6. Гуфан Ю.М. Структурные фазовые переходы. – М.: Наука, 1982. – 304 с.
7. Ковалев О.В. Неприводимые представления пространственных групп. – Киев: Изд-во АН УССР, 1961 – 155 с.

СТРУКТУРНЫЙ МЕХАНИЗМ ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА Fd3m → $P2_13$ В ШПИНЕЛИ $LiZn_{0,5}Mn_{1,5}O_4$

[1]Таланов В.М., [2]Широков В.Б.

[1]Южно-Российский государственный технический университет;
[2]Южный научный центр Российской академии наук, Новочеркасск, e-mail: valtalanov@mail.ru

В результате фазовых превращений происходит расслоение правильных систем точек (ПСТ), которые занимают атомы лития, цинка, марганца и кислорода в исходной фазе. Из всех возможных структурных механизмов образования низкосимметричной $P2_13$-модификации, связанных с различными критическими представлениями группы Fd3m, механизм образования исследуемой низкосимметричной фазы по представлению $k_{10}(\tau_3) + k_{11}(\tau_4)$ оказывается самым сложным и включает:

– бинарные упорядочения катионов типа 1:1 в тетраэдрических узлах 8(a) и типа 1:3 в октаэдрических позициях 16(d) шпинели;

– четверное упорядочение анионов типа 1:1:3:3 в структуре исходной фазы;

– смещения всех типов атомов.

Отметим также, что структурный механизм образования исследуемой фазы значительно сложнее, чем предполагалось ранее [1]: он не сводится только к упорядочению лития, цинка и марганца.

С помощью найденных скалярных и векторных базисных функций критического приводимого представления построена модель структуры низкосимметричной фазы (рис. 1–2).

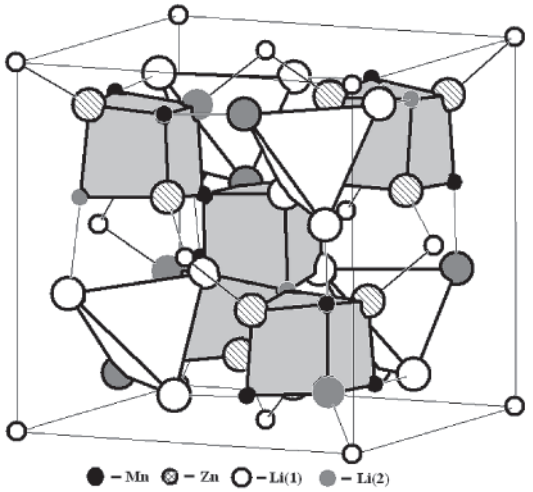

Рис. 1. Тетраэдры и гексаэдры в структуре упорядоченной фазы

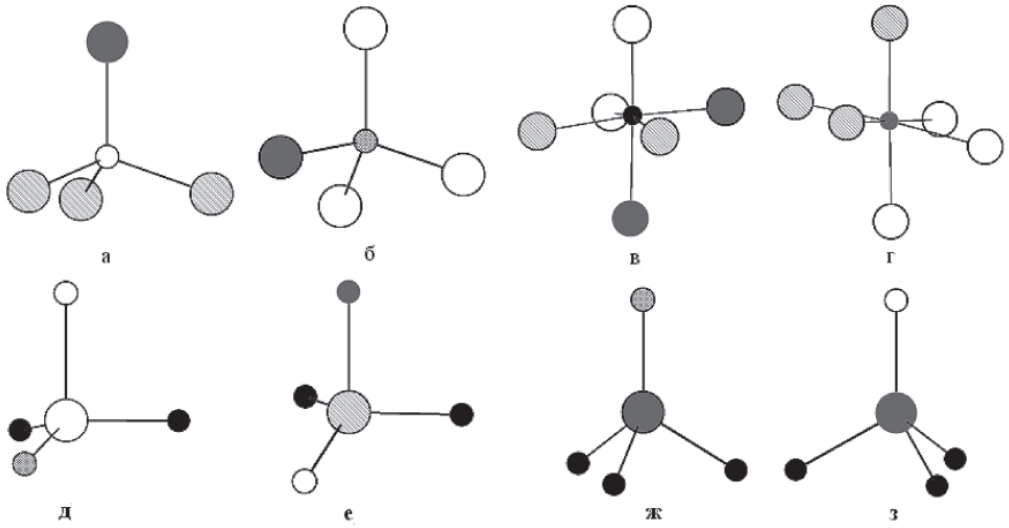

Рис. 2. Ближайшее окружение атомов в структуре $P2_13$- фазы: а – окружение Li(1); б – окружение Zn; в – окружение Mn; г – окружение Li(2); д – окружение O(1); е – окружение O(2); ж – окружение O(3); з – окружение O(4)

В низкосимметричной $P2_13$-фазе должны произойти все смещения атомов, которые совместимы с ее симметрией, задаваемой только критическими смещениями. Вблизи точки фазового перехода второго рода некритические смещения малы по сравнению с критическими. Однако по мере удаления от точки фазового перехода некритические и критические смещения могут сравняться по порядку величины и должны учитываться при расшифровке кристаллической структуры. Более того, в тех случаях, когда критическими являются смещения легких атомов, трудно определяемые рентгеновскими методами, о них можно судить по набору некритических смещений атомов, обладающих большей рассеивающей способностью.

Сравнительным анализом расчетных и экспериментальных координат атомов для упорядоченной кубической фазы литий-цинк марганцевой шпинели (медленно охлажденной от 700 °C до комнатной [1]) определены интегральные (критические и некритические) величины смещений ионов из равновесных положений в неупорядоченной кубической ячейке шпинели. Величины смещений оказались равными для ионов Li(1) ($a \approx -0{,}008$ Å), для ионов Zn ($b \approx -0{,}029$ Å), для ионов Li(2) ($c \approx -0{,}016$ Å), Mn ($d \approx -0{,}053$ Å, $e \approx 0{,}068$ Å, $f \approx -0{,}573$ Å) и для ионов кислорода O(1) ($k \approx -0{,}220$ Å, $l \approx 0{,}056$ Å, $m \approx -0{,}152$ Å), O(2) ($n \approx -0{,}103$ Å, $p \approx -0{,}103$ Å, $r \approx 0{,}194$ Å), O(3) ($g \approx -0{,}061$ Å), O(4) ($h \approx -0{,}116$ Å). Из-за недостатка экспериментальных данных выделить некритические смещения не возможно. Значительные по величине смещения кислорода и марганца приводят к значительной деформации гексаэдров в структуре неупорядоченной шпинели.

В $P2_13$-фазе «бывшие» тетраэдрические катионы лития и цинка находятся в моновариантной позиции 4(a) с локальной симметрией $3(C_3)$. Их ближайшее окружение различно: вокруг Li(1) расположены три кислорода O(2) и один O(4) (рис. 2, а), а вокруг Zn – три кислорода O(1) и один O(3) (рис. 2, б). Ось третьего порядка проходит соответственно вдоль связей Li(1)–O(4) и Zn–O(3). Марганец находится в трехвариантной позиции 12(в) в центре искаженного октаэдра, его локальная симметрия $1(C_1)$. Вокруг атома Mn расположены два атома кислорода O(l), два атома кислорода O(2), один атом кислород O(3) и один атом кислород O(4) (рис. 2, в). Катионы Li(2) находятся в центре искаженного октаэдра в моновариантной позиции 4(a) с локальной симметрией $3(C_3)$. Ближайшим окружением Li(2) являются три атома кислорода O(1) и три атома кислорода O(2) (рис. 2, г). Анионы кислорода в упорядоченной фазе разбились на две группы, в каждой из которых имеется два разных типа ближайшего окружения. Атомы кислорода O(1) и O(2) занимают тривариантные двенадцатикратные позиции 12(в) с локальной симметрией $1(C_1)$, а атомы кислорода O(3) и O(4) занимают моновариантные четырехкратные позиции 4(a) с локальной симметрией $3(C_3)$. Атом кислорода O(1) окружен двумя атомами марганца, одним атомом цинка и одним атомом Li(1), атом кислорода O(2) окружен двумя атомами марганца, одним атомом Li(2) и одним атомом Li(1), атом кислорода O(3) окружен тремя атомами марганца и одним атомом цинка, атом кислорода O(4) окружен тремя атомами марганца и одним атомом Li(1). Ближайшее окружение каждого из четырех типов атомов кислорода показано на рис. 2, д-з).

Таким образом, расчетная структурная формула $LiZn_{0,5}Mn_{1,5}O_4$ в $P2_13$-фазе имеет вид: $(Li(1)^{4(a)}{}_{0,5}Zn^{4(a)}{}_{0,5})[Li^{4(a)}{}_{0,5}Mn^{12(b)}{}_{1,5}]O^{12(b)}O^{12(b)}O^{4(a)}O^{4(a)}$ и полностью согласуется с нейтронографическими и рентгеноструктурными экспериментальными данными [1].

Список литературы

1. Lee Y.J., Park S.H., Eng C., Parise J.B., Grey C.P. Cation Ordering and Electrochemical Properties of the Cathode Materials $LiZn_xMn_{2-x}O_4$, $0 < x < 0{,}5$: A ^{6}Li Magic-Angle Spinning NMR Spectroscopy and Diffraction Study // Chem. Mater. – 2002. – Vol. 14. – P. 194–205.

Химические науки

СЕРУСОДЕРЖАЩАЯ ПРИСАДКА НА ОСНОВЕ ФРАКЦИИ α-ОЛЕФИНОВ C_{12}-C_{14}

Павлова В.А., Кроман Д.А., Леденёв С.М., Попов Ю.В.

Волгоградский государственный технический университет, Волгоград, e-mail: Malish_di@mail.ru.

Экономические условия рынка России сегодня обуславливают заинтересованность отечественных производителей масел в применении собственных конкурентоспособных композиций присадок. Однако на данный момент при компаундировании товарных масел в основном применяют пакеты импортных присадок, имеющих высокую стоимость и коэффициент вовлечения, а использование имеющихся отечественных присадок к трансмиссионным маслам практически сведено к минимуму.

Из числа соединений, проявляющих противозадирные свойства, наиболее перспективными являются органические соединения с высоким содержанием химически связанной серы, при этом их противозадирная эффективность возрастает в ряду: моносульфиды и сульфоны; сульфоокиси; дисульфиды и полисульфиды. Одним из наиболее простых и технологичных способов получения полисульфидов является процесс сульфидирования непредельных углеводородов элементарной серой.

Синтез присадки осуществлялся сульфидированием фракции α-олефинов C_{12}–C_{14}, производства «Нижнекамскнефтехим» элементарной гранулированной серой производства ООО «ЛУКОЙЛ-Волгограднефтепереработка». Данная фракция является побочным крупнотоннажным продуктом при тетрамеризации ацетилена, и в настоящее время не находит квалифицированного применения.

Взаимодействие фракции альфа-олефинов с серой изучали при температуре 130–200 °C, в течение 1–6 часов при различном соотношении реагентов в присутствии до 5 % (масс.) катализатора. Применение гомогенных катализаторов позволило понизить время достижения в продуктах реакции максимально возможной