

Продолжение табл.2

1	2	3	4	5
lgK ₂₂	4,77	4,77	4,77	4,77
lgK ₂₃	7,35	7,58	7,69	7,70
lgK ₂₄	6,55	6,72	6,75	6,78
lgK ₂₅	-10,54	-10,30	-10,26	-10,08
lgK ₂₆	-10,74	-10,55	-10,48	-10,24
lgK ₂₇	7,05	7,15	7,11	7,32
lgK ₂₈	6,54	6,49	6,58	6,64
lgK ₂₉	7,68±0,04	7,56±0,06	7,65±0,05	7,70±0,05
lgK ₃₀	-10,99±0,07	-10,75±0,04	-10,78±0,05	-10,76±0,07
lgK ₃₁	-10,59±0,07	-10,54±0,06	-10,23±0,06	-10,28±0,05
lgK ₃₂	6,91±0,07	6,92±0,04	6,84±0,05	6,93±0,07

Литература

1. Паладе Д.М., Ганнова Ю.Н. // ВХХТ, 2004. — № 1. — С. 36–40.
2. Паладе Д.М., Шаповалов В.В., Борейко М.К. // Коорд. химия, 1975. — Т.1. — № 10. — С. 1342–1345.
3. Химмельблау Д. Прикладное нелинейное программирование. М.: Мир, 1975. — 534 с.
4. Ожерельев И.Д., Антонова Г.В. Программа поиска экстремума функции // Деп. ОНИИТЭХИМ. — № 1150-ХИ 86. — 1987. — 21 с.
5. Щербакова Э.С., Бугаевский А.А., Карпов И.И. и др. Математические вопросы исследования химических равновесий. Томск: Изд. томск. ун-та, 1978. — 230 с.
6. Паладе Д.М., Ганнова Ю.Н. // ВХХТ, 2002. — № 4. — С. 22–25.
7. Ганнова Ю.Н., Паладе Д.М. // Наукові праці ДонНТУ. Серія: Хімія і хімічна технологія, 2005. Вип. 95.— С. 7–12.
8. Паладе Д.М., Ганнова Ю.Н., Ишков Б.В. // Наукові праці ДонНТУ. Серія: Хімія і хімічна технологія, 2001.— Вип. 33. — С. 8–19.
9. Паладе Д.М., Ишков Б.В., Ганнова Ю.Н. // Коорд. химия, 2003. — Т. 29.— № 2. — С. 117–121.
10. Паладе Д.М., Ганнова Ю.Н. // Коорд. химия, 2003. — Т. 29. — № 2. — С. 113–116.
11. Паладе Д.М., Ганнова Ю.Н. // ВХХТ, 2002. — № 6 — С. 32–36.
12. Ганнова Ю.Н., Паладе Д.М. // Наукові праці ДонНТУ. Серія: Хімія і хімічна технологія, 2004. — Вип. 77. — С. 17–22.
13. Константы устойчивости комплексов металлов с биолгандами./ Под ред. К.Б. Яцемирского // Киев: Наукова думка, 1979. — 223 с.

Ó Ганнова Ю.Н., Паладе Д.М., 2006

УДК 546.43'64'561'562:542.943-16 + 548.526

Приседский В.В., Виноградов В.М., Волкова Е.И., Мнускина И.В., Лебедев К.А. (ДонНТУ)

ОСОБЕННОСТИ РАЗВИТИЯ ДИФфуЗИОННЫХ ЗОН В РЕАКЦИЯХ СИНТЕЗА ОКСИДОВ МЕДИ И КУПРАТОВ

Проведен анализ некоторых особенностей в строении и развитии диффузионных реакционных зон на примере реакций синтеза медьсодержащих оксидных фаз.

Быстрый прогресс в области направленного создания новых твердотельных материалов с самыми различными свойствами лежит в основе многих удивительных достижений современной техники. Естественно, такой прогресс невозможен без достаточно точного и детального понимания

механизмов реакций твердофазного синтеза. Цель настоящей работы — проанализировать некоторые новые особенности в строении и развитии диффузионных реакционных зон на примере реакций синтеза медьсодержащих оксидных фаз.

Как известно, реакции твердых веществ начинаются в местах контактов между зернами реагентов и в дальнейшем часто лимитируются диффузией через образующиеся слои продуктов. Если в системе реагентов существует несколько промежуточных соединений, то в общем случае слои всех этих фаз могут быть найдены в реакционной зоне. Так, при окислении меди на внешней стороне слоя окарины обнаруживают тенорит CuO , а на внутренней — куприт Cu_2O . Важно, что взаимодействия переносимых компонентов на границах слоев исключают возможность их самопроизвольного распространения за пределы реакционной зоны [1,2]. Хотя кривизна поверхности реальных порошкообразных реагентов, пористость и другие факторы искажают геометрическую правильность такой картины, в целом показана ее адекватность многим реальным взаимодействиям [3,4].

Нами обнаружена возможность существенного нарушения классической картины протекания твердофазных реакций, связанная с радикальными изменениям распределения фаз в диффузионной зоне. Ниже мы рассматриваем два примера таких нарушений, наблюдавшихся при изучении высокотемпературного окисления меди и синтеза купрата бария-иттрия.

В ходе гравиметрического изучения кинетики окисления меди в изотермических условиях при 600, 700, 800 и 900°C в температурном интервале, отвечающем области существования CuO на фазовой диаграмме [5,6], было отмечено резкое замедление окисления задолго до достижения равновесного состава ($x=1$). Так, при окислении медной проволоки при 900°C среднее содержание кислорода достигает значения $x = 0,50$ за первые 38 ч отжига, затем за следующие 8 ч повышается до $x = 0,54$ и лишь еще на 0,02 — до $x = 0,56$ за последующие 50 ч (рис.1).

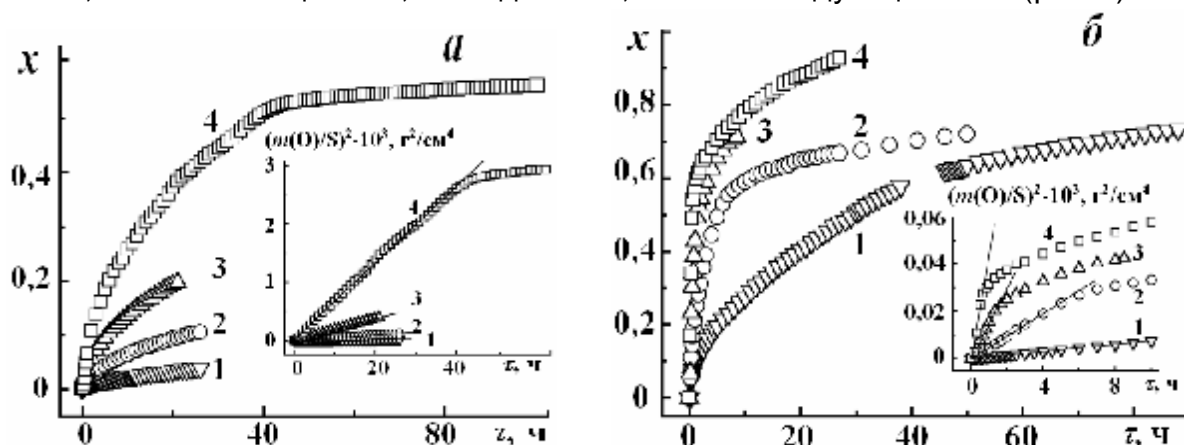


Рис.1. Кинетические кривые окисления медной проволоки (а) и фольги (б) при температурах, °С: 1 — 600; 2 — 700; 3 — 800; 4 — 900. Индекс x выражает среднее содержание кислорода в окисленном образце CuO_x .

Подобное снижение скорости реакции наблюдалось на всех образцах и при всех температурах, если время опыта было достаточным для окисления до $x > 0,5$ (как для фольг на рис.1б). Средний состав образцов к началу резкого снижения скорости реакции находился в пределах от $\text{CuO}_{0,54}$ до $\text{CuO}_{0,58}$ (более высокие значения x отвечали большей скорости окисления при меньшей толщине образца или более высокой температуре). По данным РФА продукт

окисления сразу после замедления реакции уже не содержал металлической меди и представлял собой смесь оксидов CuO и Cu_2O со значительным преобладанием Cu_2O (приведенные выше значения x соответствуют тому, что от 93 до 84% меди находится в фазе Cu_2O). Микроскопические исследования подтвердили, что снижение скорости наступает сразу после полного расходования в реакции металлической фазы. Интересно, что состав окалины в этот момент достаточно хорошо соответствует расчетным данным Валенси [4] для соотношения толщин слоев CuO и Cu_2O в процессе роста оксидного слоя на поверхности металла. Принципиальным отличием является то, что в нашем случае речь идет о составе окалины после полного окисления металлической меди. В известных работах [3,4,6–8], обобщающих результаты изучения кинетики окисления меди, не сообщали о таком резком торможении реакции.

Несмотря на устойчивость двухфазного состояния в продуктах окисления проволочек, после растирания окалины в тонкий порошок образцы удавалось легко окислить до равновесной фазы CuO . Возможность быстрого доокисления окалины после ее измельчения указывает, что наблюдаемая устойчивость неравновесного двухфазного состояния связана со строением окисленного слоя.

На рис.2 приведены микрофотографии шлифов и сколов образцов на разных стадиях окисления. На всех снимках металлическая медь видна как светлая фаза. Граница медь – слой окалины от начала и до полного окисления металлической фазы близка по форме к геометрически правильной поверхности, так что в целом слой окалины в каждый момент времени имеет приблизительно одинаковую толщину.

Сначала наблюдаются хорошо известные стадии окисления металлической меди: образование усов (рис.2а) и геометрически правильных слоев двух оксидных фаз (рис.2б,в). Дальнейшее изменение слоя продукта происходит необычно: слои окалины толщиной порядка 50 мкм фрагментируются — разбиваются на блоки кристаллов Cu_2O , окруженные более тонкими слоями кристаллов CuO (рис.2д,е). Пока сохраняется металлическая фаза, фрагментация окалины еще не приводит к резкому замедлению окисления. Видимо, на этой стадии скорость реакции в существенной мере поддерживается за счет подвода кислорода к фазовой границе меди по путям облегченной диффузии.

На внутренней стороне окалины возникающие под действием механических напряжений трещины образуют границы новых блоков кристаллов Cu_2O , а быстрый подвод кислорода по ним — слои CuO , окружающие такие блоки. С исчезновением металлической фазы прекращает свое действие источник микротрещин в окалине за счет увеличения мольного объема, что и приводит к резкому замедлению последующего окисления.

Таким образом, реакция окисления компактных образцов меди резко замедляется задолго до образования равновесного продукта CuO . Причиной столь необычного протекания реакции при высоких температурах является особый характер развития диффузионной реакционной зоны при достаточной толщине слоя окалины. В результате рекристаллизационного уплотнения первоначально мелкокристаллической фазы CuO и развития микротрещин реакционная зона фрагментируется — разбивается на многочисленные поликристаллические блоки Cu_2O , окруженные плотными слоями кристаллов CuO . Полное завершение реакции синтеза CuO требует в этих условиях тщательного промежуточного измельчения реакционной смеси для устранения прочной и сложной пространственной структуры, образованной в результате фрагментации слоя оксидов.

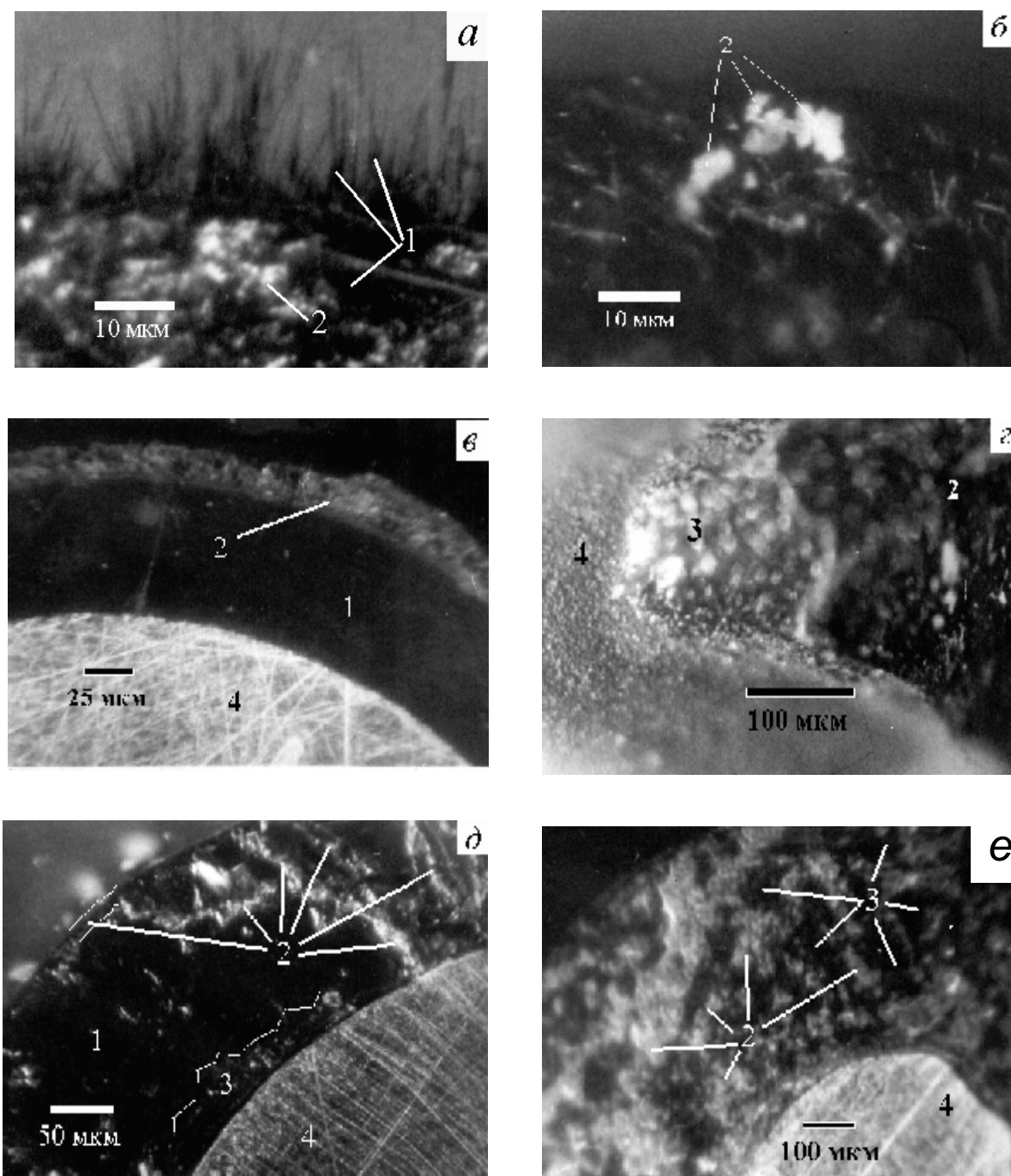
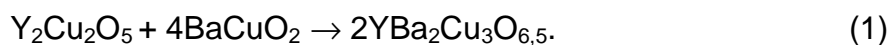
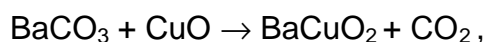
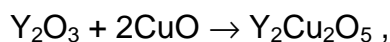


Рис.2. Микрофотографии слоя продуктов реакции на разных стадиях окисления: а — усы CuO (600°C , 2 ч); б — рекристаллизация CuO в местах контакта усов (600°C , 5 ч); в — образование наружного плотного слоя рекристаллизованных зерен CuO (700°C 2 ч); г — рост слоя Cu_2O под слоем CuO (скол, 700°C , 20 ч); д $\frac{3}{4}$ образование трещин в растущем слое окалины (шлиф, 700°C , 20 ч); е — фрагментированный слой окалины (800°C , 75 ч). Обозначения фаз: 1 — нитевидные кристаллы CuO и их сrostки; 2 — рекристаллизованные зерна CuO ; 3 — Cu_2O ; 4 — Cu .

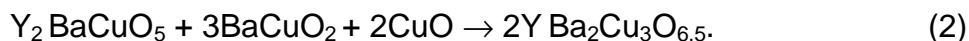
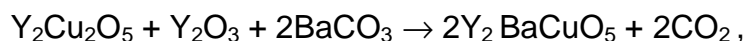
Необычное развитие диффузионной реакционной зоны было обнаружено и при изучении взаимодействия сложных оксидов в процессе твердофазного синтеза сверхпроводникового купрата $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$.

Считается, что синтез однофазных сверхпроводниковых купратов бария-РЗЭ $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ («фаз 123») требует достаточно длительных обжигов, часто

включающих промежуточные измельчения материала или даже целую последовательность стадий, отличающихся, к примеру, температурным режимом [9-12]. Одной из причин полагается существование в этих тройных оксидных системах более устойчивых бинарных и тернарных оксидов, которые и образуются как промежуточные соединения при твердофазном синтезе купратов 123 [10,11]. Важную роль играют и кинетические факторы: учитывая, что из трех катионов наибольшей диффузионной подвижностью обладает Cu^{2+} , а наименьшей – Ba^{2+} , естественно объясняется тот факт, что такими промежуточными продуктами могут быть простые купраты, взаимодействием которых завершается синтез фазы 123:



В не полностью синтезированных реакционных смесях практически всегда обнаруживают «зеленую фазу» 211, что приводит к заключению о большей ее устойчивости по сравнению с целевым продуктом — фазой 123 и рассмотрению такой, например, схемы синтеза:



Установленная нами возможность необычного развития диффузионной реакционной зоны при твердофазном синтезе купратов, приводящая к специфическому нереакционному расслоению зоны [13,14], позволяет по-новому посмотреть на протекание взаимодействий в сложных купратных системах.

Строение и развитие диффузионной реакционной зоны при взаимодействии $\text{Y}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ с BaCuO_2 изучено в модельных условиях — на плоской поверхности контакта таблеток реагентов, составлявших диффузионную пару. Принимая во внимание значительно более низкую подвижность самого крупного из трех катионов — бария по сравнению с иттрием и особенно медью, в диффузионно контролируемой реакции (1) следовало ожидать преимущественного переноса компонентов Y_2O_3 и CuO в сторону BaCuO_2 . Но результаты гравиметрического контроля однозначно свидетельствует о преимущественном, если не одностороннем, переносе вещества от купрата бария к купрату иттрия.

Микроскопические наблюдения обнаруживают диффузионные слои на обеих таблетках пары: более плотный, светлый и значительно более толстый на $\text{Y}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ и менее контрастный, плотный и тонкий — на таблетке BaCuO_2 . Таким образом, развившаяся при отжиге диффузионная зона не остается на одной из таблеток, как это часто наблюдается в других системах, а разделяется в своей средней части. Удивление вызывает не только неожиданное направление преимущественного переноса, но и состав диффузионных слоев. Как следует из данных послойного РФА (табл.1) самый толстый и контрастный слой на $\text{Y}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ вообще не содержит ожидаемых продуктов взаимодействия (1). Эти продукты находятся в значительно более тонком слое, остающемся на

стороне BaCuO₂. Нахождение их здесь соответствует и ожидаемому направлению диффузионного переноса в реакции (1). В то же время природа слоя на таблетке голубой фазы Y₂Cu₂O₅ остается неясной.

На рис.3 показаны результаты локального рентгеноспектрального анализа – концентрационные профили Ba, Y и Cu, снятые при сканировании зоны электронным зондом вдоль направления реакционной диффузии. Они дают значительно более детальную информацию о строении и составе реакционной зоны.

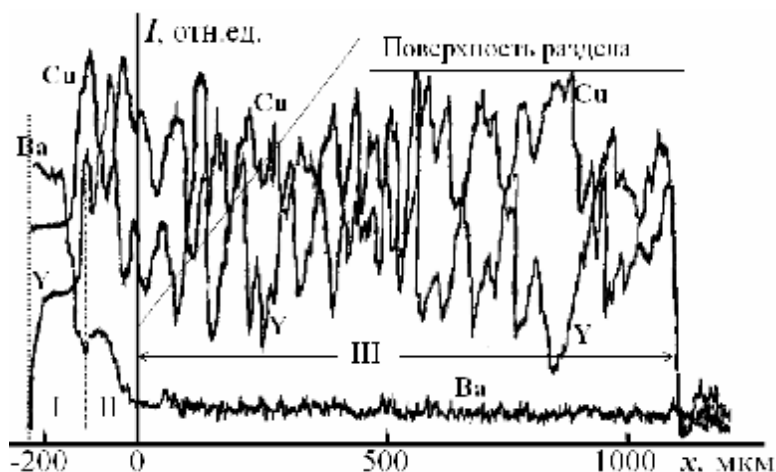


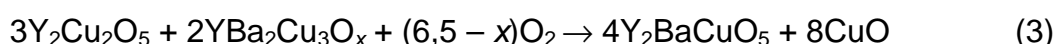
Рис.3. Концентрационные кривые Y, Cu и Ba вдоль направления реакционной диффузии в диффузионной паре Y₂Cu₂O₅ – BaCuO₂ (980°C 58 ч) по данным локального электронно-зондового анализа. Составы слоев: I — YBa₂Cu₃O_x; II — Y₂BaCuO₅ + CuO; III — Y₂Cu₂O₅ + CuO.

Видно, что барийсодержащие фазы находятся только в сравнительно тонком слое на стороне купрата бария. Сопоставляя соотношения интенсивностей разных элементов на разных участках профилей с рентгеновскими спектрами эталонов, определили фазовый состав в различных сечениях зоны. Всего обнаружено три участка различного состава, обозначенных на рис.3 римскими цифрами. Области I и II толщиной около 100 мкм каждая находятся на стороне BaCuO₂. Состав слоя I соответствует YBa₂Cu₃O_x ^{3/4} ожидаемому продукту взаимодействия по реакции (1).

Таблица 1. Изменения масс Δm, толщина δ и состав диффузионных слоев на компонентах диффузионной пары после отжига при 980°C

Компонент	Δm, мг за время t, ч			δ, мкм после 58 ч	Средний состав слоя по РФА
	7	15	50		
Y ₂ Cu ₂ O ₅ (m ₀ = 1,87 г)	+29	+44	+77	1120	Y ₂ Cu ₂ O ₅ + CuO
BaCuO ₂ (m ₀ = 1,91 г)	-31	-48	-82	210	YBa ₂ Cu ₃ O _x + Y ₂ BaCuO ₅ + CuO

Область II соответствует двухфазной смеси Y₂BaCuO₅ и CuO. Такая смесь может появиться в результате взаимодействия купрата иттрия с образовавшимся купратом бария-иттрия:



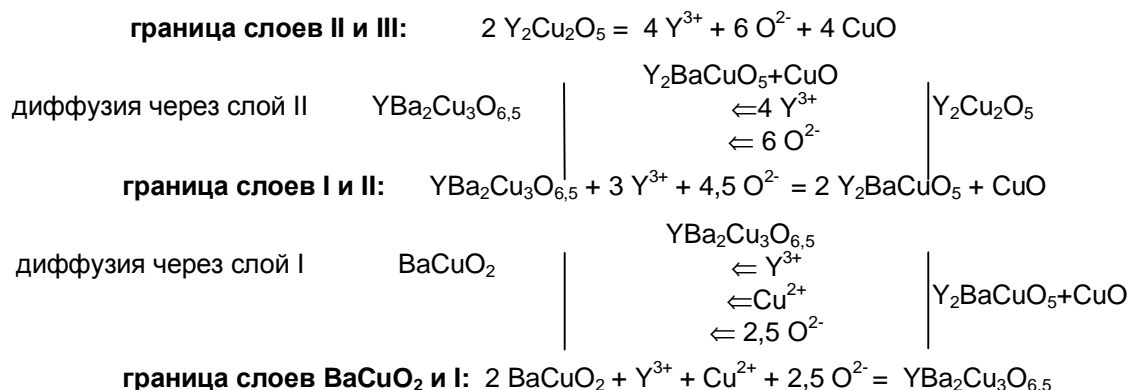
Концентрационные профили Y и Cu в области III, отвечающей самому плотному и толстому участку диффузионной зоны, на первый взгляд выглядят

хаотичными. На всем протяжении сканирования колебания концентраций Y и Cu «противоположны по фазе» и, следовательно, отражают реальные изменения элементного состава, а не связаны с общими изменениями интенсивности, например, из-за рельефа или пористости образца. Именно таким и должен быть сигнал в двухфазной области — смеси $Y_2Cu_2O_5$ и CuO — при движении зонда через случайно чередующиеся вдоль пути сканирования зерна двух фаз.

Расчет показывает, что на всех участках слоя III молярное соотношения $Cu/Y > 1$, т.е. соответствует наличию CuO как второй фазы.

В области III аналитический сигнал $Ba L_{\alpha}$ близок к фоновому. Отдельные всплески концентрации Ba , например, на расстоянии 60, 420 и 500 мкм от поверхности раздела, связаны с пересечением зондом каналов облегченной диффузии – микротрещин, межкристаллитных пор.

Таким образом, состав области III, т.е. преобладающей и самой плотной части диффузионной зоны, вообще не отвечает возможным продуктам взаимодействия в системе $Y_2Cu_2O_5 - BaCuO_2$. Собственно реакционную зону составляют лишь более тонкие слои I и II диффузионной зоны. Их положение относительно исходной поверхности раздела полностью отвечает ожидаемому направлению переноса при взаимодействии – в сторону $BaCuO_2$. Схема диффузионного переноса и реакций на границах слоев зоны может быть представлена следующим образом:



Слой III возникает в результате обычной (нереакционной) диффузии наиболее подвижного компонента CuO (4 моль в приведенной схеме), образующегося на границе II – III и распространяющегося из реакционной зоны в обратном направлении — в сторону $Y_2Cu_2O_5$. Не встречая на границе зоны с $Y_2Cu_2O_5$ реагента, способного связать его химически, подвижный CuO диффундирует из зоны в исходный купрат иттрия, заполняя его поры и межкристаллитные границы. Последнее подтверждается тем фактом, что в слое III участки чистого CuO не наблюдались, из чего следует, что зерна оксида меди имели размеры существенно меньше диаметра зонда — 1 мкм. Очевидно, CuO в этой части зоны распределялся в межкристаллитном пространстве зерен $Y_2Cu_2O_5$. Диффузия CuO продолжается и через границу плотного слоя, но здесь его количества еще не хватает для заметного заполнения пор. Вместо реакционной диффузии мы в этом случае имеем дело с обычной диффузией в среде химически невзаимодействующих компонентов, которая приводит к расслоению первично образующейся реакционной зоны. Впервые возможность подобного нереакционного расслоения в небинарных разрезах систем обнаружена в [13,14].

Схема строения и дальнейшего развития образующейся диффузионной зоны представлена на рис.4.

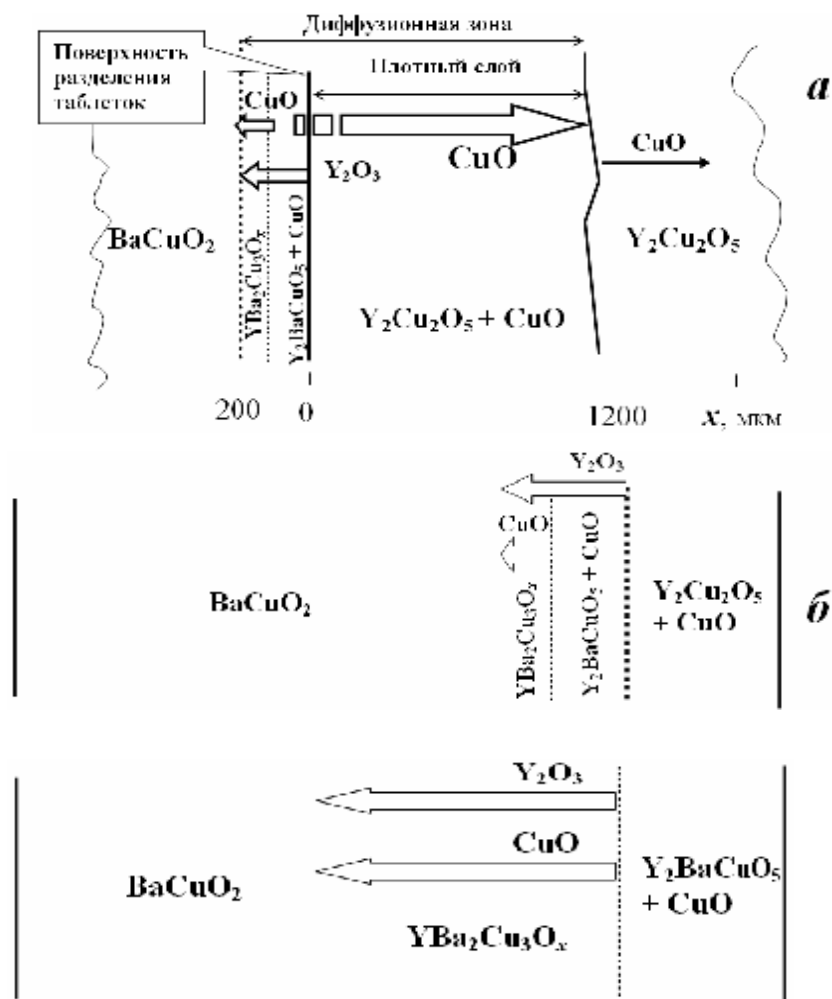
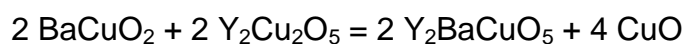


Рис.4. Схема взаимодействия на плоской поверхности раздела $Y_2Cu_2O_5$ и $BaCuO_2$: а — строение диффузионной зоны в начале взаимодействия; б $\frac{3}{4}$ весь объем $Y_2Cu_2O_5$ уплотняется диффузионным потоком CuO из реакционной зоны; в — слой $YBa_2Cu_3O_x$ разрастается до полного расходования Y_2BaCuO_5 по реакции (2).

Суммарное уравнение приведенных выше реакций на поверхностях раздела



показывает, что в результате диффузионного оттока оксида меди из реакционной зоны уже образовавшийся целевой продукт — купрат $YBa_2Cu_3O_x$ разлагается по реакции (3) до Y_2BaCuO_5 . Такое изменение хода реакций синтеза становится возможным вследствие именно нереакционного расслоения зоны продуктов. Необходимой предпосылкой последнего является небинарность разреза $YBa_2Cu_3O_x - Y_2Cu_2O_5$. В истинно бинарных сечениях систем неограниченная диффузия из реакционной зоны невозможна — здесь каждый из перемещаемых компонентов на всех фазовых границах связывается химически, реагируя с исходными или промежуточными соединениями.

Из выявленной картины строения диффузионной зоны на начальной стадии взаимодействия вытекает следующая картина его дальнейшего протекания. Диффузионный отток CuO из зоны, связанный с разложением уже образовавшегося слоя целевого продукта — фазы 123, продолжается до полного заполнения межкристаллитного пространства по всему объему $\text{Y}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ (рис.4б). Только после этого снова начинается рост слоя купрата $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ (рис.4в), продолжающийся до исчерпания зеленой фазы по реакции (2). Такой «возвратный» характер протекания реакции значительно замедляет время окончательного синтеза и обусловлен не относительной термодинамической устойчивостью промежуточных фаз, а обсуждаемым расслоением реакционной зоны, возможным в небинарном разрезе многокомпонентной системы.

Действие обнаруженного механизма распада уже образовавшегося целевого продукта в обычных порошкообразных реакционных смесях подтверждается данными РФА продуктов взаимодействия при малых временах синтеза (рис.5а).

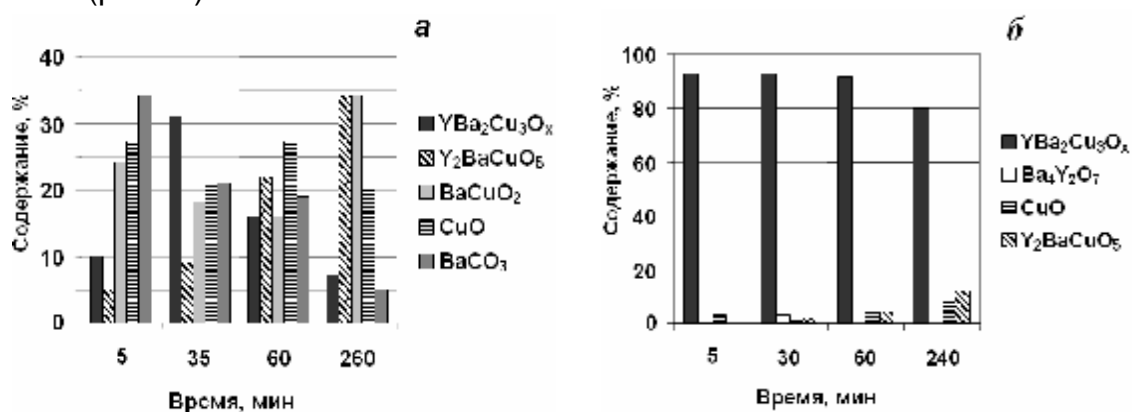


Рис.5. Фазовый состав продуктов термической обработки при 880°C шихт: а — обычной керамической ($\text{BaCO}_3 + \text{Y}_2\text{O}_3 + \text{CuO}$); б — прекурсор $\text{Y}_2\text{Ba}_4\text{O}_7 + \text{CuO}$ [15].

Установленный ход начальной стадии синтеза соответствует установленной схеме развития реакционной зоны и свидетельствует о ее диффузионном расслоении. Для окончательного синтеза однофазного сверхпроводникового купрата в обычных порошковых реакционных смесях требуются как более высокие температуры, так и значительно большая длительность обжига [9–12]. Последнее объясняется «возвратным» протеканием синтеза: сначала насыщение процесса расслоения, ведущее к снижению содержания целевого продукта, а затем его окончательное повышение в результате реакции (2).

Проведение синтеза с использованием прекурсора $\text{Y}_2\text{Ba}_4\text{O}_7$ (рис.5б) приводит к тому, что уже после 5 мин обжига при 880°C образуется практически однофазный сверхпроводник $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$, который после обычного для иттриевых ВТСП окисления при $T \approx 400^\circ\text{C}$ проявляет сверхпроводимость с $T_c \geq 90\text{ K}$.

Увеличение времени обжига при 880°C приводит к возрастанию содержания примесей в реакционной смеси (рис.5б). Это, видимо, также связано с нереакционным расслоением при взаимодействии $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ с такими фазами как $\text{Y}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$, которые могут появиться в шихте как локальные неоднородности [13].

Полученные результаты позволяют в полной мере оценить, насколько сильное влияние может оказать изучаемое расслоение реакционной

диффузионной зоны на протекание твердофазного синтеза в многокомпонентной системе.

Систематизированные знания о закономерностях и особенностях формирования и развития диффузионных реакционных зон позволят предложить оптимальные режимы синтеза многокомпонентных оксидных материалов.

Литература

1. Гегузин Я.Е. Диффузионная зона. М.: Наука, 1979. — С. 229–267.
2. Гусакова Л.Г., Приседский В.В., Климов В.В. Механизм развития реакционной зоны при твердофазном синтезе ниобатов свинца // Ж.неорган.химии, 1981. — Т. 26. — № 9. — С. 2335–2340.
3. Хауффе К. Реакции в твердых телах и на их поверхности. Ч.2. М.: ИЛ., 1963. — 230 с. (Hauffe K. Reaktionen in und an festen Stoffen. Bd.2. Berlin: Springer, 1955).
4. Кубашевский О., Гопкинс Б. Окисление металлов и сплавов. М.: ИЛ., 1955. — 428 с. (Kubaschewski O., Hopkins B.E. Oxidation of metals and alloys. London: Butterworths, 1953).
5. Третьяков Ю.Д. Химия нестехиометрических окислов. М.: Московский университет, 1974. — 364 с.
6. Кофстад П. Отклонение от стехиометрии, диффузия и электропроводность в простых оксидах металлов. М.: Мир, 1975. — 396 с. (Kofstad P. Nonstoichiometry, diffusion and electrical conductivity in binary metal oxides. N.Y.: Wiley-Interscience, 1972).
7. Бенар Ж. (ред.) Окисление металлов. Т.2. М.: Металлургия, 1968. — 499 с. (Benard J. (dir.) Oxydation des metaux. T.2. Paris: Gauthier-Villars, 1964).
8. Войтович Р.Ф., Головки Э.И. Высокотемпературное окисление металлов и сплавов. Киев: Наукова думка, 1980. — 295 с.
9. Можаяев А.П., Першин В.И., Шабатин В.П // ЖВХО им. Д.И. Менделеева, 1989. — 34. — № 4. — С. 504–508.
10. Кругляшов А.Л., Бушкова О.В., Жуковский В.М. // Журн. неорган. химии, 1995. — Т. 40. — № 9. — С. 1413–1418.
11. Фотиев А.А., Васильев В.Г., Слободин Б.В. // Журн. неорган. химии, 1996. — Т. 41. — № 8. — С. 1237–1242.
12. Ли С.Р., Олейников Н.Н., Гудилин Е.А. Проблемы и перспективы развития методов получения ВТСП материалов из расплавов // Неорган. материалы, 1993. — Т. 29. — № 1. — С. 3–17.
13. Приседский В.В., Мнускина И.В. // Доклады РАН, 2002. — Т. 385. — № 4. — С. 509–512.
14. Приседский В.В., Мнускина И.В. // Журн. неорган. химии, 2003. — Т. 48. — № 3. — С. 357–362.
15. Пат. 56041 А, Україна, 7 НО1В12/00, В.В.Приседський, І.В.Мнускіна. 15.04.2003, Бюл.№4, 2003.

О Приседский В.В., Виноградов В.М., Волкова Е.И., Мнускина И.В., Лебедев К.А., 2006

УДК 539.192

Высоцкий Ю.Б. (ДонНТУ), Беляева Е.А. (ДонНУ), Муратов Д.В. (ДонНТУ)

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ТЕРМОДИНАМИКИ ДИМЕРИЗАЦИИ Н-ТИОСПИРТОВ НА ПОВЕРХНОСТИ РАЗДЕЛА ФАЗ ВОДА/ПАР

В рамках полуэмперического метода РМЗ был проведен конформационный анализ мономеров и димеров нормальных тиоспиртов. Были построены поверхности потенциальной энергии мономеров и димеров от торсионных углов. Исходя из оптимизированных структур мономеров,