

Установлено, что усиление поглощения и флуоресценции красителя при низких концентрациях НЧ серебра (до $0,89 \cdot 10^{-12}$ моль/л) связано с тем, что молекулы красителя находятся в ближнем поле металлических НЧ, в которых возбуждены плазмоны.

В случае присутствия наночастиц золота в растворе не приводит к изменению оптической плотности в спектре поглощения красителя. Интенсивность флуоресценции в максимуме при изменении концентрации золота в растворе от $7,4 \cdot 10^{-14}$ моль/л до $3,72 \cdot 10^{-12}$ моль/л уменьшилась в 1,3 раза. Абсолютные значения квантового выхода красителя в присутствии наночастиц серебра не меняется а присутствии наночастиц золота уменьшается. Время жизни флуоресценции красителя в растворе в присутствии НЧ серебра не меняется, а золота сократились на 1,3 раза.

Список использованной литературы

1. Aussenegg F.R., Leitner A., Lippitsch M.E, Reinisch H., Riegler M. Novel aspects of fluorescence lifetime for molecules positioned close to metal surfaces // Surf. Sci. – 1987. – Vol. 189/190, № 139 – P. 935–945.
2. Prasad P. Nanophotonics. – New Jersey. – Hoboken, 2004. – 415 p.
3. J.I. Garoff S., Weitz D.A., Gersten Electrodynamics at rough metal surfaces: photochemistry and luminescence of adsorbates near metal – island films // J. Chem. Phys. – 1984. – Vol. 81, № 11. – P. 5189–5200.
4. Leverette C.L., Jacobs S.A., Shanmukh S., Chaney S.B., Dluhy R.A., Zhao Y.P. Aligned silver nanorod arrays as substrates for surface-enhanced infrared absorption spectroscopy // Appl. Spect. – 2006. – Vol. 60. – P. 906–913.
5. Донченко В.А., Землянов Ал.А., Панамарев Н.С., Харенков В.А. Оптические характеристики нанодисперсных активных сред. Томск: Изд-во НТЛ. 2012. – 128 с.
6. Shalaev V. M. Nonlinear optics of random media. – Berlin: Springer-Verlag, 2000. – 159 p.
7. Shubin V.A. Surface-plasmon enhanced radiation effects in confined photonic systems // J. of Lightwave Technology. – 1999. – Vol. 17, № 11. – P. 2183–2189.
8. Santhi A., Umadevi M., Ramakrishnan V., Radhakrishnan P., Nampoori V.P. Effect of silver nano particles on the fluorescence quantum yield of Rhodamine 6G determined using dual beam thermal lens method Spectrochim // Acta A: Mol. Biomol. Spectrosc. – 2004. – Vol. 60. – P. 1077–1081.
9. Муха Ю.П., Еременко А.М., Смирнова Н.П., Валах М.Я., Джаган В.И. Усиление поглощения и флуоресценции молекул родамина 6Ж вблизи наночастиц золота в матрице SiO₂ // Химия, физика и технология поверхности. – 2011. – Т. 2., № 3. – С. 284–288.
10. Hua X.M., Gersten J.I., Nitzan A. Theory of energy transfer between molecules near solid state particles // J. Chem Phys. – 1985. – Vol. 83, №7. – P. 3650–3659.
11. Ganeev R.A., Baba M., Rysanyanski A.I., Suzuki M., Kuroda H. Laser ablation of gallium arsenide in different solutions // Opt. Spectrosc. – 2005. – Vol. 99. – P. 1006–1011.
12. Wang P., Zhao X., Li B. Plasmon-enhanced yellow light emission in hybrid nanostructures formed by fluorescent molecules and polymer // Nano Energy. – 2011. – Vol. 1. – P. 152–158.
13. Santhi A., Umadevi M., Ramakrishnan V., Radhakrishnan P., Nampoori V.P. Effect of silver nano particles on the fluorescence quantum yield of Rhodamine 6G determined using dual beam thermal lens method Spectrochim // Acta A: Mol. Biomol. Spectrosc. – 2004. – Vol. 60. – P. 1077–1081
14. Климов В.В. Наноплазмоника. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2009. – 480 с
15. Anger P., Bharadwaj P., Novotny L. Enhancement and quenching of single-molecule fluorescence // Phys. Rev. Lett. – 2006. – Vol. 96. – P. 113002–113005

Кошкекова Н.К., Ибраева Ж.М., академик Е.А. Бөкетов атындағы Қарағанды мемлекеттік университеті, химия факультеті, МХо-52 тобы, магистранттар
(*Ғылыми жетекшісі – х.ғ.д., профессор Рустембеков К.Т.*)

ТЕЛЛУРДЫҢ ЖАҢА ҚОС ТЕЛЛУРИТТЕРІН СИНТЕЗДЕУ ЖӘНЕ ФИЗИКА-ХИМИЯЛЫҚ ҚАСИЕТТЕРІН ЗЕРТТЕУ

Заманауи техника саласында сирек және шашыранқы элементтер басты рөлді алуда, сондықтан олардың ерекше физика-химиялық қасиеттерге ие әртүрлі қосылыстарын алу және қасиеттерін зерттеуге зор көңіл бөлінуде [1]. Қазіргі заманғы радиоэлектроника мен микроэлектронды салада қолданылатын сирек элементтердің арасындағы маңызды орынды теллур алады [2]. Осыған байланысты теллур қосылыстарын синтездеудің, физика-химиялық қасиеттерін зерттеудің теориялық және қолданбалы мәні зор. Оларды алу тәсілі мен қолдану аясы химиялық технология үшін жаңа материалдарды алуға мүмкіндік береді. Сондықтан бағалы қасиеттерге ие (өте жоғары өткізгіштік, жартылай өткізгіштік, сегнетоэлектрлік, магниттік) теллурдың күрделі оксидті қосылыстарын зерттеу үлкен қызығушылық тудырып отыр. Аталған қасиеттерге ие фазаларды алу үшін синтездің әдістерін

анықтап, жаңа қосылыстардың рентгенографиялық, термодинамикалық және электрофизикалық қасиеттерін зерттеу қажет.

Осыған орай, ғылыми жұмыстың мақсаты – $M^{II}CO_3 - CeO_2 - TeO_2$ ($M^{II} - Mg, Ca, Sr$) жүйесінде пайда болатын, теллурдың жаңа күрделі оксоқосылыстарын синтездеу және олардың рентгенографиялық, термодинамикалық, электрофизикалық қасиеттерін зерттеу.

Бейорганикалық және техникалық химия кафедрасындағы осы бағытта жүргізілген зерттеулерді негізге ала отырып, алғаш рет $MgCe(TeO_3)_3$, $SrCe(TeO_3)_3$, $CaCe(TeO_3)_3$ теллуриртері қатты фазалық әдіспен синтезделді. Синтездеу әдістемесі, температура, уақыт мөлшерлері тәжірибе нәтижесінде анықталды.

Синтезделіп алынған құрамдары біртекті қосылыстардың түзілуі ДРОН 2,0 қондырғысында CuK_{α} – сәулеленуі арқылы Ni-филтрмен филтрленген ($U = 30$ кВ, $I = 10$ мА, импульстерді есептегіш шкаласы 1000 имп/с, есептегіштің айналу жылдамдығы 2 град/мин., уақыт тұрақтылығы $\tau = 5$ сек., бұрыш аралығы 2θ 10° -тан 90° -қа дейін) рентгенфазалық анализ әдісімен зерттелінді. Дифракциялық максимумдардың қарқындылығы жүз балды шкаламен гомология әдісімен бағаланды [3].

1-кестеде синтезделген қосылыстардың РФА индицирлеу нәтижелері келтірілген.

1-кесте – Церий қос теллуриртерінің рентгенграммаларын индицирлеу нәтижелері

I/I_0	$d, \text{Å}$	$10^4/d^2$ _{тәжір.}	hkl	$10^4/d^2$ _{есеп}
1	2	3	4	5
<i>MgCe(TeO₃)₃</i>				
39	4,4509	505	111	511
42	4,3992	517	111	511
100	3,1179	1029	112	1023
27	2,7029	1369	022	1364
64	1,9114	2737	004	2728
51,5	1,6308	3760	233	3750
15	1,5605	4106	224	4091
15	1,3523	5468	044	5455
33	1,2424	6478	116	6478
<i>SrCe(TeO₃)₃</i>				
6	3,4512	840	213	844
31	3,2573	943	006	937
14	3,1510	1007	221	1002
25	3,1229	1025	214	1027
100	3,0212	1096	300	1098
6	2,9090	1182	116	1181
10	2,8254	1253	311	1246
2	2,5153	1581	320	1586
2	2,4292	1695	322	1690
9	1,9980	2505	317	2496
13	1,9142	2729	415	2725
11	1,8128	3034	500	3050
6	1,6845	3524	520	3538
12	1,6329	3750	540	3750
12	1,5107	4382	600	4392
2	1,4915	4495	602	4496
2	1,4407	4818	527	4814
4	1,3534	5459	616	5452
4	1,2953	5960	700	5978
<i>CaCe(TeO₃)₃</i>				
8	3,2943	921	204	920,6
23	3,2482	948	006	948
14	3,1262	1023	214	1045
100	2,9783	1127	300	1127
3	2,8876	1199	116	1198

1-кестенің жалғасы

1	2	3	4	5
4	2,8116	1265	311	1275
3	2,7029	1369	303	1361
1	2,5259	1567	216	1572
1	2,4004	1736	322	1729
7	1,9886	2529	317	2539
2	1,9491	2632	0.0.10	2633
2	1,7886	3126	500	3122
3	1,7504	3264	2.1.10	3257
4	1,6973	3471	513	3484
7	1,6323	3753	3.1.10	3757
4	1,6262	3781	0.0.12	3792
2	1,5629	4094	442	4101
11	1,4915	4495	600	4496
3	1,2420	6483	713	6481

Индицирлеу нәтижелерінен $MgCe(TeO_3)_3$ кубтық сингонияда кристалданса, ал $SrCe(TeO_3)_3$, $CaCe(TeO_3)_3$ қосылыстары тетрагональді сингонияда кристалданатыны және қосылыстардың 2-кестеде келтірілген элементарлы тор параметрлері анықталды.

2-кесте – Синтезделген теллуриттердің сингония түрлері мен элементарлы торларының параметрлері

Қосылыс	Сингония түрі	Тор параметрлері, Å		$V^o, \text{Å}^3$	$V^o_{\text{эл.тор}}, \text{Å}^3$	Z	Тығыздығы, г/см ³	
		a	c				$\rho_{\text{рентг.}}$	$\rho_{\text{пикн.}}$
$SrCe(TeO_3)_3$	тетрагон.	9,05	19,60	1606,71	200,84	8	6,24	6,21±0,05
$CaCe(TeO_3)_3$	тетрагон.	8,95	19,49	1561,20	195,15	8	6,01	6,01±0,00

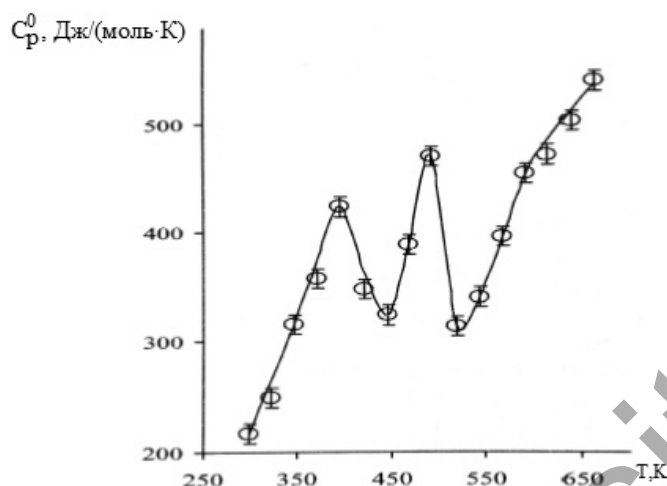
1-кесте мәліметтерінен көрініп тұрғандай, $10^4/d^2$ тәжірибелік және есептеу мәндерінің, рентгендік және пикнометрлік тығыздық шамаларының (2-кесте) сәйкестігі индицирлеу нәтижелерінің дұрыстығына дәлел бола алады.

298,15 – 673 К температура аралығында стронций-церий теллуритінің изобаралық жылу сыйымдылығы динамикалық калориметрия әдісімен ИТ-С-400 сериялық қондырғыда зерттелді (3-кесте). Жылу сыйымдылық шамаларының ауытқулары барлық температурада қондырғы дәлдігінен ($\pm 10\%$) аспайды [4].

3-кесте – $SrCe(TeO_3)_3$ жылу сыйымдылығының тәжірибелік мәндері

T, К	$C_p \pm \bar{\delta},$ Дж/(г·К)	$C_p^0 \pm \Delta,$ Дж/(моль·К)	T, К	$C_p \pm \bar{\delta},$ Дж/(г·К)	$C_p^0 \pm \Delta,$ Дж/(моль·К)
298,15	0,2869±0,0102	216±10	498	0,6232±0,0186	470±8
323	0,3517±0,0073	249±9	523	0,4160±0,0136	314±9
348	0,4185±0,0103	316±7	548	0,4513±0,0142	341±9
373	0,4742±0,0119	358±7	573	0,5247±0,0183	396±10
398	0,5067±0,0178	424±9	598	0,6012±0,0180	454±8
423	0,4609±0,0131	348±8	623	0,6241±0,0135	471±6
448	0,4294±0,0127	324±9	648	0,6647±0,0199	502±8
473	0,5156±0,0177	389±10	673	0,7139±0,0213	539±8

3-кесте және 1-сурет нәтижелері бойынша, 298,15-673 К температура аралығында зерттелген $SrCe(TeO_3)_3$ теллуритінің $C_p^0 \sim f(T)$ тәуелділік қисығында 398 және 498 К температураларында II-текті фазалық ауысуға жататын аномальды ауытқулар [5,6] байқалады.



1-сурет – $SrCe(TeO_3)_3$ теллуриті жылу сыйымдылығының температуралық тәуелділігі

II-текті фазалық ауысулардың болуына байланысты синтезделген қосылыстың $C_p^0 \sim f(T)$ теңдеулерімен сипатталатын температуралық тәуелділігінің коэффициенттері анықталды (4-кесте).

4-кесте – 298,15-673 К аралығында $(TeO_3)_3$ жылу сыйымдылығының температуралық тәуелділік теңдеулері

Қосылыс	$C_p^0 = a + bT + cT^{-2}$, теңдеуінің коэффициенттері, Дж/(моль·К)			ΔT , К
	a	$b \times 10^3$	$c \times 10^{-5}$	
$SrCe(TeO_3)_3$	-402,0±33,9	2075,3±174,7	-	298-398
	1219,7±102,7	-1999,3±168,3	-	398-448
	-986,2±83,0	2924,7±246,3	-	448-498
	3584,0±301,8	-6252,4±526,5	-	498-523
	1287,4±108,4	-450,4±37,9	-2018,5±170,0	523-673

Синтезделген қосылыстың жылу сыйымдылығының температуралық тәуелділік теңдеуіндегі коэффициенттер мәндері мен белгілі қатынастарды ескере отырып $C_p^0(T)$, $S^0(T)$, $H^0(T)$ – $H^0(298,15)$ және $\Phi^{xx}(T)$ термодинамикалық функциялары есептелді (5-кесте). Барлық температуралық аралықта термодинамикалық функциялардың температуралық тәуелділік мәндері үшін орташа қателіктер белгіленді, сонымен қатар $S^0(T)$ функциясының мәні үшін энтропияны анықтаудың дәлділігі ескерілді ($\pm 3\%$) [7].

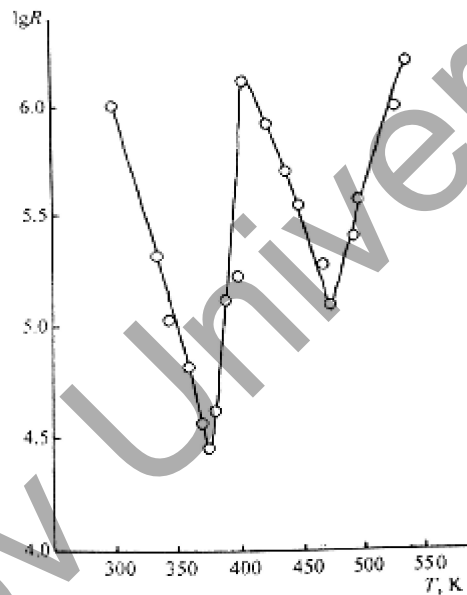
5-кесте – 298,15-673 К аралығында $SrCe(TeO_3)_3$ теллуритінің термодинамикалық қасиеттері

T, К	$C_p^0(T) \pm \Delta$, моль·К	$S^0(T) \pm \Delta$, Дж/(моль·К)	$H^0(T) - H^0(298,15) \pm \Delta$, Дж/моль	$\Phi^{xx}(T) \pm \Delta$, Дж/(моль·К)
298,15	216±18	362±11	-	-
300	221±19	364±42	437±37	362±41
325	272±23	383±44	6600±556	362±41
350	324±27	405±46	14061±1184	363±41
375	376±32	430±49	22818±1921	365±42
400	428±36	455±52	32872±2768	369±42
425	370±31	479±55	42747±3599	373±43
450	320±27	499±57	51372±4325	379±43
475	403±34	519±59	60532±5097	385±44
500	458±40	541±62	71520±6022	391±45
525	301±25	560±64	81009±6821	398±46
550	372±31	534±61	89666±7550	406±46
575	418±35	551±63	99562±8383	370±42
600	457±38	570±65	110506±9305	378±43

625	489±41	589±67	122338±10301	386±44
650	517±44	609±70	134924±11361	393±45
675	540±46	629±72	148149±12474	401±46

Әдетте, керамикалық сегнетоэлектриктерде электрофизикалық қасиеттердің температуралық тәуелділігі байқалады [8,9]. Осы мақсатпен $SrCe(TeO_3)_3$ теллуритінің 300-600 К аралығындағы электрлік кедергісінің (R) температуралық тәуелділігі зерттелді. Бұл мәліметтерді талдау синтезделген қосылыстың айтарлықтай жоғары кедергісі (R) болатынын көрсетті.

$SrCe(TeO_3)_3$ электрлік кедергісі 300-375 К аралығында азаяды да, 380-405 К монотонды өсуі байқалады. Сосын 405-475 К аралығында күрт секіріс байқалып, электрлік кедергісі 475 К-де минимумға жетеді және 475-540 К аралығында кері өзгеріс болады, яғни кедергісі ұлғаяды (2-сурет). Кедергінің температуралық коэффициенттері $\alpha_{T_1} 1,49, \alpha_{T_2} 0,18 \text{ K}^{-1}$, сәйкесінше тыйым салу зонасының ені 0,81 эВ және 1,32 эВ.



2-сурет – $SrCe(TeO_3)_3$ теллуриті электрлік кедергісінің температуралық тәуелділігі

Синтезделген қосылыстың электрлік кедергісінің температуралық тәуелділік қисығындағы байқалатын аномальды секіріс II-текті фазалық ауысудың болуын білдіреді. Жаңа теллуриттің 300-375 К және 405-475 К температура аралықтарында электр кедергісінің кемуі, оның жартылай өткізгіштік қасиет көрсететінін дәлелдейді.

Жоғарыда келтірілген мәліметтерді қорытындылай келе, алғаш рет қатты фазалық әдіспен церийдің жаңа қос теллуриттері синтезделді. РФА әдісімен олардың сингония түрлері және элементар ұяшығының параметрлері анықталды. Сонымен қатар, 298,15-673 К температура аралығында $SrCe(TeO_3)_3$ қос теллуритінің изобаралық жылу сыйымдылығы, термодинамикалық функциялары анықталды және оның электрлік кедергісінің температуралық тәуелділігі зерттелді. Нәтижесінде синтезделген қосылыстың жартылай өткізгіштік және сегнетоэлектрлік қасиеттерге ие екендігі дәлелденді.

Алынған нәтижелер бағалы электрофизикалық қасиеттерге ие теллурдың жаңа қосылыстарын болжауда, синтездеуде және зерттеуде қолданылуы мүмкін. Жаңа теллуриттердің рентгенографиялық сипаттамалары, термодинамикалық және электрофизикалық қасиеттері мәліметтер банкі мен іргелі анықтамалардың бастапқы мәліметтер массиві бола алады және химиялық информатика үшін қызығушылық туғызады.

Қолданылған әдебиеттер:

1. Третьяков Ю.Д., Брылев О.А. Новые поколения неорганических функциональных материалов // Журнал Российского химического общества им. Д.И. Менделеева. -2000. -Т.45, №4. -С.10-16

2. Ок К.М., Halasyamani P.S. Mixed-metaltellurites: Synthesis, structure and characterization of $\text{Na}_{1,4}\text{Nb}_3\text{Te}_{4,9}\text{O}_{18}$ and $\text{NaNb}_3\text{Te}_4\text{O}_{16}$ // *Inorganic chemistry*.-2005.-Vol.44.-P.3919-3925.
3. Ковба Л.М. Рентгенография в неорганической химии. –М.: Изд-во МГУ, 1991. -256с.
4. Техническое описание и инструкция по эксплуатации ИТ-С-400. -Актюбинск: Актюбинский завод «Эталон», 1986.-48с.
5. Rustembekov K.T., Dyusekееva A.T., Bekturganova A.Zh. et al. Heat Capacity and Thermodynamic Functions of Thulium Tellurites in the Range of 298,15-673 K // *Russian Journal of Physical Chemistry A*.-2016.-Vol.90.-No.2.-P.263-266 (TR=0,688).
6. Rustembekov K.T., Bekturganova A.Zh. X-Ray Diffraction and Thermodynamic Characteristics for Tellurite of the Composition $\text{Li}_2\text{CeTeO}_5$ // *Russian Journal of Physical Chemistry A*.-2017.-Vol.91.-No.4.-P.-622-626 (TR=0,688).
7. Кумок В.Н. Проблема согласования методов оценки термодинамических характеристик // В сб.: Прямые и обратные задачи химической термодинамики. -Новосибирск: Наука, 1987. -144с.
8. Рустембеков К.Т., Дюсекеева А.Т., Махатова Н.А. и др. Двойной теллурид церия: рентгенографические и электрофизические свойства // VIII междунар. Беремжановский съезд по химии и хим. технол. / Сб. докл. (9-10 октября 2014 г.). Казахстанско-Американский свободный университет. В 2-х т. -Ч.1. –Усть-Каменогорск, 2014. -С.164-167.
9. Bekturganova A.Zh., Kasenova Sh.B., Rustembekov K.T. et al. Calorimetric Studies of $\text{LaM}_2\text{NiMnO}_5$ (M-Li, Na, K) Nikelite-Manganite Heat Capacity within the Temperature Range of 298,15-673 K // *Journal «High Temperature»*.-2017.-Vol.55.-No.3.-P.465-468(TR=1,10).

Кушекova А.А., Академик Е.А. Бөкетов атындағы Қарағанды мемлекеттік университеті, ФЕК-302, студент
(*Ғылыми жетекші – PhD докторы, доцент Қарабекова Д.Ж.*)

ЖЕРАСТЫ ЖЫЛУ ЖОЛДАРЫН БАҚЫЛАУ

Жұмыс кезінде температуралық өріс жердің температуралық өрісінен әлдеқайда өзгеше болатын және де жылудың мол көзі ретінде - жылулық жеелілердің жерасты құбырлары болып табылады. Құбырлардың жұмыс істеу тәртібінің өзгеруі, жылылықты сақтайтын құрылғының кез келгенінің істен шығуы, жердің бетіндегі температуралық өрістің өзгеруіне әкеледі. Егер де жаңағы жылылықты сақтағыштардың ылғалдануы немесе толық істен шығуы болса, жер бетінің едәуір бойлығында жоғары және бірқалыпты температуралық ая орнайды.

Температуралық ая ақаулардан басқа да жағдайларға байланысты туындауы мүмкін. Мысалы, жылу тасымалдағыштардың (техникалық талаптарға байланысты) температураның өсуі. Осы ықпалдар арқасында пайда болған жер бетіндегі топырақтағы температураның таралуы, қай жағдайды алсақ та, бірдей нәтиже береді. Жерасты жылу жолдарындағы жылудың жоғалып жатқан жерін табу кезінде көптеген қиындықтар туындайды: жерасты суларының болуы және олардың химиялық агрессивтілігі, топырақ ылғалдылығы, желі үстіндегі топырақтың әр тектілігі, желінің жер астында әртүрлі деңгейде орналасуы және т.б.[1].

Қосалқы қабырғалы [2] аз инерциялы жылу өлшегіштердің пайда болуы нәтижесінде жылу ағыны оқшауланған энергетикалық және құрылыс нысандарына қарамастан оперативті басқаратын аспаптар құрастырылады.

Үздіксіз бақылау дегеніміз - нысанның немесе оның бөлшектерінің сенімділігі мен негізгі жұмыстық қасиеттерін баақылау кезінде, жұмыс процесін тоқтатуды және демонтаж жасауды қажет етпейтін әдіс. Жылулық әдістің ішіндегі қол жетімдісі - термо жұп, қабықшалы кедергі термометрі, термо сезімталдық кристалл және жылу аағынын өлшейтін құрылғылар арқылы басқарылатын жанасқан тәсіл арқылы материалдың беткі температуралық өрісін өлшеу. Басқарудың жанасқан әдісі тұрақсыз жылу тәртібіне негізделген және бұйымға біржақты рұқсат болғанда қолданылады.

Топырақтың жоғарғы қабатындағы температура, жерасты құбырлары маңындағы температуралық өрістің мәліметтеріне сүйеніп, жерасты құбырларындағы жылу оқшаулағыштары мен араларындағы төсеулердің (екі арнаға салынған зат) күйін болжауға болады. Жерасты құбырларындағы жылу оқшаулағыштардың күйін болжаудағы әдістің негізінде, төсеу үстіндегі және жоғары қабаттағы топырақтың өлшеніп, алынған температураларын салыстыру алынады. Осыған байланысты үздіксіз бақылау арқылы жылу құбырларын тексеретін құрылғыларды құрастырып шығығару қиын және де өзекті мәселе болып тұр.