

УДК 546.87'42'56

**О.Г. Зенькович**, канд.хім.наук, ст.наук.співроб.; **С.А. Неділько**, д-р.хім.наук, проф.; **В.В. Трачевський\*** канд.хім.наук, ст.наук.співроб.; **А.А. Ашуєв**, студент (Київський національний університет імені Тараса Шевченка, \*Інститут металофізики НАНУ)

### ФТОРВМІСНІ ВІ-ВТНП СПОЛУКИ

*Методом твердофазного синтезу синтезовані зразки фторвмісної Ві-2212 ВТНП кераміки з використанням різних фторуючих агентів. Наявність фтору в одержаних зразках підтверджена методом ЯМР-спектроскопії*

**Ключові слова:** купрати, надпровідники, синтез, гетеровалентне заміщення, фторид-іон, властивості.

Одним із шляхів одержання матеріалів з заданими властивостями є модифікація хімічного складу відомих ВТНП. В цілому роботи щодо модифікації хімічного складу оксидних високотемпературних надпровідників поділяються на дві групи — модифікація катіонної або аніонної підґратки.

Наприкінці 1987 року японським та американськими вченими майже одночасно використовуючи у вихідній шихті Y-Ba-Cu-O замість  $Y^{3+}$  більший за радіусом  $Bi^{3+}$ , та, замістивши  $Ba^{2+}$  на  $Ca^{2+}$  та  $Sr^{2+}$  вдалося знайти нові надпровідні матеріали в системі Bi-Sr-Ca-Cu-O із  $T_c$  вище за 100 K. Пізніше [1-4] було ідентифіковано фази  $Bi_2Sr_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+4}$  із температурами  $T_c$  - 20, 90 та 110 K, при  $n = 1, 2$  та 3, відповідно. Сполуки на основі бісмуту —  $Bi_2Sr_2Ca_{n-1}Cu_nO_{4+2n}$  (BSCCO) мають температуру переходу в надпровідний стан до 110 K. Найбільш відомим представником цього класу є  $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$  (Bi-2212). Структури бісмутових фаз є членами гомологічного ряду  $Bi_2Sr_2Ca_{n-1}Cu_nO_{4+2n}$ . Відмінність між моделями структур із різними  $n$  полягає лише в товщині перовскітного блоку та характері координації атомів міді. Кристалічна симетрія орторомбічна чи кубічна для Bi-2201 [5], псевдотетрагональна для Bi-2212 та Bi-2223 фаз [6]. При подальшому дослідженні виявилось, що ці сполуки мають ряд переваг над іншими ВТНП сполуками: достатньо висока температура переходу у надпровідний стан, відсутність РЗЕ, значно більша стійкість до деградація. До того ж Ві-вмісні ВТНП матеріали вже знайшли застосування.

Найбільшу увагу серед робіт по модифікації аніонної підґратки привернули повідомлення щодо одержання фторвмісних зразків на основі сполуки  $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$ .

Основним етапом відзначених досліджень є введення фтору в кристалічну ґратку оксидної матриці. Аналіз літературних даних дозволяє поділити методи фторування різних типів ВТНП на групи:

– Газофазовий метод, який зводиться до обробки попередньо синтезованого зразка потоком газоподібного фторуючого агенту при різних температурах [7]

– Метод радіаційного фторування полягає в опроміненні  $\gamma$  – квантами сполуки, поміщеної в атмосферу елементарного фтору [8].

– Твердофазний електрохімічний метод полягає в кулонометричному титруванні зразку іонами  $F^-$ , що здійснюється в комірці [9].

– В методі іонної імплантації фторування здійснюється шляхом обробки вихідного ВТНП потоком іонів  $F^-$  [10].

– Метод твердофазного синтезу одержав найбільше розповсюдження завдяки простоті виконання. В цьому методі певна частина одного з оксидів (карбонатів) металів вихідної шихти замінюється на фторид (оксофторид) відповідного металу [11–13].

Однозначно не встановлено вплив фторування на властивості Bi-2212. Так, автори [11–13] стверджують, що критична температура отриманих надпровідних зразків суттєво не змінюється, оскільки атоми фтору не входять до складу ланцюгів  $\{CuO_2\}_n$ , що відповідають за надпровідні властивості, інші [14], навпаки, вказують на значне її підвищення. Неузгодженість результатів досліджень пов'язана з суттєвою залежністю властивостей зразків від способу одержання (умови синтезу, фторуючі агенти, вихідні речовини, та ін.) та несистематичністю досліджень їх властивостей. Проте майже всі дослідження сходяться у тому, що часткове заміщення кисню на фтор суттєво підвищує такий важливий параметр, як критична густина струму [11–15].

Метою роботи був синтез фторованої кераміки на основі Bi-2212 з використанням катіонів, які займають різні кристалографічні позиції в структурі  $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$ , а саме  $PbF_2$ ,  $EuF_3$ ,  $BiOF$ ,  $NH_4F$ ,  $CaF_2$  та  $SrF_2$ , тобто одержання зразків складів  $Bi_{2-x}Pb_xSr_2CaCu_2O_{8-2x}F_{2x}$ ,  $Bi_{2-x}Eu_xSr_2CaCu_2O_{8-3x}F_{3x}$ ,  $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8-x}F_x$ ,  $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8-x}F_{2x}$ , вивчення фазового складу та параметрів елементарної комірки отриманих зразків та визначення фтору у зразках методом ЯМР спектроскопії твердого тіла.

Зразки отримали методом двостадійного твердофазного синтезу. На першій стадії вихідні речовини — карбонати стронцію, кальцію та оксид міді — ретельно гомогенізували шляхом перетирання в агатовій ступці. Реакційну суміш прожарювали 24 години при температурі  $900^\circ C$  з метою досягнення повного розкладу карбонатів. Вміст карбонатів у суміші контролювали за допомогою ІЧ спектроскопії. На другій стадії у суміш додавався оксид вісмуту та відповідний фторуючий реагент. Були синтезовані зразки зі ступенем заміщення (по катіону), відповідно,  $x = 0,05$ ;  $0,1$  та  $0,2$ . Суміш ретельно гомогенізували та прожарювали при температурі  $820^\circ C$  50 годин з проміжними перетираннями. Отримані зрізки після першого проміжного перетирання були спресовані у таблетки.

Зразки кераміки були досліджені методом рентгенофазового аналізу. На рис.1 представлені дифрактограми незаміщеної фази Bi-2212 та зразку з частковим заміщенням кисню на фтор, отриманого шляхом додавання до реакційної суміші  $SrF_2$  (ступінь заміщення  $x = 0,2$ ). Було встановлено, що всі отримані зразки фторованої кераміки однорідні та ізоструктурні надпровідній фазі Bi-2212 (пр.гр.  $P4/mmm$ ). Проте зразок незаміщеної Bi-2212, отриманий за тією самою схемою синтезу та при тому ж часі прожарювання, має у своєму складі домішки інших фаз (позначені червоним на дифрактограмі). Таким чином можна зробити припущення – додавання фторуючих агентів сприяє швидшому формуванню гомогенної фази Bi-2212.

За даними рентгенографічних досліджень розраховані параметри кристалічної ґратки одержаних зразків (табл.1). Як видно об'єм елементарної комірки зменшується для серій, отриманих заміщенням з використанням  $EuF_3$  та  $CaF_2$  чи залишається майже незмінним, як у випадку серії з  $NH_4F$ . Ці зміни

об'єму елементарних комірок добре узгоджуються з величинами іонних радіусів використаних катіонів.

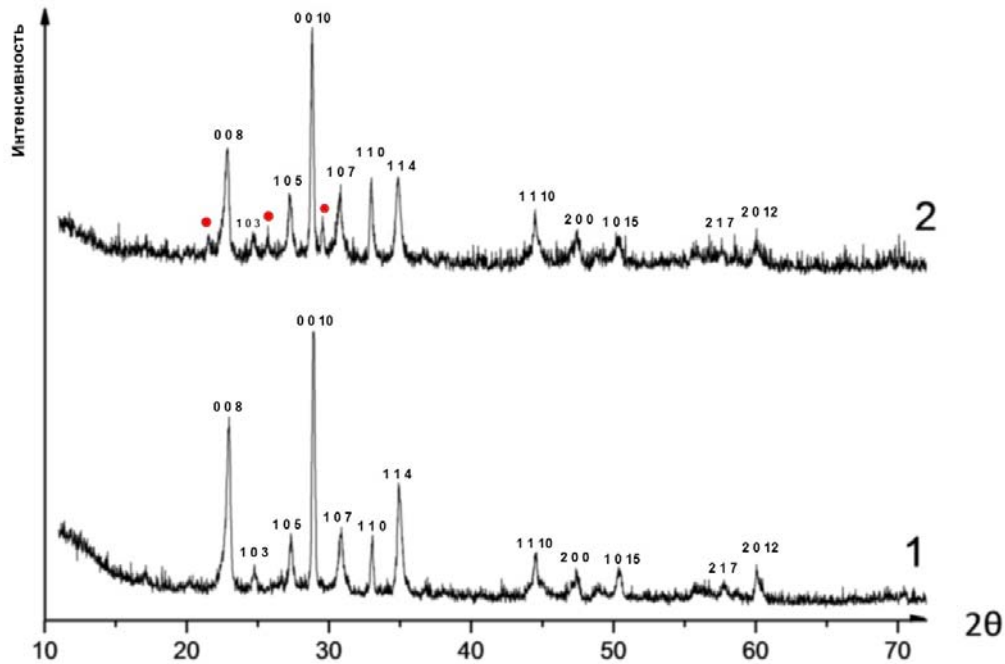


Рис.1. Дифрактограми зразків складу  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8(\text{SrF}_2)$  (1) та  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$  (2)

Таблиця 1. Параметри кристалічної ґратки зразків складу  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8-x}\text{F}_x$

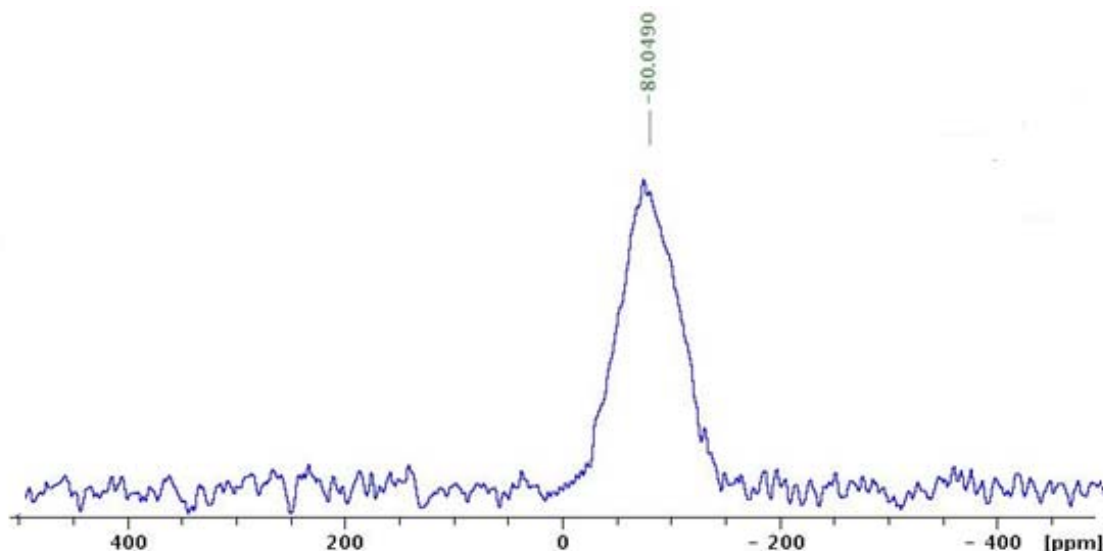
Склад	Параметри кристалічних ґраток		
	a, нм	c, нм	V, нм <sup>3</sup>
$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$	0,3835±(4)	3,082±(3)	0,453±1
$\text{Bi}_{1,95}\text{Pb}_{0,05}\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{7,9}\text{F}_{0,1}$	0,3832±(4)	3,085±(3)	0,453±1
$\text{Bi}_{1,9}\text{Pb}_{0,1}\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{7,8}\text{F}_{0,2}$	0,3825±(3)	3,081±(3)	0,451±1
$\text{Bi}_{1,8}\text{Pb}_{0,2}\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{7,6}\text{F}_{0,4}$	0,3819±(3)	3,081±(3)	0,450±1
$\text{Bi}_{1,95}\text{Eu}_{0,05}\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{7,85}\text{F}_{0,15}$	0,3825±(4)	3,075±(4)	0,450±2
$\text{Bi}_{1,9}\text{Eu}_{0,1}\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{7,7}\text{F}_{0,3}$	0,3823±(7)	3,068±(6)	0,449±3
$\text{Bi}_{1,8}\text{Eu}_{0,2}\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{7,55}\text{F}_{0,45}$	0,3818±(4)	3,023±(3)	0,449±1
$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{7,9}\text{F}_{0,05}(\text{BiOF})$	0,3848±(7)	3,096±(7)	0,458±3
$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{7,8}\text{F}_{0,1}(\text{BiOF})$	0,3841±(6)	3,095±(6)	0,457±2
$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{7,7}\text{F}_{0,2}(\text{BiOF})$	0,3839±(6)	3,088±(6)	0,455±2
$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{7,9}\text{F}_{0,05}(\text{NH}_4\text{F})$	0,3829±(3)	3,086±(3)	0,453±1
$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{7,8}\text{F}_{0,1}(\text{NH}_4\text{F})$	0,3829±(2)	3,083±(2)	0,452±1
$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{7,7}\text{F}_{0,2}(\text{NH}_4\text{F})$	0,3826±(3)	3,080±(4)	0,451±1
$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{7,9}\text{F}_{0,1}(\text{CaF}_2)$	0,3838±(5)	3,086±(3)	0,455±2
$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{7,8}\text{F}_{0,2}(\text{CaF}_2)$	0,3823±(4)	3,078±(3)	0,450±1
$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{7,6}\text{F}_{0,4}(\text{CaF}_2)$	0,3809±(4)	3,069±(3)	0,445±1
$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{7,9}\text{F}_{0,1}(\text{SrF}_2)$	0,3857±(9)	3,108±(9)	0,462±3
$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{7,8}\text{F}_{0,2}(\text{SrF}_2)$	0,3842±(6)	3,093±(6)	0,457±2
$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{7,6}\text{F}_{0,4}(\text{SrF}_2)$	0,3840±(7)	3,092±(7)	0,456±3

Для підтвердження заміщення атомів кисню на фтор в Bi-2212 звичайні аналітичні методи визначення фтору виявилися незручними та малоефективними у зв'язку з дуже незначною кількістю фтори-іонів у складі зразків. Тому в даній роботі був використаний метод ЯМР  $^{19}\text{F}$  (таблиця 2).

**Таблиця 2.** Параметри спектрів ЯМР  $^{19}\text{F}$  зразків  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8-x}\text{F}_x$

Склад зразків	Параметри			
	$\delta_1$ (м.ч.)	$\delta_2$ (м.ч.)	$\Delta\nu$ (кГц)	I (відн.од.)
$\text{Bi}_{1,8}\text{Pb}_{0,2}\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{7,6}\text{F}_{0,4}$	-71	-	~30	100
$\text{Bi}_{1,8}\text{Eu}_{0,2}\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{7,55}\text{F}_{0,45}$	-80	-	~30	100
$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{7,7}\text{F}_{0,2}$ (BiOF)	-58	-141	~15	55   45
$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{7,7}\text{F}_{0,2}$ ( $\text{NH}_4\text{F}$ )	-85	-	~30	100
$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{7,6}\text{F}_{0,4}$ ( $\text{CaF}_2$ )	-80	-	~30	100
$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{7,6}\text{F}_{0,4}$ ( $\text{SrF}_2$ )	-65	-137	~15	15   85

Факт відхилення значення  $\delta$  від 0 м.ч. вказує, що при твердофазному синтезі зразків складу  $\text{Bi}_{2-x}\text{Pb}_x\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8-2x}$ ,  $\text{Bi}_{2-x}\text{Eu}_x\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8-3x}\text{F}_{3x}$ ,  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8-x}\text{F}_x$ ,  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8-x}\text{F}_{2x}$  відбувається входження фтору в структуру Bi-2212 та, відповідно, заміщення їм кисню. Ширина ліній в спектрах зразків, одержаних у системах з  $\text{PbF}_2$ ,  $\text{EuF}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{F}$  та  $\text{CaF}_2$  як фторуючих агентів (рис.2) може вказувати на суперпозицію як мінімум двох сигналів, що не розділилися внаслідок впливу локального магнітного поля парамагнітних мідь(II)-вмісних фрагментів. У випадку систем, що містять BiOF та  $\text{SrF}_2$ , спостерігається дещо інший характер спектрів - чітко розділені сигнали з різними хімічними зсувами, які відповідають атомам фтору у різному хімічному оточенні.



**Рис.2.** Спектр ЯМР  $^{19}\text{F}$  зразку  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$  ( $\text{CaF}_2$ )

Співвідношення інтегральних інтенсивностей (рис. 3) сигналів дає підставу очікувати, що у випадку використання фториду стронцію, де зв'язок Sr-F більш іонний, ніж у випадку інших фторуючих агентів, фторид-іон входить до складу мідьвмісних фрагментів структури. Факт зміщення сигналів в спектрах досліджуваних зразків в область сильного поля свідчить про зростання екранування ядер  $^{19}\text{F}$ , що супроводжується входженням фторид-іонів до складу протяжних фрагментів у структурах як можливих містків між атомами міді та підвищення симетрії їх найближчого оточення.

Хімічний зсув при 140 м.ч. відповідає атомам фтору, що зв'язані з атомами міді. Таким чином, атоми фтору все ж таки входять в ланцюги  $\text{CuO}_2$ , а це заміщення може суттєво впливати на електрофізичні параметри вісмутвмісної кераміки.

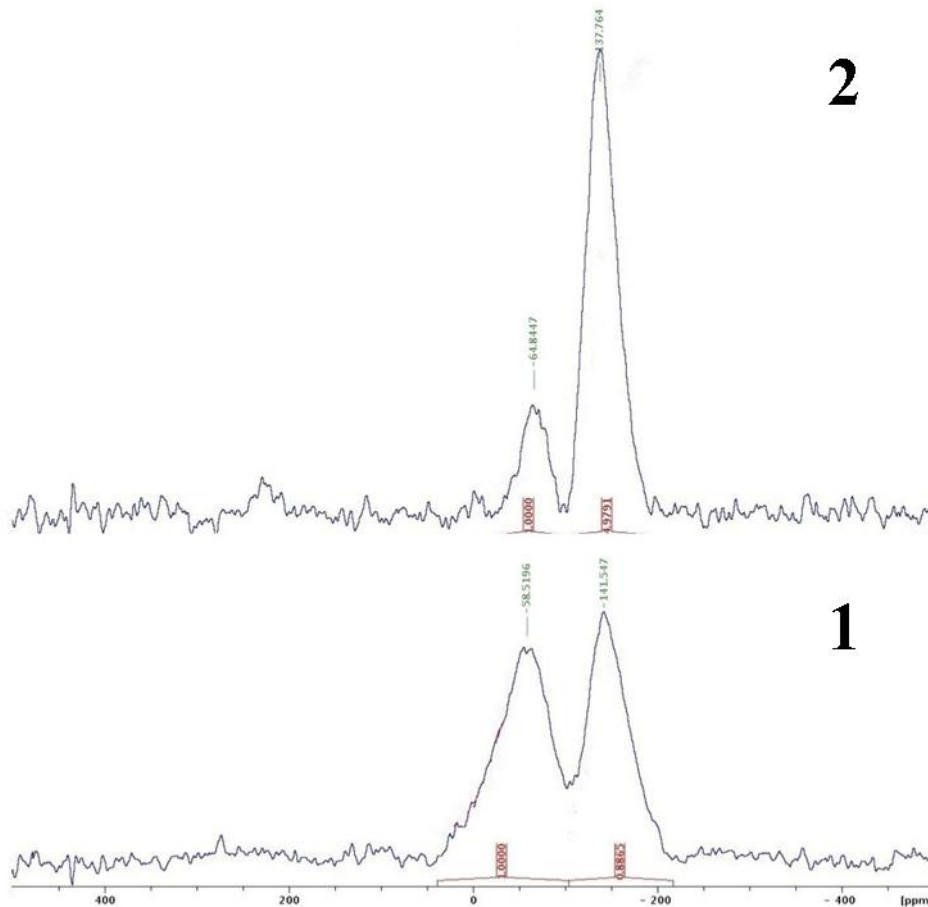
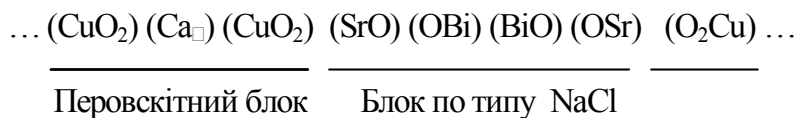


Рис.3. Спектри ЯМР  $^{19}\text{F}$  зразків  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8(\text{BiOF})$  (1) та  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8(\text{SrF}_2)$  (2)

Структуру  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$  (для ідеального складу), що є найбільш відомим представником цього класу сполук, у термінах катіонно-аніонних кладок можна описати такою послідовністю шарів (в напрямку  $c/2$ ):



Тобто шари  $\text{SrO}$  межують з шарами  $\text{BiO}$  та  $\text{CuO}_2$ . Таким чином використання  $\text{SrF}_2$  при фторування  $\text{Bi-2212}$  спричинює найбільший ступінь заміщення кисню в ланцюгах  $\{\text{CuO}_2\}_n$ .

### Список використаної літератури

1. Crystal growth and characterization of superconducting phase in the Bi-Sr-Cu-O system / Strobel P., Kellehen K., Holtzberg F. [et al.] // *Physica C*. — 1988. — V. 156. — P. 434–440.
2. Growth of crystals and effects of oxygen annealing in the Bi-Ca-Sr-Cu-O and Tl-Ca-Ba-Cu-O superconductor systems / Ginley D.S., Morosin B., Baughman R.J. [et al.] // *J. Crystal Growth*. — 1988. — V. 91. — P. 456–462.
3. Superconductivity in the Bi-Sr-Cu-O system / Michel C., Hervieu M., Borel M.M. [et al.] // *Z. Phys. B.: Condensed Matter*. — 1987. — V. 68, № 4. — P. 421–423.

4. Preparation, structure and properties of the superconducting compound series  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_y$  with  $n = 1, 2$  and  $3$  / Tarascon J.M., McKinnon W.R., Barboux P. [et al.] // Phys. Rev. B. — 1988. — V. 2, № 13. — P. 8885–8895.
5. New class of high  $T_c$  structures: intergrowth of multiple copper oxide perovskite-like layers with double sheets of  $\text{BiO}$  / Torrance J.B., Tokura Y., La Placa S.L. [et al.] // Solid State Commun. — 1988. — V. 66, №7. — P. 700–706.
6. Single crystal X-ray structure analysis of  $\text{Bi}_2(\text{Sr,Ca})_2\text{CuO}_x$  and  $\text{Bi}_2(\text{Sr,Ca})_3\text{Cu}_2\text{O}_x$  superconductors / Imai K., Nakai I., Kavashima T. [et al.] // Jpn. J. Appl. Phys. — 1988. — V. 27, № 9. — P. L1661–L1664.
7. Kim J.S. Fluorine substitution into  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  / Kim J.S., Swinnea J.S., Mathiram A., Stcinfink H. // Solid State Comm. — 1988. — V. 66, № 3. — P. 287–290.
8. Гусаковская И.Г. Повышение критических температур сверхпроводящих керамик  $\text{RBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,5+d}$  при флюорировании / И.Г. Гусаковская, Л.О. Атовмян, А.П. Харитонов // СФХТ. — 1989. — Т. 3, № 6. — С. 93–94.
9. MacManus J. Fluorination of  $\text{Y}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  by a solid state electrochemical method / MacManus J., Fray D., Evetts J. // Physica C. — 1991. — V. 184, № 1-3. — P. 172–174.
10. Zero resistance at 148,5 K in fluorine implanted Y-Ba-Cu-O compound / Xian-Ren M., Yan-Ru R., Ming-Zhu L. [et al.] // Solid State Comm. — 1987. — V. 64, № 3. — P. 325–326.
11. Amira A. AC susceptibility study of fluorine-doped Bi-2212 ceramics / Amira A., Molinier P., Mosbah M.F., Leblanc A. // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. — 2005. — V. 292. — P. 186–191.
12. Jakes Vit. Anionic substitutions in Bi-2223 superconductor / Jakes Vit., Sykorova D., Smrckova O. // Journal of Physics and Chemistry of Solids. — 2007. — V. 68. — P. 1014–1016.
13. Amira A. Effect of fluorine doping on phase formation and properties of Bi(Pb)-2223 ceramics / Amira A., SaoudelA., Boudjadja Y. // Physica C. — 2011. — V. 471. — P. 1621–1626.
14. New Bi-based high- $T$  superconducting phases obtained by low-temperature fluorination / Bellingeri E., Grasso G., Gladyshevskii R.E. [et al.] // Physica C. — 2000. — V. 329. — P. 267–278.
15. Greenberg J.H. Sol-gel preparation and substitution of BiSCCO high- $T_c$  superconductors / Greenberg J.H., Ben-Dor L., Selsng H. // Journal of Thermal Analysis. — 1997. — V. 50. — P. 105–115.

Надійшла до редколегії 10.09.2012.

**Е.Г. Зенькович, С.А. Недилько, В.В. Трачевский, А.А. Ашувев ФТОРСОДЕРЖАЩИЕ ВІ-ВТСП СОЕДИНЕНИЯ**

Методом твердофазного синтеза синтезированы образцы фторсодержащей Bi-2212 ВТСП керамики с использованием различных фторирующих агентов. наличие фтора в полученных образцах подтверждена методом ЯМР-спектроскопии.

**Ключевые слова:** купраты, сверхпроводники, синтез, гетеровалентное замещение, фторид-ион, свойства

**E.G. Zenkovich, S.A. Nedilko, V.V. Trachevskyu, A.A. Ashuyev FLUORIDE Bi-HTSC COMPOUNDS**

The aim of the work was the synthesis of fluorinated ceramics based on Bi-2212 with cations that occupy different crystallographic positions in the structure of  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ , namely  $\text{PbF}_2$ ,  $\text{EuF}_3$ ,  $\text{BiOF}$ ,  $\text{NH}_4\text{F}$ ,  $\text{CaF}_2$  and  $\text{SrF}_2$ , ie obtaining samples of  $\text{Bi}_{2-x}\text{Pb}_x\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8-2x}\text{F}_{2x}$ ,  $\text{Bi}_{2-x}\text{Eu}_x\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8-3x}\text{F}_{3x}$ ,  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8-x}\text{F}_x$ ,  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8-x}\text{F}_{2x}$ , studying the phase composition and unit cell parameters of the samples and determination of fluorine in the samples by the method of NMR spectroscopy of solids.

All the samples of ceramics were studied by X-ray diffraction analysis. According to the X-ray studies of crystal lattice parameters of the samples were calculated.

Conventional analytical methods of determination of fluoride were uncomfortable and ineffective to confirm the replacement of oxygen atoms by fluorine in Bi-2212 due to small amount of fluoride ions in the samples. Therefore the NMR 19F method was used in this work.

The existence of chemical shift ( $\delta$ ) from 0 ppm shows that the solid-phase synthesis of samples of  $\text{Bi}_{2-x}\text{Pb}_x\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8-2x}$ ,  $\text{Bi}_{2-x}\text{Eu}_x\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8-3x}\text{F}_{3x}$ ,  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8-x}\text{F}_x$ ,  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8-x}\text{F}_{2x}$  leads to entering of fluorine atoms to the structure of Bi-2212 with the replacing of oxygen atoms by fluorine taking place. Width of lines in the spectra of samples obtained with  $\text{PbF}_2$ ,  $\text{EuF}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{F}$  and  $\text{CaF}_2$  used as fluorinating agents may indicate a superposition of at least two signals which are not separated due to the influence of the local magnetic field of paramagnetic copper (II)-containing fragments. In the case of systems containing  $\text{BiOF}$  and  $\text{SrF}_2$  we obtained the other picture of character

spectra - clearly separated signals with different chemical shifts, corresponding to fluorine atoms in different chemical environments.

Value of integrated intensities signal gives a reason to expect that in case of strontium fluoride, in which the Sr-F bond is more ionic than in case of other fluorinating agents, fluoride ion is a part of copper based structure fragments. The fact of chemical shift to the strong field in the spectra of samples indicates the increasing shielding of the  $^{19}\text{F}$  nuclei, accompanied by the occurrence of fluoride ions in the extended fragments in the structure as possible bridges between copper atoms and increase symmetry close to them.

Chemical shift at 140 ppm corresponds to fluorine atoms that are associated with atoms of copper. This fact shows that, the fluorine atoms are situated in chains  $\text{CuO}_2$ , and the substitution may significantly affect the electrophysical parameters of the Bi-containing ceramics.

**Key words:** cuprates, superconductors, synthesis, heterovalent substitution, fluoride ion, the properties.

**Зенькович Елена Георгиевна** – к.х.н., ст. науч. сотр., Национальный университет имени Тараса Шевченко, г. Киев, Украина, e-mail: [lenzen@ukr.net](mailto:lenzen@ukr.net).

**Недилько Сергей Андреевич** – д-р хим. наук, профессор, Национальный университет имени Тараса Шевченко, г. Киев, Украина.

**Трачевский Владимир Васильевич** – к.х.н., ст. науч. сотр., Институт металлофизики НАН Украины, г. Киев, Украина.

**Ашуев Антон Андреевич** – студент, Национальный университет имени Тараса Шевченко, г. Киев, Украина.

UDC 539.192

**E. S. Fomina**, Cand. Sci (Chem.) (Government Higher Educational Institution «Donets National Technical University»)

### ON THE CALCULATION OF THE TILT ANGLE OF SUBSTITUTED ALKANES WITH RESPECT TO THE AIR/WATER INTERFACE IN FRAMEWORK OF PM3 APPROXIMATION

*In the framework of quantum chemical semiempiric PM3 method the procedure for estimation of the geometric parameters of 2D unit cells of substituted alkane monolayers at the air/water interface is proposed. Its application is illustrated on the examples of four surfactant classes with different size of their hydrophilic parts. It was shown that inclination of surfactant molecules with respect to the interface is determined by orientation and volume of the hydrophilic parts of molecules and  $\text{CH}\cdots\text{HC}$  interactions realized between their hydrophobic chains.*

**Key words:** surfactant, tilt angle, unit cell,  $\text{CH}\cdots\text{HC}$  interactions, Gibbs' energy of clusterization, hydrophilic part of molecule, molecular orientation, interface.

#### Introduction

Development of the modern instrumental research methods enables investigation the structure of Langmuir monolayers. Structural peculiarities of surfactant monolayers are determined mainly by conformational flexibility, length, structure of alkyl chain of the surfactant molecule and type and location of the functional groups in the molecule as well [1]. Commonly surfactant molecules orientate almost up-right with respect to the interface. In our previous papers [2-10] in was shown on the examples of alcohols, thioalcohols, amines, nitriles, and carboxylic acids that thermodynamic parameters of clusterization for these monolayers with tilt