1}$ связям P-S-P. Полоса поглощения в области $3500 - 3450 \text{ см}^{-1}$ в спектрах стеклообразного метафосфата лития и стекол системы $\text{LiPO}_3 - \text{Li}_2\text{S}$ очень слаба. Очевидно, количество структурно-связанной воды в литиевых стеклах незначительно и влиянием ее на физико-химические свойства можно пренебречь.

СТОХАСТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ДВИЖЕНИЯ ОСВЕТЛЕННОЙ ФАЗЫ СУСПЕНЗИИ

Лебедев А.Е.

*Ярославский государственный
технический университет*

Одной из актуальных проблем при проектировании оборудования в химической является разделение жидкости со значительным содержанием абразивных твердых частиц.

Рассматривается задача об ударном взаимодействии потока суспензии с наклонной неподвижной поверхностью. Расчетная схема представлена на рис.1

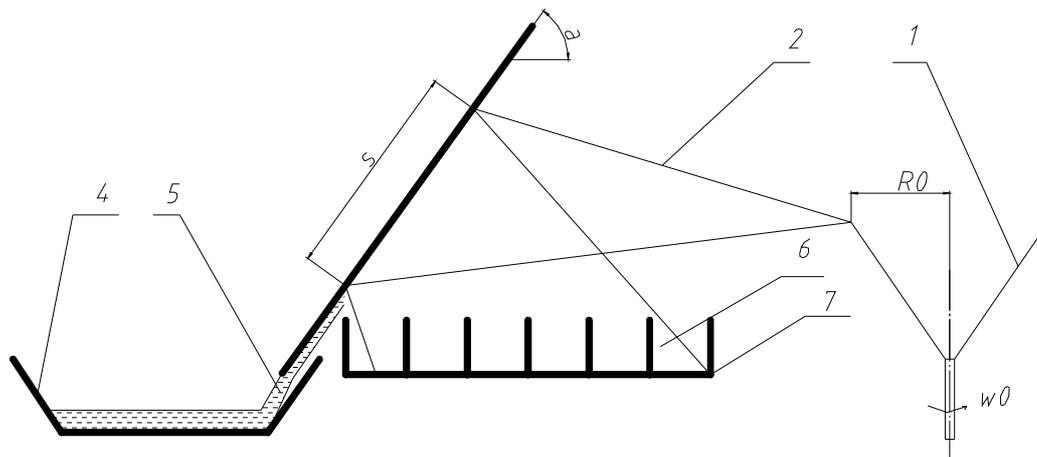


Рисунок 1. Расчетная схема

Конический распылитель 1 подает поток 2 на наклонный отбойник 3. После удара суспензии происходит ее разделение. Осветленная фаза 5, состоящая из жидкой фазы с увлекаемыми ею твердыми частицами, которые не смогли преодолеть поверхностного натяжения жидкого слоя и вырваться из ее потока. Сгущенная фаза 6, состоящая из отраженного потока наиболее крупных твердых частиц и капель жидкой фазы.

Наличие случайных факторов в процессе описанного ударного взаимодействия требуют вероятностного подхода к решению задачи.

Фазовое пространство для системы частиц потока суспензии определяется совокупностью одной компоненты скорости центра масс частицы и ее диаметра [1]. Распределение числа частиц осветленной фракции dN в элементе фазового объема экспоненциально зависит от стохастической энергии частицы E [2].

$$dN = A e^{-\frac{E}{E_0}} d\Gamma \quad (1)$$

$$E = \frac{mV^2}{2} + pSD^2 + b \frac{V^2}{D}, \quad (2)$$

$$a = \frac{p}{12} r_m, b = \frac{12R m_{жс} l}{r_m w_0 R_0} K, g = ps \quad (3),$$

где ρ_T — плотность твердых частиц, $\mu_{ж}$ — вязкость жидкости, ω_0 — угловая скорость распылителя, R — расстояние от оси вращения до отбойника, k — коэффициент пропорциональности.

Параметр A в выражении (1) определяется из условия нормировки

$$dN = \int_{\Gamma} dN \quad (4)$$

тогда при $d\Gamma' = dV$

$$\int_{\Gamma'} dN = A \int_0^{\infty} \exp(-E/E_0) dv = \frac{1}{2} A \sqrt{\frac{pE_0}{a}} \sqrt{\frac{D}{D^4 + b/a}} \exp\left(-\frac{g}{E_0} D^2\right) \quad (5)$$

Вид дифференциальной функции распределения твердых частиц осветленной фракции по диаметрам следует из выражения(1)

$$\frac{1}{N} \frac{dN}{dD} = \frac{1}{N} \int_{\Gamma'} dN \quad (6)$$

с учетом (6)

$$\frac{1}{N} \frac{dN}{dD} = \frac{1}{2} \frac{A}{N} \sqrt{\frac{pE_0}{a}} \sqrt{\frac{D}{D^4 + b/a}} \exp\left(-\frac{g}{E_0} D^2\right) \quad (7)$$

отношения N/A определяются с помощью выражений (1),(3),(5)

$$\frac{N}{A} = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{pE_0}{a}} \int_0^{\infty} \sqrt{\frac{D}{D^4 + b/a}} \exp\left(-\frac{g}{E_0} D^2\right) dD \quad (8)$$

Число твердых частиц N находим из экспериментальных данных [4]

$$N = \sum_{i=1}^n N_i = \sum_{i=1}^n \frac{V_i}{\bar{V}_i} = \frac{6 r_p}{p} \sum_{i=1}^n \frac{M_i}{(\bar{D}_i)^3} \quad (9)$$

где

$$\bar{D}_i = (D_i^{\max} - D_i^{\min}) / 2 \quad (10)$$

n — число фракций, N_i и V_i — число твердых частиц и их объем в i -й фракции, \bar{V}_i — объем частицы со средним диаметром \bar{D}_i в i -й фракции, M_i — экспериментальная масса частиц в i -й фракции.

Параметр E_0 , определяется из уравнения энергетического баланса.

$$E_0 = E_1 - E_2 \quad (11)$$

где E_0 — энергия налетающих твердых частиц, E_1 и E_2 — энергии твердых частиц осветленной и сгущенной фазы.

$$E_0 = m_0 u_0^2 / 2 \quad (12)$$

$$E_2 = \sum_{j=1}^n \frac{m_{2j} u_{2j}^2}{2} \quad (13)$$

$$E_1 = \int_I \left\{ \left(\frac{D^4 + b/a}{D} \right) (v + u_1)^2 + g D^2 \right\} dN + m_{1жс} u_1^2 / 2 \quad (14)$$

где $u_1 = u_0 \cos(\alpha)$, $u_0 = w_0 R$ u_0 — скорость частиц налетающего факела суспензии, u_1 — скорость осветленной фазы, u_{2i} — скорость частиц отраженного потока i -й фракции, попадающих в j ячейку ловушки, m_0 и m_2 — массы потоков налетающей и сгущенной суспензии, $m_{ж1}$ — масса жидкости осветленной фазы, n — число ячеек ловушки.

Скорость частиц i -й фракции сгущенной фазы u_{i2} может быть определена по экспериментальному значению коэффициента восстановления K_i при ударе [4].

Вид функции распределения твердых частиц в осветленной фазе позволяет определить критическое значение диаметра частиц $D_{кр}$, соответствующее максимальному значению для функции распределения(8) и минимальному значению для функции распределения частиц в сгущенной фазе.

$$D_{cr} = \sqrt{P_1 + P_2 - E_0 / (4g)}, \quad (16)$$

$$P_1 = \sqrt[3]{\sqrt{Q} - q / 2}, P_2 = \sqrt[3]{-\sqrt{Q} - q / 2},$$

$$Q = \left(\frac{p}{3}\right)^3 + \left(\frac{q}{2}\right)^2, p = \frac{b}{a} - \frac{1}{3} \left(\frac{3E_0}{4g}\right)^2,$$

$$q = \frac{E_0}{2g} \left[\frac{1}{4} \frac{E_0^2}{4n^2} - \frac{b}{a} \right]$$

Коэффициент K определяется из условия равенства экспериментального значения $f_0(D)$ дифференциального распределения частиц в потоке суспензии до удара при $D = D_{кр}$

$$f_0(D_{кр}) = A_1 \sqrt{\frac{D_{кр}}{D_{кр}^4 + \frac{b}{a}}} \exp\left(-\frac{g}{E_0} D_{кр}^2\right) \quad (17)$$

$$\text{где } f_0(D_{кр}) = \frac{1}{\sum_{i=1}^n N_0^i} \left(\frac{N_0^{k+1} - N_0^k}{D_{k+1} - D_{кр}} \right)$$

$$N_0^i = \frac{6 r_m M_0^i}{p D_{кр}^3}, N_0^k = \frac{6 r_m M_0^k}{p \bar{D}_k^3} \quad (18)$$

$$A_1 = \frac{1}{\int_0^{\infty} \sqrt{\frac{D}{D^4 + b/a}} \exp\left(-\frac{g}{E_0} D^2\right) dD} \quad (19)$$

где N_0^i и M_0^i — числа частиц суспензии и их экспериментальная масса, N_0^k и M_0^k — число частиц суспензии и их экспериментальная масса k -й фракции, соответствующей критическому значению диаметра $D_{кр}$.

Предложенная модель осветленной фазы суспензии получила экспериментальное подтверждение, и может быть использована для описания движения частиц сгущенной фазы после ударного взаимодействия суспензии.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теоретическая физика: Учебное пособие в 10 т. Т. VI. Гидродинамика. — М.: Наука, 1988.
2. Зайцев А.И., Бытев Д.О. Ударные процессы в дисперсно-пленочных системах. — М.: Химия, 1994. 176с.
3. Дьяконов В. Марле 6: учебный курс. СПб.: Питер, 2001.
4. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теоретическая физика: Учебное пособие в 10 т. Т. I. Механика. — М.: Наука, 1988.

ОСОБЕННОСТИ ЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО СПЕКТРА ПОЛЯРНЫХ ГРАНЕЙ АРСЕНИДА ГАЛЛИЯ

Наконечников А.В., Блиев А.П.

Северо-Осетинский государственный университет им. К.Л. Хетагурова

В настоящее время существуют противоречивые данные по энергетическому спектру полярных граней GaAs. Видимо это связано с недостатками метода ионной бомбардировки, которыми получена атомарно-чистая поверхность. Поэтому для исследования энергетического спектра GaAs, атомарно — чистая поверхность полярных граней в нашем случае была получена сколом в сверхвысоком вакууме, причем замечено, что наилучшее качество исследуемой поверхности получается, когда скалывающие усилия прилагаются в направлении $\langle 211 \rangle$. Методом электронного пучка Андерсона была измерена работа выхода на образцах с дырочной проводимостью. Для грани (111)В она составляла 4,77 эВ, А для грани (111)А — 4,42 эВ. Аналогичные измерения для кристаллов с электронной проводимостью показали, что: для грани (111)В $\phi=4.62$ эВ, а для (111)А $\phi=4.3$ эВ. Таким образом, для образцов обоих типов проводимости разность потенциалов между гранями В и А составляет $0,35 \pm 0,03$ эВ. Различие в работе выхода электрона для граней А и В, очевидно связано с различием атомной и электронной структуры для этих граней. В частности, это может обуславливаться различным характером поверхностных состояний на гранях А и В арсенида галлия. Различие в работе выхода для граней (111)А и (111)В может быть объяснено и различием в сродстве к электрону для этих граней, которое может быть вызвано разностью электроотрицательностей атомов галлия и мышьяка.

По Полингу электроотрицательность для галлия и мышьяка соответственно равна 1,6 и 2,0, а ионность связи составляет 4%.

Можно предположить, что за счёт разности электроотрицательностей атомов галлия и мышьяка на поверхности полярных граней возникает двойной электрический слой со скачком потенциала. Знак скачка потенциала таков, что отрицательно заряженная обкладка двойного слоя находится у атома с большей электроотрицательностью (мышьяка), а положительно заряженная — у атома с меньшей электроотрицательностью (галлия). Этот скачок должен повышать на грани В и понижать на грани А сродство к электрону, то есть соответственно изменять работу выхода электрона.

Величина дипольного момента двойного слоя может быть рассчитана по формуле:

$$m = q \cdot l,$$

где q -эффективный заряд, l -дипольное расстояние между центрами зарядов.

Эффективный заряд одной ионной связи для GaAs составляет $0,2e$, l -рассчитывается из элементарной объёмной ячейки и оказывается равным

$$l = \frac{a}{4\sqrt{3}}, \text{ где } a=5,654 \text{ \AA-постоянная решётки для}$$

GaAs. Расчёт дипольного момента с учётом q и l , а также 4% ионности связи для GaAs даёт величину 0,2 Дебая. Изменение работы выхода электрона, вызываемое этим дипольным моментом можно оценить по формуле:

$$\Delta j = \frac{eSm}{e_0}$$

где Δj - изменение работы выхода, вызываемое дипольным моментом; e -заряд электрона; $S=8,85 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$ -поверхностная плотность атомов; m - дипольный момент; e_0 -диэлектрическая постоянная.

Расчёт показывает, что $\Delta j = \pm 0,67 \text{ эВ}$. Таким образом, если бы атомы на поверхности занимали положения, эквивалентные объёмным, то разница в работе выхода между гранями А и В, вызываемое дипольным моментом возникающим из-за разности электроотрицательностей атомов галлия и мышьяка составит 1,34эВ. Однако атомы поверхностного слоя претерпевают смещение в направлении перпендикулярном поверхности. Поверхностный атом будет проявлять тенденцию к sp^2 -гибридизации. Следовательно, на поверхности А атомы галлия немного опустятся, занимая промежуточное положение между sp^3 и sp^2 -конфигурациями связей.

На грани А структура «уплотняется» по сравнению с объёмом, а это должно приводить к уменьшению дипольного момента (так как уменьшается l) и, следовательно, вызываемое им уменьшение работы выхода будет меньше, чем 0,67эВ.

Экспериментально установлено, что «уплотнение» на грани А составляет 16%, а на грани В «разрыхление» составляет 3%, причем смещение атомов на грани В в 1,5-2,5 раза больше, чем на грани А. То-