

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

**ВІСНИК
ПРИКАРПАТСЬКОГО НАЦІОНАЛЬНОГО
УНІВЕРСИТЕТУ**

імені Василя Стефаника

СЕРІЯ ХІМІЯ

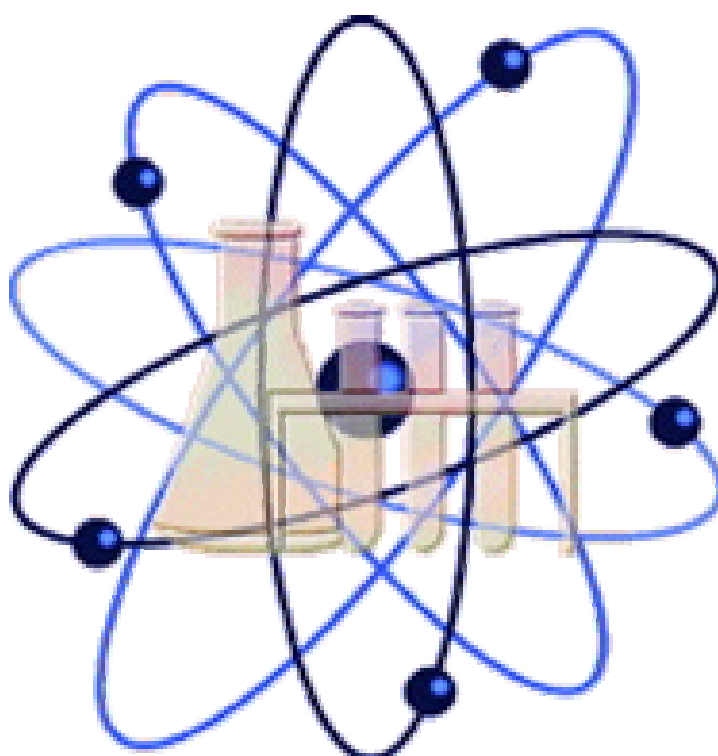
ВИПУСК ХІ



Івано-Франківськ
2011

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
Прикарпатський національний університет
імені Василя Стефаника

ВІСНИК
Прикарпатського національного університету
імені Василя Стефаника
Серія ХІМІЯ
ВИПУСК ХІ



НЕОРГАНІЧНА ХЕМІЯ
ХЕМІЯ ТВЕРДОГО ТІЛА
ФІЗИКА І ХЕМІЯ ПОВЕРХНІ ТВЕРДОГО ТІЛА
ФІЗИКА І ХЕМІЯ КОЛОЇДНИХ СИСТЕМ
ОРГАНІЧНА ХЕМІЯ
ФІЗИЧНА ХЕМІЯ
МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ
ХЕМІЧНА ТЕХНОЛОГІЯ
ТРИБОПОВЕРХНЕВІ ЯВИЩА
НАВЧАЛЬНІ ПРОГРАМИ З ХЕМІЇ
ПЕРСОНАЛІЇ

ПРАВИЛА ДЛЯ АВТОРІВ

ББК 541
В53

*Друкується за ухвалою Вченої Ради Прикарпатського національного
університету імені Василя Стефаника.
Протокол № 2 від 01.03.2011.*

Редакційна колегія: д.х.н. І.Ф. МИРОНЮК (*головний редактор*), д.т.н., проф. Г.О. СІРЕНКО (*заступник головного редактора*), Л.М. СОЛТІС (*відповідальний секретар*), д.х.н., проф. Б.М. ГУЦУЛЯК, д.х.н., проф. В.О. ЛАВРЕНКО, д.т.н., проф. П.І. МЕЛЬНИК, д.ф.-м.н., проф. Б.К. ОСТАФІЙЧУК, д.х.н., проф. З.Г. ПІХ, д.х.н., проф. Д.М. ФРЕЙК, д.х.н., проф. О.В. ШИЙЧУК, к.т.н., доц. В.П. БЕЖЕНАР к.х.н., доц. О.М. ВЕРСТА, к.т.н., доц. І.Ю. КОСТІВ, к.т.н., доц. С.А. КУРТА, к.х.н., доц. Б.Л. ЛИТВИН, к.х.н. А.В. ЛУЦАСЬ, к.х.н., доц. Є.Р. ЛУЧКЕВИЧ, к.т.н., доц. М.П. МАТКІВСЬКИЙ, к.х.н. Л.Я. МІДАК, к.х.н., доц. Т.М. ТАРАС, к.х.н. Т.Р. ТАТАР-ЧУК, к.т.н., доц. М.І. ХОМА.

Адреса редакційної колегії:

76000, м. Івано-Франківськ, вул. Галицька, 201, авд. 718.
Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника

**Вісник Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника. Серія
Хімія. – Івано-Франківськ: 2011. – Випуск XI. – 182 с.**

Тематична спрямованість Вісника: за результатами досліджень і наукові оглядові статті та рецензії за розділами: неорганічна хемія, органічна хемія, аналітична хемія, фізична і колоїдна хемія, хемія високомолекулярних сполук, пластичні маси, радіохемія, трибохемія, хемія і технологія мастильних матеріалів, композиційні матеріали, хемічна технологія, біоорганічна хемія (хемічні науки), хемія твердого тіла (хемічні науки), фізика твердого тіла (фізико-математичні науки), математичні методи в хемії і хемічній технології, українська хемічна термінологія та номенклатура тощо.

Сфера розповсюдження – загальнодержавна. Вісник адресується викладачам, студентам, науковим співробітникам вищих навчальних закладів, науковим співробітникам науково-дослідних інститутів Національної Академії Наук України та Академій галузевих Міністерств України.

**Newsletter Precarpathian National University named after Vasyl Stefanyk. Herald. Chemisry. –
Ivano-Frankivsk: 2011. – Part XI. – 182 p.**

The subject of Newsletter: the results of research and scientific review articles and reviews by section: Inorganic Chemistry, Organic Chemistry, Analytical Chemistry, Physical and Colloidal Chemistry, Chemistry of Highly Molecular Compounds, plastic material, Radiochemistry, Tribochemistry, Chemistry and Engineering of Lubrication Oil, Composite Materials, Chemical Technology, Bioorganic Chemistry (chemical sciences), Chemistry of Solid State (chemical sciences), Physics of Solid State (physical and mathematical sciences), mathematical methods in chemistry and chemical technology, Ukrainian chemical terminology and nomenclature etc.

Scope of dissemination is a national. Journal addressed teachers, students, researchers of higher education institutions, researchers of scientific and research institutes of the National Academy of Sciences of Ukraine and the Academy of sectoral Ministries of Ukraine.

Наукове видання зареєстроване Міністерством юстиції України. Свідоцтво про державну реєстрацію: Серія КВ № 13140-2024 від 25.07.2007 р.

Засновник: Державний вищий навчальний заклад «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника».

«Вісник Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника. Серія Хімія» затверджений Постановою Президії ВАК України № 1-05/2 від 27.05.2009 р. як фахове видання.

© Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника, 2011

Міністерство освіти і науки України
Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника

Наукове видання

ВІСНИК

**Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника
Серія Хімія. Випуск XI. 2011.**

Видається з 1995 р.

Адреса редакційної колегії:

76000, м. Івано-Франківськ, вул. Галицька, 201, авд. 718 (7 поверх).
Тел. 0342.71.49.26; 0342.77.64.15; 096.813.93.53.

Ministry of Education and Science of Ukraine
Precarpathian National University named after Vasyl Stefanyk

NEWSLETTER

Precarpathian National University named after Vasyl Stefanyk
Herald. Chemistry. Part XI. 2011.

Published since 1995

Editorial address:

Institute of Natural Sciences, Precarpathian National University named after Vasyl Stefanyk,
201, Galytska Str., Ivano-Frankivsk, 76000, Ukraine.
Tel. 0342.71.49.26; 0342.77.64.15; 096.813.93.53.

Листування

Катедра теоретичної і прикладної хемії,
Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,
вул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, 76025, Україна.

E-mail: sirenkog@ Rambler.ru

Correspondence

Department Theoretical and Applied Chemistry,
Precarpathian National University named after Vasyl Stefanyk,
57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76025, Ukraine.

E-mail: sirenkog@ Rambler.ru

Головний редактор: Миронюк І.Ф.

Старший редактор: Головчак В.М.

Літературний редактор: Сіренко Г.О.

Відповідальний за випуск: Солтис Л.М.

Комп'ютерний набір: автори статей.

Правка і верстка: Солтис Л.М.

Технічний редактор: Кузишин О.В.

Коректор: Гриців Н.С.

Під загальною редакцією доктора технічних наук, професора Сіренка Г.О.

Наукове видання зареєстроване Міністерством юстиції України.

Свідоцтво про державну реєстрацію серія КВ № 13140-2024 від 25.07.2007 р.

«Вісник Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника. Серія Хімія»
затверджений Постановою Президії ВАК України № 1-05/2 від 27.05.2009 р. як фахове видання

Передполіграфічна підготовка – Солтис Л.М.

Підписано до друку 25.02.2011 р. Формат 60×84. Папір офсетний. Гарнітура «Times New
Roman». Умовн. друк. арк. – 10,4. Обл. вид. арк. – 10,9. Замов. 37. Наклад 100 примір.

Видавець

Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника
76000, м. Івано-Франківськ, вул. С.Бандери, 1, тел. 0342.71.56.22

НЕОРГАНІЧНА ХЕМІЯ

УДК 547.791.8

О.М. Дуда¹, І.Ю. Костів¹²

Термічна обробка природного доломіту і взаємодія одержаних продуктів з водою

¹Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,
вул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, 76025, Україна
²Державний науково-дослідний інститут галургії, м. Калуш

Приведені результати дослідження процесу каустифікації природного доломіту за різними температурами та тривалості процесу. Визначені оптимальні умови проведення каустифікації доломіту, необхідного для одержання магнезіальних в'язучих. Визначено йонний склад продуктів взаємодії різних форм каустичного доломіту з водою.

Ключові слова: каустичний доломіт, магнезіальні в'язучі, хлоридмагнієві відходи.

О.М. Duda¹, I.Yu. Kostiv¹²

Thermal Processing of Natural Dolomite Cooperating of the Got Foods with Water

¹Vasyl Stefanyk¹ Precarpathian National University,
57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76025, Ukraine
²The State Scientific Research Institute of Gallurgy, Kalush

The brought results over of research of process of synthesize of natural dolomite at different temperatures and duration of process. Certain optimal terms of realization of synthesize dolomite, necessity are for the receipt of magnesium astringent. Ionic composition of foods of co-operation of different forms of caustic dolomite is certain with water.

Key words: caustic dolomite, magnesium astringent, magnesium chloride wastes.

Стаття поступила до редакції 21.01.2011; прийнята до друку 25.02.2011.

Вступ

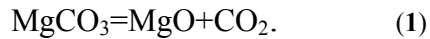
Понад 50 мільйонів кубометрів хлоридмагнієвих розчинів у великій кількості містяться у хвостосховищах Калуського калійного комбінату. З метою переробки та раціональної утилізації їх проводяться дослідження на одержання з них промислових продуктів, які користуються попитом у народному господарстві або як сировина чи напівпродукти в хемічній та інших галузях промисловости.

Мета та завдання дослідження полягає в розробці методу одержання на основі

хлоридмагнієвої сировини та каустичного доломіту магнезіальних в'язучих (так званих магнезіальних оксихлоридних цементів Сореля). Основним напрямком досліджень в цій галузі являється підбір оптимальних параметрів каустифікації доломіту. В зв'язку з цим вивчено процеси взаємодії води та хлоридмагнієвих розчинів з каустичним доломітом, одержаним за різних температурних умов та тривалості процесів термообробки та одержанням на їх основі магнезіальних в'язучих.

I. Теоретична частина

Доломіт являє собою подвійний магній і кальцій карбонат. При термічній обробці доломіт втрачає масу за рахунок вивільнення діоксиду вуглецю під час декарбоксилювання карбонатів. При температурі 773 К починає розкладатися магній карбонат на його оксид, при цьому від тривалости прокалювання залежить ступінь конверсії:



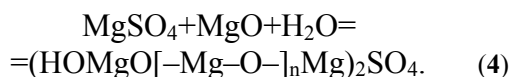
Кальцій карбонат починає розкладатися за температури ~1073 К за реакцією:



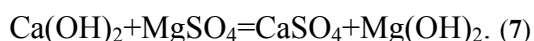
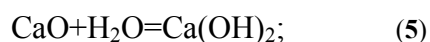
Одержаний за різних умов магній оксид (каустичний доломіт), має різну хемічну активність та здатність зв'язуватися затворювачами. Магній оксид зв'язується розчинами магнієвих солей і утворює неорганічний полімер – оксихлоридний або сульфоксидний магнезіальний цемент:



або



Кальцій карбонат не розкладається до температури 1073 К і тому являється наповнювачем для цементів, якщо ж температура термообработки вища за 1073 К, то кальцій карбонат частково розкладається і в цементі присутній кальцій оксид, який під час затворювання дає розчинні солі кальцію, що в процесі тужавіння викристалізуються, руйнуючи камінь. Процес можна представити за схемами:



Реакція (7) не є шкідливою, оскільки утворюються нерозчинні баластні продукти, а кальцій хлорид викристалізується у достатньо великій кількості.

Крім цього, у хлоридмагнієвих розсолах містяться розчинні хлориди натрію і калію, але вміст їх не перевищує одного відсотка і тому вони на властивости цементу суттєво не впливають.

II. Експериментальна частина

Найбільш вагомими факторами, які впливають на властивости каустичного доломіту являються температура та тривалість процесу термообработки доломіту. Було проведено ряд досліджень по зв'язуванню каустичного доломіту хлоридмагнієвими розчинами, одержаного в

інтервалах температур від 773 до 1273 К через кожні 323 К. При однакових термічних умовах досліджувалася оптимальна тривалість прокалювання – 2 і 3 год. Був взятий доломіт зі спеціалізованого гірничо-дробарного доломітового кар'єру в с. Коржова Монастирського району Тернопільської області. Доломітову фракцію 10-20 см перемелювали на лабораторній дробарці до дрібнодисперсного стану, близького до борошна дрібного помолу, і зважували на технохімічних лабораторних вагах до і після термообработки. Таким чином, було з'ясовано втрату маси доломіту за діоксидом вуглецю. Зразки доломітової муки брали по 100 г.

III. Результати та обговорення

Встановлено, що втрата маси при вказаних температурах та тривалости прокалювання зростає пропорційно цим параметрам. Значення втрати маси вказані в табл. 1.

Таблиця 1

Втрата маси доломіту (%)

Температура, К	Втрата маси доломіту (%) під час термообработки за:	
	2 год.	3 год.
773	0,8	0,8
823	1,5	1,5
873	3,2	3,2
923	4,4	4,4
973	23,3	26,8
1023	28,7	32,3
1073	35,6	39,5
1123	38,4	42,2
1173	44,8	45,1
1223	45,6	45,6
1273	47,4	47,4

Залежності втрати маси доломіту від температури і тривалости термообработки приведені на рис. 1 [Δm – втрата маси (%)].

Після термообработки зразків доломіту за різних температур, необхідно було визначити їх склад. З цією метою відбиралися проби каустифікованого за 2 год. доломіту в інтервалі температур 773–1273 К з кроком 373 К та проводилася їх аналіза. Спочатку дрібнодисперсний порошок продукту промивали гарячою дистильованою водою для гідролізу та вимивання малорозчинних сполук кальцію і магнію та підкисляли сильно розведеною хлороводневою кислотою до рН 5,5–6 для кількісного вимивання оксиду та гідроксиду магнію від його нерозчинного карбонату і розділяли рідку фазу від твердого залишку.

Для кількісної аналізи рідкої фази застосовували метод комплексонометрії, в якому титрантом виступав ЕДТА динатрію (комплексон III). Метод був використаний для визначення суміші йонів кальцію і магнію при їхній спільній

присутності в розчині за допомогою індикатора еріохрому чорного Т, а також буферного розчину амоніяка. Для окремого визначення йонів кальцію використаний той же титрант за допомогою індикатора мурексиду з хлористим натрієм та концентрованою їдкою натру.

Тверда залишкова фаза, в яку входили карбонати, була визначена гравіметрично. У кислому середовищі осаджували кальцій за допомогою амоній оксалату, осад розчиняли в сульфатній кислоті та визначили перманганатометрично. Магній визначили з попереднього фільтрату осадження кальцію: в кислому середовищі за допомогою розчину амоній оксалату осаджували йони магнію амоній гідрофосфатом. Осад термічно обробили за 1273 К і зважували. Йонний склад продуктів каустифікації приведений в табл. 2, 3.

Ступінь розкладу магнію карбонату приведений на рис. 2 [$C_{ом}$ – масова частка активного магнію оксиду (%)].

Ступінь розкладу кальцій карбонату приведений на рис. 3 [$C_{ок}$ – масова частка активного кальцій оксиду (%)].

Одержані форми каустичного доломіту оброблялися окремо розчинами магній хлориду та сульфату, оскільки в хлоридмагнієвих відходах присутні як хлорид, так (у меншій кількості) магній сульфат. Результати досліджень показали, що найміцніший камінь, після замикання вказаними розчинами, утворився за температури 973; 1023 та 1073 К. З цих результатів витікає, що хлоридмагнієві відходи калійних виробництв, які

містять ~30% магній хлориду і в значно меншій кількості магній сульфат, можна утилізувати безвідходно з одержанням магnezіальних цементів. Для вирішення цього технологічного завдання можна використовувати привозний доломіт, родовища якого розташовані в багатьох регіонах України та будувати такі виробництва за місцями розташування хвостосховищ із хлоридмагнієвими відходами калійних виробництв та родовищ природних бішофітів.

Таблиця 2

Склад продуктів термообробки доломіту на протязі 2 год. (%)

T, K	Ca (CaO)	Mg (MgO)	Ca (CaCO ₃)	Mg (MgCO ₃)
773	0	0,4	33	21,6
873	0	1,4	33	20,6
973	0,6	8,8	32,4	13,2
1073	2,8	10,9	31,2	11,1
1173	5,2	15,5	26,8	6,5
1273	7,3	16,1	35,7	5,9

Таблиця 3

Склад продуктів термообробки доломіту на протязі 3 год. (%)

T, K	Ca (CaO)	Mg (MgO)	Ca (CaCO ₃)	Mg (MgCO ₃)
773	0	0,4	33	21,6
873	0	1,4	33	20,6
973	0,7	10,2	32,3	11,8
1073	3,1	12,1	29,9	9,9
1173	5,2	15,5	26,8	6,5
1273	7,3	16,1	35,7	5,9

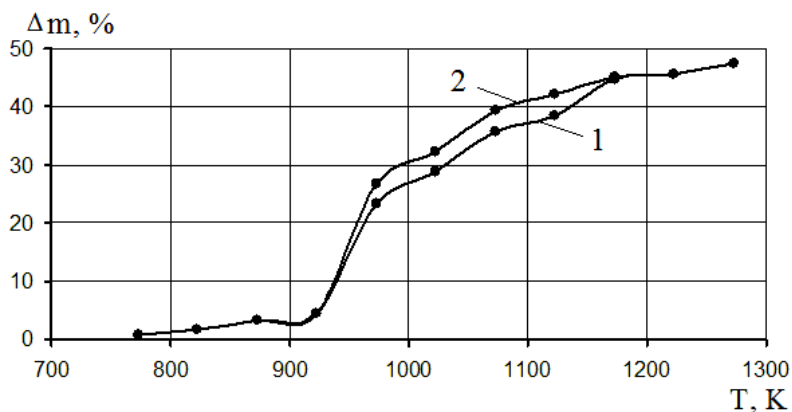


Рис. 1. Залежність втрати маси доломіту від температури термообробки за час: 1 – 2 год.; 2 – 3 год.

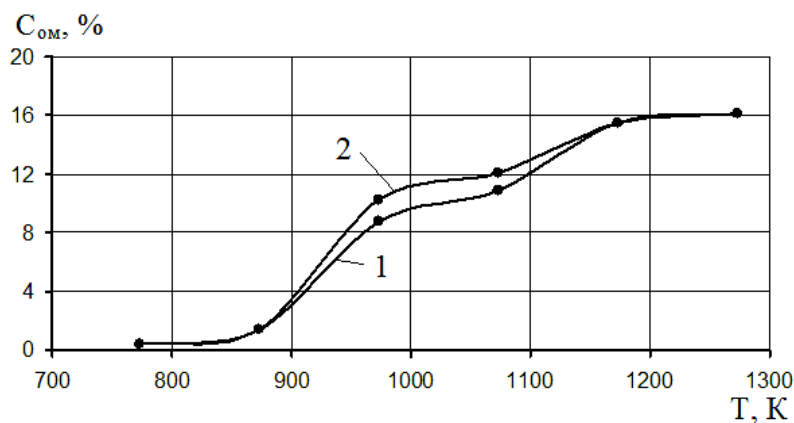


Рис. 2. Залежність ступеня розкладу магнію карбонату від температури термообробки доломіту за час: 1 – 2 год.; 2 – 3 год.

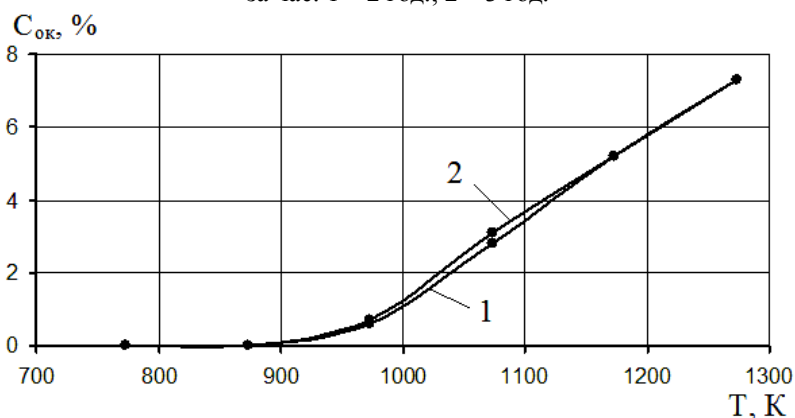


Рис. 3. Залежність ступеня розкладу кальцій карбонату від температури термообробки доломіту за час: 1 – 2 год.; 2 – 3 год.

Висновки

1. У процесі розчинення каустичного доломіту, одержаного в інтервалі температур від 773 до 1273 К, в дистильованій воді відбуваються процеси гідратації активного магній оксиду. Зі зростанням температури термообробки доломіту зростає ступінь конверсії карбонатної форми в оксидну, причому активність магній оксиду (до зв'язування розчинами магній хлориду чи сульфату) максимальна в інтервалі температур від 973 до 1073 К, далі, зі зростанням температури, процеси зв'язування пасивуються, і за температури 1273 К і вище магній оксид стає

інертним до води та розчинів солей магнію.

2. Наявність у рідкій фазі активного кальцію, після взаємодії каустичного доломіту з водою, помітно спостерігається у формах доломіту, одержаного за температури 1073 К та вище, хоча сліди кальцію аналітично виявляються в розчині після вимивання продуктів каустифікації при 973 К.

3. Для одержання в'язучого найбільш оптимальними являються доломіти, що каустифіковані за температури 973-1073 К, оскільки за нижчих температур масова частка активного магній оксиду дуже мала для зв'язування субстрату, а за вищих – занадто мала активність магнієвих сполук.

Література

1. **Ведь Е.И., Жаров К.Ф., Хоанг ван Фонг.** О механизме образования оксихлоридов магния при твердении магнезиальных цементов // – 1976. – Т. 49, № 10. – С. 240–243.
2. **Волженский А.В., Буров Ю.С., Колокольников В.С.** Магнезиальные вяжущие вещества. – Москва: Стройиздат, 1979. – С. 127, 234, 275.
3. **Кузнецов А.М.** Производство каустического магнезита. – Москва: Промстройиздат, 1948 – С. 357.
4. **Карапетьянц М.Х., Дракин С.Н.** Общая неорганическая химия. – Москва: Химия, 1981. – С. 323.
5. **Краткий справочник химика.** – Москва: Химия, 1989. – С. 157.
6. **Крешков А.П.** Основы аналитической химии. – Москва: Химия, 1970. – Т. 2. – С. 343.
7. **Воскресенский П.И.** Техника лабораторных работ. – Ленинград.: Химия, 1970 – С. 415.

Дуда О.М. – аспірант кафедри органічної та аналітичної хемії.

Костів І.Ю. – кандидат технічних наук, доцент кафедри органічної та аналітичної хемії, директор державного підприємства «Науково-дослідний інститут галургії».

Рецензент

Беженар В.П. – кандидат технічних наук, доцент кафедри органічної та аналітичної хемії Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника.

Т.Р. Татарчук

Вплив домішок оксидів лужних металів на природу активних центрів гематиту

*Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,
вул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, 76025, Україна*

У статті розглянуто зміну реакційної здатності $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ внаслідок введення у його структуру домішок оксидів лужних металів (Li_2O , Na_2O та K_2O). Природа активних центрів на поверхні дефектного гематиту встановлена на основі кристалоквазіхімічної моделі. Показано, що збільшення розчинності $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, легованого домішками Na_2O та K_2O , пояснюється локалізацією вільних електронів у кристалічній ґратці гематиту.

Ключові слова: гематит, кристалоквазіхімічна модель, активний центр, адсорбція, антиструктура.

T.R. Tatarchuk

Influence of Impurity Oxides of Alkali Metals on the Nature of Active Centers of Hematite

*Vasyl Stefanyk' Precarpathian National University,
57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76025, Ukraine*

The article examines the change of reactivity of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ as a result of the introduction of impurities in the structure of alkali metal oxides (Li_2O , Na_2O and K_2O). Nature of active centers on the surface of defective hematite established on the basis of the crystalquasichemical model. Shown that increasing the solubility of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, doped Na_2O and K_2O , explained by the localization of free electrons in the crystal lattice of hematite.

Key words: hematite, crystalquasichemical model, active center, adsorption, antistructure.

Стаття поступила до редакції 28.01.2011; прийнята до друку 25.02.2011.

Вступ

Незважаючи на низку публікацій [1-3], присвячених вивченню взаємодії простих і складних оксидних систем з різними середовищами, на сьогодні певна кількість важливих питань цієї взаємодії залишаються

нез'ясованими. Відомо, що швидкість розчинення оксидів металів визначається кількістю та зарядністю активних центрів на їх поверхні, проте питання природи таких центрів залишаються майже нез'ясованими.

Ферум (III) оксид у вигляді α -модифікації (гематит¹) знайшов широке застосування як

¹ **гематит** (гр. *háima*, род.відм. *háimatos* – кров), - у.ч. Безводна сполука феруму – основний мінерал залізних руд; червоний залізняк, залізний блиск, залізна слюдка, кривавик. Широко розповсюджений мінерал заліза. Fe_2O_3 , який містить до 70 % заліза, кристалізується в тригональній системі, кристали залізно-сірого кольору з напівметалевим блиском. У залежності від структури мінеральних агрегатів й форми кристалічних розрізняють: залізний блиск – кристали та крупнокристалічні зростки; залізна слюдка – лускаті агрегати; залізна роза – зростки пластинчатих кристалів у вигляді вінчика повної ружі або шипшини; червоний залізняк – щільні мілкокристалічні агрегати червоного кольору; червона скляна голова – щільні скупчення у вигляді бруньок; щільні або крихкі утворення.

Твердість гематиту 5,5 – 6 за мінералогічною шкалою, густина 5260 кг/м^3 , температура топлення 1867 K , колір високодисперсного порошку – вишнево-червоний. Гематит утворюється у родовищах різних генетичних типів і у різноманітних гірських породах разом з магнетитом, гетитом, кварцем та ін. мінералами при певному високому оксидному потенціалі середовища. Вміст феруму у суцільних гематитових рудах коливається від 50 до 65 %, тому їх застосовують для топлення та виготовлення чавунів і криць.

Найпотужніші родовища високоякісних гематитових руд пов'язані з найдавнішими докембрійськими залізними кварцитами (джеспилитами): Україна (Кривий Ріг); Росія (Курська магнітна аномалія, Урал, Сибір); США (Бірінгтон, озеро Верхне та ін.); Канада (р-н Лабрадор – Нью Квебек), Бразилія (штат Мінас-Жерайс); Індія (штати Біхар, Орісса, Мадхья-Прадеш); окремі країни Африки тощо.

[Словник української мови. т.ІІ. – Київ: Наукова думка, 1971. – С.48; БСЭ. – т.6. – Москва: Сов. энциклопедия, 1971. – С.205 – 206.]

активний каталізатор [4], компонент при виготовленні фотоелектродів та нелінійних оптичних матеріалів [5]. Проте введення оксидів металів ІА групи Періодичної системи хемічних первнів в оксидні напівпровідникові каталізатори суттєво змінює їх фізичні та хемічні властивості, створюючи домішкові дефекти. Тому, мета дослідження – провести аналізу і виявити особливості змін реакційної здатності ферум (ІІІ) оксиду внаслідок впливу домішок оксидів лужних металів (Li_2O , Na_2O , K_2O).

I. Експериментальна частина

Джерелом оксидів M_2O (де $\text{M}=\text{Li}$, Na , K) були використані відповідні карбонати кваліфікації «х.ч.», які в присутності Fe_2O_3 розкладаються за температур, нижчих від їх температури розкладу [6]:



У дослідах використовувався сухий порошок ферум (ІІІ) оксиду (ч.д.а.) α -модифікації (структурний тип $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$).

Синтез гематиту з домішками Li_2O , Na_2O та K_2O проводили за температури 1073 К на протязі двох годин у сухому очищеному повітрі при тиску $1,0325 \cdot 10^5$ Па з наступним повільним охолодженням. Вміст домішок становив 0,01; 0,02; 0,04; 0,06; 0,08 та 0,1 моль на 1 моль Fe_2O_3 . Для гомогенізації суміші використовували метод поступових розведень порошкових речовин.

X-проміневі дифрактограми отримували на установці ДРОН-3. Фокусування променів здійснювалося за схемою Брега-Брентано. Використовувалася X-промінева трубка БСВ-27 із Сг анодом. Напруга на трубці становила 30 кВ, анодний струм – 20 мА. Пучок X-променів колімувався² системою щілин Соллера та вертикальною щілиною. В якості детектора використано сцинтиляційний лічильник. Реалізувалася θ - 2θ методика сканування зразка з вертикальною щілиною на лічильнику. Запис дифрактограми здійснювався автоматично на ЕОМ в кроковому режимі, точність сканування становила $\pm 0,0005^\circ$. Для ідентифікації фаз використовували картотеку ICSD.

Для визначення кінетики розчинення дефектних зразків гематиту використано розчин хлоридної кислоти густиною 1190 кг/м^3 , який приготовлений з реактиву кваліфікації «х.ч.». Досліди проводили за температури 293 К. Наважку гематиту масою 0,15 г, зважену на електронних вагах з точністю $\pm 10^{-4}$ г, вводили в термостатований реакційний посуд, який містив

водний розчин хлоридної кислоти. Воднодисперсну суміш перемішували на протязі 15 хв. Розчин фільтрували, після чого аліквотну частину отриманих фільтратів (0,5 мл) поміщали в колбу об'ємом 50 мл і доводили до мітки дистильованою водою. Концентрацію йонів Fe^{3+} в пробах фільтрату визначали фотоколориметричним методом згідно [7].

II. Результати та обговорення

1. Суть впливу домішок M_2O (де $\text{M}=\text{Li}$, Na , K) полягає в розчиненні катіонів домішок у кристалічній ґратці $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, внаслідок чого змінюється її електронний стан. Це, в свою чергу, впливатиме на протікання адсорбційно-десорбційних процесів та гетерогенних хемічних реакцій в системі «тверде-рідке».

2. Ідентифікація дифрактограм отриманих зразків дефектного гематиту (рис. 1) показує, що не у всьому діапазоні концентрацій домішок M_2O утворюється твердий розчин на основі гематиту. Так, зокрема домішка Li_2O при вмісті 0,04 моль на 1 моль Fe_2O_3 утворює з гематитом шпінельну фазу LiFe_5O_8 ($a=0,8327 \text{ нм}$), про що свідчить присутність ліній нової (феритної) фази. Інтенсивність дифракційних максимумів, характерних для феритної фази, при збільшенні вмісту Li_2O зростає, а інтенсивність дифракційних максимумів, характерних для $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, зменшується. Тобто у випадку Li_2O як домішки утворення твердого розчину спостерігається до утворення $\text{Fe}_{1,96}\text{Li}_{0,04}\text{O}_3$. Під час введення Na_2O і K_2O в структуру гематиту твердий розчин утворюється у всьому діапазоні концентрацій (на дифрактограмах відсутні лінії нових фаз).

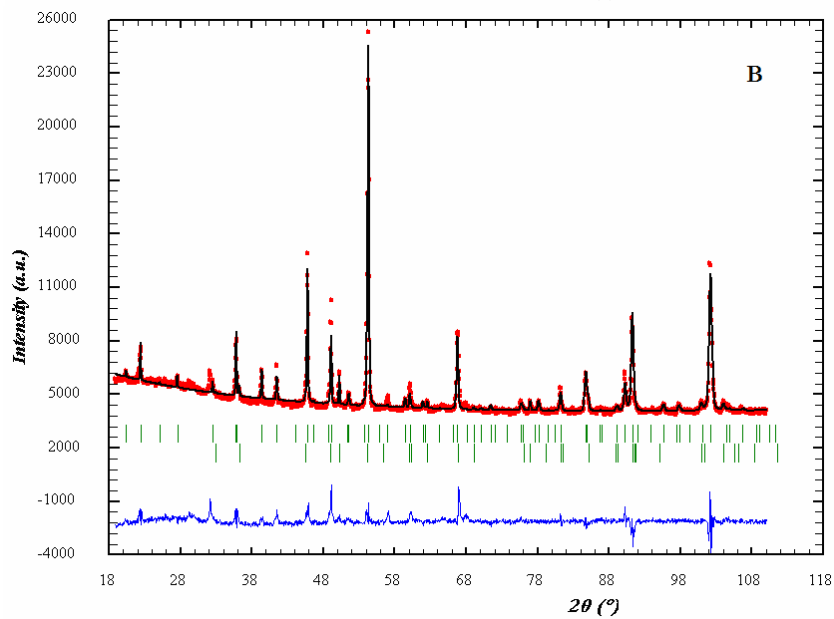
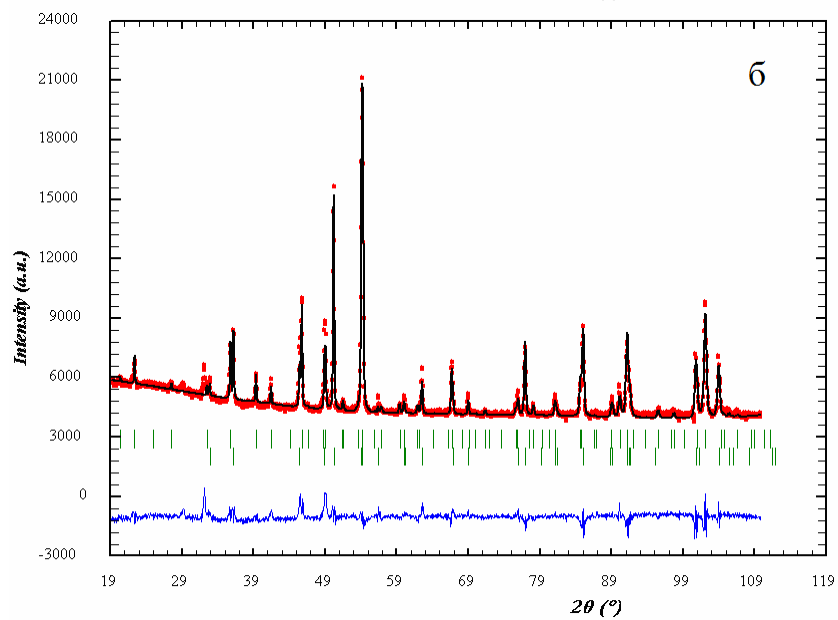
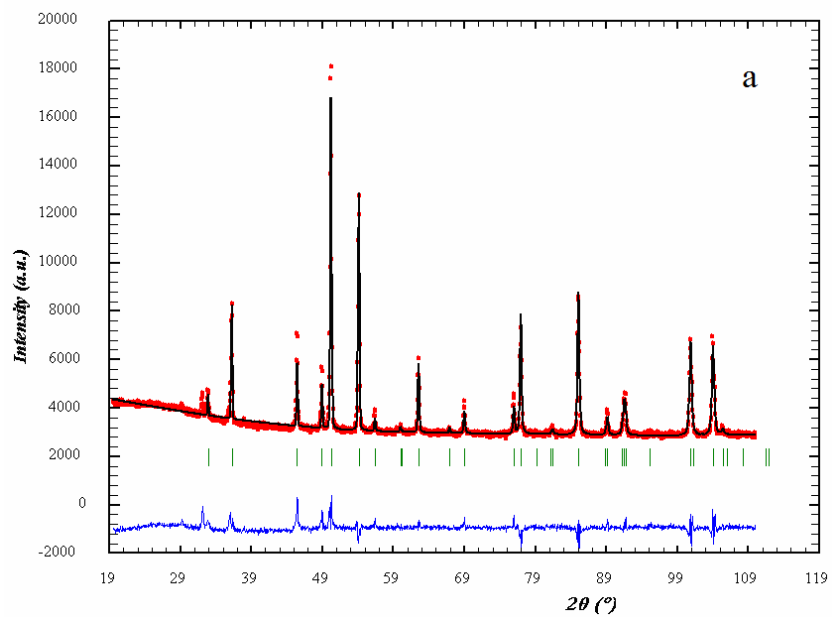
3. Для з'ясування природи активних центрів на поверхні гематиту проводилось розчинення синтезованих зразків у водному розчині хлоридної кислоти. На основі експериментально отриманих даних про кількість йонів Fe^{3+} , які перейшли в розчин, розраховувався ступінь розчинності матричної сполуки (рис. 2).

Як видно з рис. 2, домішка Li_2O зменшує реакційну здатність гематиту, в той час як Na_2O і K_2O її підвищують. Проте, перш ніж обговорювати отримані результати, слід розглянути найбільш ймовірні механізми входження катіонів лужних металів у структуру гематиту.

4. В роботі використано кристалоквазіхемічну модель [8], яка дозволяє оцінити природу та концентрацію власних та домішкових дефектів і спрогнозувати їх вплив на фізико-хемічні властивості сполук.

² **коліматор** (від лат. collineo – націлююся). Оптична система для одержання пучка паралельних променів [колімація (від лат. collineo – націлююся) – інструментальна похибка в оптичних приладах, яка виникає внаслідок відхилення від перпендикулярності вісі обертання труби до її оптичної вісі].

[Сучасний словник іншомовних слів. – Київ: Довіра, 2006. – 790 с. – (Словники України). – ISBN 966-507190-4.]



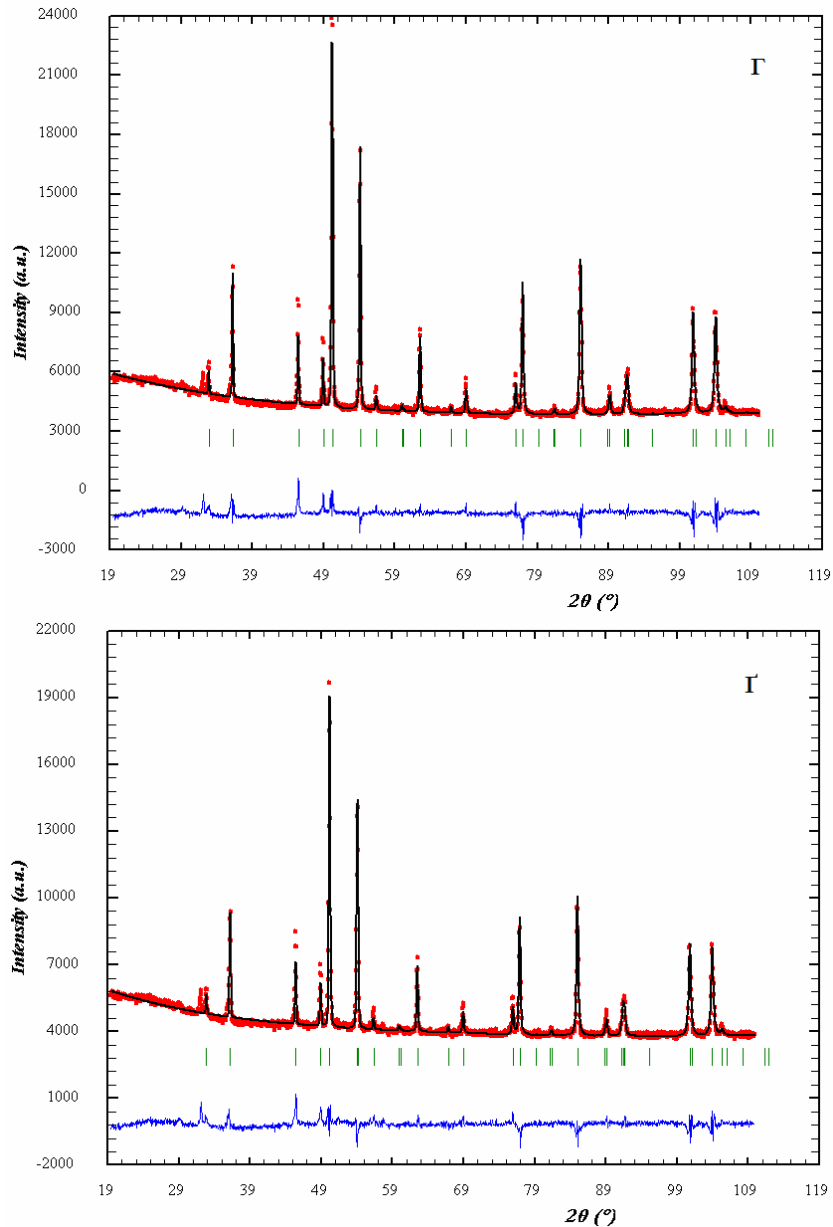


Рис. 1. Дифрактограми зразків бездомішкового гематиту (а) та дефектного гематиту з вмістом 0,04 моль (б) і 0,1 моль (в) Li_2O та 0,01 моль (г) і 0,1 моль (д) Na_2O .

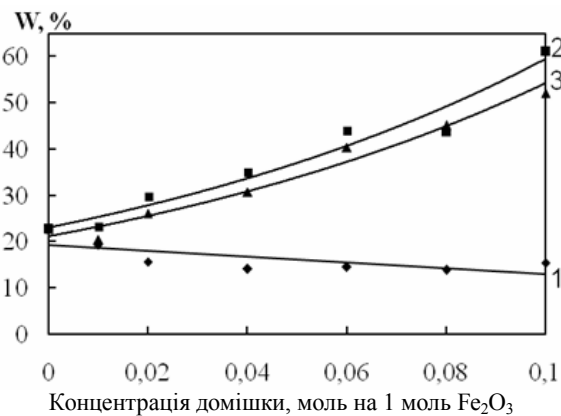
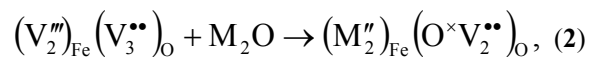
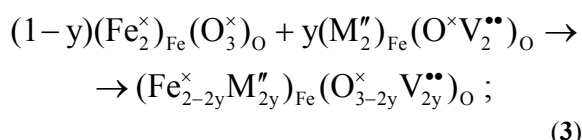


Рис. 2. Залежність ступені розчинення (W) ферум (III) оксиду від вмісту та природи домішок: 1 – Li_2O ; 2 – Na_2O ; 3 – K_2O .

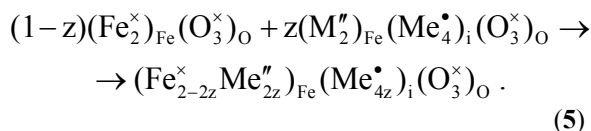
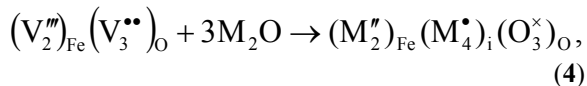
Структура гематиту з позиції кристалоквазіхемії записується таким чином: $(\text{Fe}_2^\times)_{\text{Fe}}(\text{O}_3^\times)_\text{O}$. Атоми Феруму та Оксигену мають ефективний нульовий заряд (\times), тобто домішкові активні центри тут відсутні. Антиструктура гематиту матиме вигляд $(\text{V}_2^{\text{III}})_{\text{Fe}}(\text{V}_3^{\text{II}})_\text{O}$, де $\text{V}_{\text{Fe}}^{\text{III}}$ – негативно заряджена катйонна вакансія, $\text{V}_\text{O}^{\text{II}}$ – позитивно заряджена анійонна вакансія. Вхідження донорної домішки M_2O у $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ можна описати за двома схемами:

а) механізм А (коли враховується стехіометрія за катйоном):





б) механізм Б (коли враховується стехіометрія за аніоном):



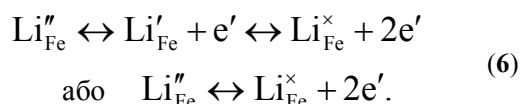
Як видно з (2) – (5), у процесі синтезу в кристалічній ґратці гематиту виникають електронні дефекти, тобто йони лужних металів із невластивим їм негативним зарядом, аніонні вакансії або дефекти вкорінення (позначені символом «і»). Саме вони і впливають на реакційну здатність зразків.

Враховуючи розміри йонів ($r(\text{Li}^+) = 0,068$ нм, $r(\text{Na}^+) = 0,098$ нм, $r(\text{K}^+) = 0,133$ нм), утворення розчинів вкорінення у випадку йонів Na^+ та K^+ є малоімовірним. Очевидно відбувається заміщення катйонів матричної фази катйонами Na^+ та K^+ , тобто для них реалізується механізм А. Натомість входження домішки Li_2O в структуру гематиту описуватиметься механізмом Б. Типи дефектів у синтезованих зразках наведені в табл. 1.

Поведінка дефектних зразків $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ у водному розчині кислоти визначатиметься

акцепторною природою йонів гідроксонію H_3O^+ (спрощено – протонів H^+). Адсорбційна здатність поверхні гематиту залежатиме від концентрації локалізованих електронів: чим вона вища, тим інтенсивніше відбуваються адсорбційно-хімічні процеси.

Підвищення вмісту літію в Fe_2O_3 призводить до зменшення розчинності дефектних зразків. Збільшується концентрація йонів літію в підґратці феруму, що, в свою чергу, прискорює дисоціацію зарядженого дефекту:



Зростання кількості нелокалізованих електронів, а отже, і зменшення кількості локалізованих електронів, призводить до зменшення ймовірності адсорбції протонів H^+ під час розчинення дефектних зразків у кислоті. Тобто концентрація активних центрів, якими є локалізовані на кристалічній ґратці електрони, зменшується.

У випадку Na_2O і K_2O аніонна вакансія $\text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet}$ захоплює електрони, які розміщені на $\text{Na}_{\text{Fe}}^{\prime\prime}$ і $\text{K}_{\text{Fe}}^{\prime\prime}$, переходячи, тим самим, в нейтральну. Спостерігається локалізація вільних електронів, зростає кількість активних центрів, чим і пояснюється збільшення розчинності Fe_2O_3 , легованого домішками Na_2O і K_2O .

Таблиця 1

Природа дефектів у гематиті, легованого домішками оксидів лужних металів

Домішка	Природа дефектів	Квазіхімічні рівняння за участю електронів	Опис
Li_2O	$\text{Li}_{\text{Fe}}^{\prime\prime}, \text{Li}_\text{i}^\bullet$	$\text{Li}_{\text{Fe}}^{\prime\prime} \leftrightarrow \text{Li}_{\text{Fe}}^{\times} + 2e'$	збільшується концентрація делокалізованих електронів
Na_2O	$\text{Na}_{\text{Fe}}^{\prime\prime}, \text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet}$	$\text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet} + 2e' \leftrightarrow \text{V}_\text{O}^\times$	збільшується концентрація локалізованих електронів
K_2O	$\text{K}_{\text{Fe}}^{\prime\prime}, \text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet}$	$\text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet} + 2e' \leftrightarrow \text{V}_\text{O}^\times$	

Висновки

Механізм впливу домішок оксидів лужних металів зводиться до підсилення дефектності кристалічної ґратки гематиту, що обумовлює зміну адсорбційної здатності частинок

дефектного $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ по відношенню до H^+ : підвищення її у випадку введення Na_2O і K_2O та послаблення при введенні Li_2O . Визначальну роль відіграють локалізовані електрони, які, враховуючи кристалоквазіхімічну модель, виступають активними центрами адсорбційних процесів.

Література

1. **Кинетические закономерности** растворения оксидов железа (III) различной термической и химической предистории в соляной кислоте /Н.В.Дворецкий, Л.Г.Аниканова, З.Г.Мальшева, Г.Н.Кошель // Журнал прикладной химии. – 2002. – т.75, №8. – С.1233-1236.

2. **Закономерности взаимодействия** в системе магнетит-водная среда. 2. Щелочные среды / Б.А.Хоришко, А.Л.Травин, В.Ф.Станиславчик и др. //Химия и химическая технология. – 2004. – т.47, №1. – С.38-43.
3. **Скрипгун И.Н., Зарубицкий О.Г.** Растворимость оксидов олова и свинца в щелочно-солевых расплавах // Украинский химический журнал – 2003. – т.69, №5. – С.17-19.
4. **Караваев М.М., Засорин А.П., Клещев Н.Ф.** Каталитическое окисление аммиака. – Москва: Химия, 1983. – 232 с.
5. **Wang X.-G., Weiss W., Shaikhutdinov Sh.K.** The Hematite (α -Fe₂O₃)(0001) Surface: Evidence for Domains of Distinct Chemistry //Physical Review Letters. – 1998. – V.81, №5. – P.1038-1041.
6. **Кебало Г.І., Лісняк С.С., Татарчук Т.Р.** Механізм реакції в системі гематит-карбонат літію // Украинский химический журнал. – 2004. – т.70, №4. – С.94-97.
7. **ГОСТ 10555-75.** Реактивы и особо чистые вещества: Колориметрический метод определения содержания примеси железа. – Москва: Изд-во стандартов, 1988. – 16 с.
8. **Лісняк С.С.** Кристаллоквазіхімічна модель дослідження в хімії твердого тела // Неорганические материалы. – 1992. – т.28, №9. – С.1913-1917.

Татарчук Т.Р. – кандидат хімічних наук, доцент кафедри неорганічної та фізичної хемії.

Рецензент

Сіренко Г.О. – доктор технічних наук, професор, завідувач кафедри неорганічної та фізичної хемії Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника.

УДК 621.315.592: 533

В.В. Прокопів (мол.)

n_x – P – T -діаграми рівноваги для CdTe, PbTe, SnTe при двотемпературному відпалі

*Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,
вул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, 76025, Україна*

У рамках кристалохемічного формалізму квазіхімічних рівнянь утворення точкових дефектів для двотемпературного відпалу одержано аналітичні вирази залежностей концентрації носіїв заряду (n_x) від технологічних факторів: температури відпалу (T); парціального тиску пари телуру (P_{Te_2}), металу (P_M). Побудовані просторові n_x – P_{Te_2} – T -діаграми та визначені умови формування матеріалу n - і p -типу провідності із наперед заданою концентрацією носіїв струму.

Ключові слова: напівпровідники, точкові дефекти, квазіхімічні рівняння, діаграми рівноваги.

V.V. Prokopiv (Jr)

n_x – P – T -diagrams of Equilibrium for CdTe, PbTe, SnTe of Two Temperature Annealing

*Vasyl Stefanyk' Precarpathian National University,
57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76025, Ukraine*

Within the framework for the two temperature annealing analytical expressions of dependences of concentration of transmitters of charge (n_x) are got formalism of quasichemical equations of formation of point defects from technological factors: temperatures of annealing (T); partial pressure of pair of телуру (P_{Te_2}), to the metal (P_M). Spatial n_x – P_{Te_2} – T -diagrams is built but the terms of forming of material of n - and p -type are certain as conductivity with the beforehand set concentration of transmitters of current.

Key words: semiconductors, point defects, quasichemical equations, diagrams of equilibrium.

Стаття постуила до редакції 28.01.2011; прийнята до друку 25.02.2011.

Вступ

Халькогеніди металів II і IV груп Періодичної таблиці первнів мають широке використання у напівпровідниковій техніці:

- детектори жорсткого випромінювання, перетворювачі сонячної енергії, елементи телекомунікаційних мереж (CdTe) тощо [1];
- базові матеріали для термоелектричних перетворювачів теплової енергії, фотоприймальних і випромінювальних структур ІЧ-діапазону (PbTe, SnTe) тощо [2].

Ступінь практичного використання кристалів визначається можливостями їх одержання із

наперед заданими властивостями, зокрема, з певною концентрацією носіїв струму, n - чи p -тип провідності і т. ін. Так, у нелегованих кадмій (плюмбум, станум) телуридах тип і концентрація вільних носіїв заряду зумовлені власними точковими дефектами кристалічної ґратки: вакансіями металу і халькогену та міжвузловими атомами [1, 2]. Ступінь відхилення від стехіометрії та дефектна підсистема кристалів визначається умовами вирощування та обробки матеріалу (температура, тиск, склад пари тощо). Серед ефективних технологічних процесів слід відзначити метод двотемпературного відпалу кристалів при заданих температурі (T) і

парціальному тиску пари компонентів P_{Te_2} , P_M ($M - Cd, Pb, Sn$) (рис. 1) [3]. Для аналітичного опису залежностей типу провідності і концентрації носіїв струму від технологічних факторів використовують метод квазіхімічного моделювання [4].

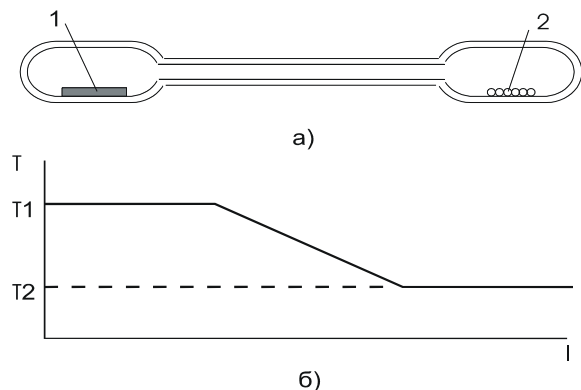


Рис. 1. Схема ампули для двотемпературного відпалу (а) і профіль температури (б): 1 – кристали $MeTe$; 2 – компоненти Te (Me) [8].

Мета роботи полягала в тому, щоби на основі кристалохемічних підходів одержати аналітичні вирази і побудувати просторові діаграми для залежності концентрації носіїв струму та температури термодинамічного $n-p$ -переходу при двотемпературному відпалі кристалів та встановити умови формування кристалів із заздалегідь заданими електричними параметрами.

I. Кристалофізика дефектних підсистем

Кристалохемічний підхід для опису впливу технологічних факторів на концентрацію носіїв струму вимагає знання типу точкових дефектів та їх зарядового стану.

Кадмій телурид кристалізується в структурі цинкової обманки (сфалерит) (рис. 2) [5]. Просторова група сфалериту $F\bar{4}3m$. На одну елементарну комірку припадає чотири молекули $CdTe$. Кожний атом Cd (Te) має навколо себе чотири атоми Te (Cd), розмішених у вершинах правильного тетраедра на відстанях $\sqrt{3}a/4$, де a – параметр кубічної ґратки. Будь-який атом одного виду оточений дванадцятьма атомами того ж виду, розмішених на відстанях $\sqrt{2}a/2$. Структуру $CdTe$ можна представити як дві гранецентровані ґратки кадмію і телуру, які зміщені одна відносно одної на чверть тілесної діагоналі кубічної комірки. Вона відповідає щільній упаковці ...ABCABC... (рис. 2).

Основними видами точкових дефектів у структурі типу $NaCl$, в якій кристалізуються пльобум і станум телуриди, є вакансії в

катионних і аніонних підґратках, міжвузлові атоми в тетраедричних порожнинах, які не зайняті власними йонами, а також їх комплексами (рис. 3) [2]. Головним питанням при цьому є їх зарядовий стан, який визначають різними методиками фізичних досліджень: фотолюмінесценція, X-промінева люмінесценція, ЕПР, ЯМР та інші.

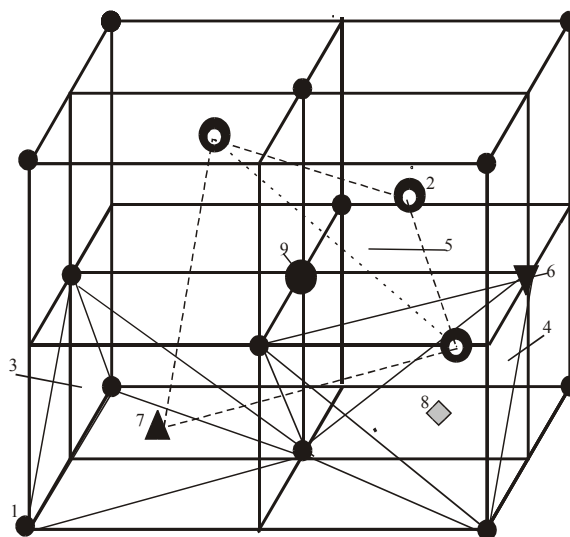


Рис. 2. Точкові атомні дефекти у кристалічній структурі $CdTe$ типу сфалериту: 1 – атом кадмію Cd_{Cd} ; 2 – атом телуру Te_{Te} ; 3, 4 – тетраедрична порожнина в оточенні кадмію; 5 – тетраедрична порожнина в оточенні телуру; 6 – вакансія кадмію V_{Cd} ; 7 – вакансія телуру V_{Te} ; 8 – вкорінений атом телуру Te_i ; 9 – вкорінений атом кадмію Cd_i .

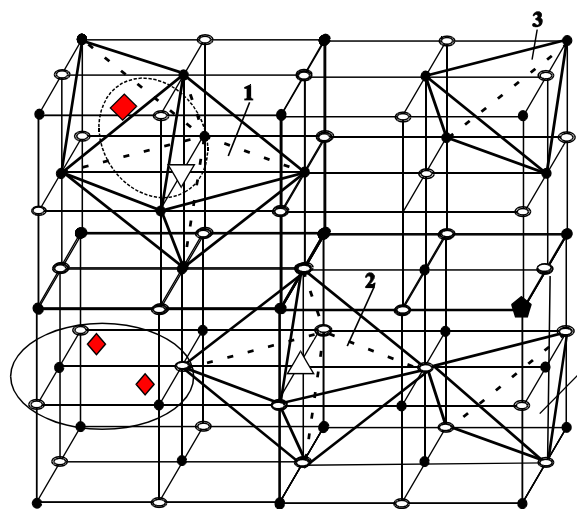


Рис. 3. Модель дефектів у кристалічній ґратці типу $NaCl$: ● – атом $Pb(Sn)$; ○ – атом Te ; 1, 2 – октаедричні порожнини в оточенні металу (телуру); 3, 4 – тетраедричні порожнини в оточенні металу (телуру); 5 – вакансія металу; 6 – вакансія телуру; 7 – вкорінений первень III групи (Al); 8 – первень третьої групи на місці $Pb(Sn)$; 9 – комплекс; 10 – окрема фаза A_2Te_3 [13].

II. Квазіхімічні рівняння утворення точкових дефектів

2.1. Кадмій телурид. Рівноваговий стан власних точкових дефектів кристалів CdTe при їх термічному відпалі у паровій фазі кадмію P_{Cd} можна описати системою квазіхімічних рівнянь (табл. 1) [6]. Тут: індекс V – пара; Cd_{Cd} – атоми у вузлі; Cd_i , Te_i – міжвузлові атоми; V_{Cd} , V_{Te} – вакансії кадмію і телуру відповідно; e^- – електрони; h^+ – дірки; « \leftrightarrow » і « \rightleftharpoons » – знаки заряду.

У вибраній моделі реакція I описує збудження власної провідності, реакція II – рівновагу «пара кадмію – вакансії телуру»; реакції III і VI – рівновагу «пара кадмію – міжвузлові атоми кадмію і телуру» відповідно; реакція IV-V – рівновагу «пара кадмію – вакансії кадмію»; VII – повне рівняння електронейтральності. Сумісний розв'язок системи рівнянь I-VI дає можливість визначити концентрацію дефектів через константи рівноваги K , парціальний тиск пари кадмію P_{Cd} та концентрацію електронів n :

$$\left[V_{Cd}^- \right] = K_{11} \cdot n / P_{Cd} \quad (1)$$

$$\left[V_{Cd}^{2-} \right] = K_{10} \cdot n^2 / P_{Cd}; \quad (2)$$

$$\left[Te_i^- \right] = K_{12} \cdot n / P_{Cd}; \quad (3)$$

$$\left[Cd_i^{2+} \right] = K_9 \cdot P_{Cd} / n^2; \quad (4)$$

$$\left[V_{Te}^{2+} \right] = K_8 \cdot P_{Cd} / n^2. \quad (5)$$

Маючи вирази для концентрації дефектів (1)-(5) і враховуючи умову повної електронейтральності (табл. 1, VII), можна записати рівняння для визначення концентрації електронів n :

$$2 \cdot K_{10} \cdot n^4 + (K_{11} + K_{12} + P_{Cd}) \cdot n^3 - K_1 \cdot P_{Cd} \cdot n - 2 \cdot P_{Cd}^2 \cdot (K_8 + K_9) = 0. \quad (6)$$

Холлівську концентрацію носіїв струму n_X , що визначають на експерименті, знаходять з умови, що $n_X = n-p$. Оскільки $p = K/n$ (табл. 1, I), тоді

$$n_X = n - K/n. \quad (7)$$

Маючи на увазі, що термодинамічний $n-p$ -перехід настає за умови $n=p$, з рівняння електронейтральності (табл. 1, VII) одержимо вираз для парціального тиску кадмію P_{Cd}^* , що відповідає термодинамічному $n-p$ -переходу:

$$P_{Cd}^* = \left(\frac{(K_1)^{3/2} \cdot (K_{11} + K_{12} + 2 \cdot K_{10} \cdot (K_1)^{3/2})}{2 \cdot (K_8 + K_9)} \right)^{1/2}. \quad (8)$$

2.2. Плюмбум телурид. Знаючи тип дефектів PbTe (рис. 3) і їх зарядові стани термодинамічну рівновагу кристалічної ґратки за двотемпературним відпалом можна описати системою квазіхімічних рівнянь, що наведені в табл. 2 [7].

Реакція (I) описує утворення нейтральних вакансій та міжвузлових атомів плюмбуму за механізмом Френкеля, а (V) – нейтральних вакансій плюмбуму при взаємодії з парою телуру; (II)-(III) – реакції йонізації утворених дефектів; (IV) – реакція збудження власної провідності. Рівняння (VI) – загальна умова електронейтральності кристала.

Рівняння (I)-(VI) дають можливість визначити концентрацію електронів n через константи рівноваги K та парціальний тиск пари телуру P_{Te} . Отримуємо рівняння 3-го степеня відносно n :

$$An^3 + Bn^2 - C = 0, \quad (9)$$

де

$$\begin{cases} A = 2K'_b \cdot R^2; \\ B = K_i \cdot R(K_b \cdot R + K_i); \\ C = K_i^2(K_a \cdot K_f + K_i \cdot R). \end{cases}$$

Таблиця 1

Квазіхімічні реакції утворення власних точкових дефектів у кристалах кадмій телуриду та їх константи рівноваги $K=K^0 \exp(-\Delta H/kT)$ [1]

Позначення реакції	Рівняння реакції	Константа рівноваги	K , (см^{-3} , Па)	ΔH , eВ
I	$0 \leftrightarrow e^- + h^+$	$K_i = np$	$5 \cdot 10^{39}$	1,50
II	$Cd^V \leftrightarrow Cd_{Cd}^0 + V_{Te}^{2+} + 2e^-$	$K_8 = \left[V_{Te}^{2+} \right] P_{Cd}^{-1} n^2$	$3 \cdot 10^{57}$	1,47
III	$Cd^V \leftrightarrow Cd_i^{2+} + 2e^-$	$K_9 = \left[Cd_i^{2+} \right] n^2 P_{Cd}^{-1}$	$8 \cdot 10^{60}$	2,09
IV	$Cd_{Cd}^0 + 2e^- \leftrightarrow V_{Cd}^{2-} + Cd^V$	$K_{10} = \left[V_{Cd}^{2-} \right] P_{Cd} n^{-2}$	$1 \cdot 10^{15}$	1,14
V	$Cd_{Cd}^0 + e^- \leftrightarrow V_{Cd}^- + Cd^V$	$K_{11} = \left[V_{Cd}^- \right] P_{Cd} n^{-1}$	$8 \cdot 10^6$	2,08
VI	$CdTe + e^- \leftrightarrow Te_i^- + Cd^V$	$K_{12} = \left[Te_i^- \right] P_{Cd} n^{-1}$	395	1,19
VII	$n + \left[V_{Cd}^- \right] + 2 \left[V_{Cd}^{2-} \right] + \left[Te_i^- \right] = p + 2 \left[Cd_i^{2+} \right] + 2 \left[V_{Te}^{2+} \right]$			

Таблиця 2

Квазіхімічні реакції утворення власних точкових дефектів у кристалах плумбум телуриду та їх константи рівноваги $K=K^0 \exp(-\Delta H/kT)$ [1]

Позначення реакції	Рівняння реакції	Константа рівноваги	K, (см ⁻³ , Па)	ΔH, eV
I	$Pb_{Pb} = Pb_i^0 + V_{Pb}^0$	$K_F = [V_{Pb}^0] \cdot [Pb_i^0]$	$4,8 \cdot 10^{48}$	2,96
II	$Pb_i^0 = Pb_i^+ + e^-$	$K_a = [Pb_i^+] \cdot n / [Pb_i^0]$	$1,25 \cdot 10^{15} \cdot T^{3/2}$	0,01
IIa	$Pb_i^0 = Pb_i^{2+} + 2e^-$	$K'_a = [Pb_i^{2+}] \cdot n^2 / [Pb_i^0]$	$1,56 \cdot 10^{30} \cdot T^3$	0,02
III	$V_{Pb}^0 = V_{Pb}^- + h^+$	$K_b = [V_{Pb}^-] \cdot p / [V_{Pb}^0]$	$1,83 \cdot 10^{15} \cdot T^{3/2}$	0,01
IIIa	$V_{Pb}^0 = V_{Pb}^{2-} + 2h^+$	$K'_b = [V_{Pb}^{2-}] \cdot p^2 / [V_{Pb}^0]$	$3,35 \cdot 10^{30} \cdot T^3$	0,02
IV	$"0" = e^- + h^+$	$K_i = n \cdot p$	$7,42 \cdot 10^{29} \cdot T^3$	0,38
V	$\frac{1}{2} Te_2^V = V_{Pb}^0 + Te_{Te}^0$	$K_{Te_2^V} = [V_{Pb}^0] \cdot P_{Te_2}^{-1/2}$	$4,0 \cdot 10^{17}$	0,28
VI	$[V_{Pb}^-] + 2[V_{Pb}^{2-}] + n = [Pb_i^+] + p$			

Знаючи концентрацію електронів і користуючись співвідношеннями (I)-(V), можна знайти холлівську концентрацію носіїв заряду n_x , концентрацію дірок p , одно- та двозарядних вакансій плумбуму $[V_{Pb}^-]$, $[V_{Pb}^{2-}]$, одно- та двозарядних міжвузлових атомів плумбуму $[Pb_i^+]$, $[Pb_i^{2+}]$:

$$n_x = n - K_i; p = K_i / n; \quad (10)$$

$$[V_{Pb}^-] = K_b \cdot R \cdot n \cdot K_i^{-1}; \quad (11)$$

$$[Pb_i^+] = K_a K_F R^{-1} n^{-1}; \quad (12)$$

$$[Pb_i^{2+}] = K'_a K_F R^{-1} n^{-2}; \quad (13)$$

$$[V_{Pb}^{2-}] = K'_b \cdot R \cdot n^2 \cdot K_i^{-2}, \quad (14)$$

де $R = K_{Te_2^V} P_{Te_2}^{1/2}$.

2.3. Станум телурид. Рівновагу «кристал-пара» ($SnTe - P_{Te_2}$) під час двотемпературного відпалу можна описати за допомогою квазіхімічних рівнянь, приведених у табл. 3 [8]. Зауважимо, що тут прийнято до уваги той факт, що ділянка гомогенності SnTe повністю зміщена до халькогену (телуру), що є причиною формування вакансій у катіонній підгратці V_{Sn}^{2-} , V_{Sn}^{4-} (табл. 3).

Реакція (I) описує утворення нейтральних вакансій за механізмом Шоттки, а (II) –

нейтральних вакансій плумбуму при взаємодії з паровою халькогену; (III)-(IV) – реакцію йонізації утворених вакансій; (V) – реакцію збудження власної провідності; рівняння (VI) – загальну умову електронейтральності кристала.

Рівняння (I)-(VI) дають можливість визначити концентрацію дірок p через константи квазіхімічних реакцій K і парціальний тиск пари телуру P_{Te_2} ($R = K_{Te_2^V} \cdot P_{Te_2}^{1/2}$):

$$Ap^6 + Bp^5 - Cp^3 - Dp^2 + Fp = 0, \quad (15)$$

де

$$\left. \begin{aligned} A &= 2K'_a \cdot K_S (K_i^2 \cdot R)^{-1}; \\ B &= 1; \\ C &= K_i + R \cdot K_b; \\ D &= 2K'_b \cdot R; \\ F &= 4K''_b \cdot R. \end{aligned} \right\} \quad (16)$$

Рівняння (I)-(VI) дають можливість також визначити холлівську концентрацію дірок p_x , концентрацію електронів n , вакансій станума $[V_{Sn}^{2-}]$, $[V_{Sn}^{4-}]$ і телуру $[V_{Te}^{2+}]$:

$$p_x = p - K_i / p, \quad n = K_i / p; \quad (17)$$

$$[V_{Sn}^{2-}] = R \cdot K'_b \cdot p^{-2}; \quad (18)$$

$$[V_{Sn}^{4-}] = R \cdot K''_a \cdot p^{-4}; \quad (19)$$

$$[V_{Te}^{2+}] = K'_a \cdot K_S \cdot p^2 \cdot (R \cdot K_i^2)^{-1}. \quad (20)$$

Квазіхімічні реакції утворення власних точкових дефектів у кристалах станум телуриду та їх константи рівноваги $K=K^0 \exp(-\Delta H/kT)$ [1]

Позначення реакції	Рівняння реакції	Константа рівноваги	K , (см^{-3} , Па)	ΔH , eV
I	"0" = $V_{Te}^0 + V_{Sn}^0$	$K_S = [V_{Sn}^0] \cdot [V_{Te}^0]$	$1,1 \cdot 10^{48*}$	2,38*
II	$\frac{1}{2} Te_2^V = V_{Sn}^0 + Te_{Te}^0$	$K_{Te_2, V} = [V_{Sn}^0] \cdot P_{Te_2}^{-1/2}$	$4,0 \cdot 10^{17*}$	-0,38*
III	$V_{Te}^0 = V_{Te}^+ + e^-$	$K_a = [V_{Te}^+] \cdot n / [V_{Te}^0]$	$1,21 \cdot 10^{16} \cdot T^{3/2}$	0,01
IIIa	$V_{Te}^0 = V_{Te}^{2+} + 2e^-$	$K'_a = [V_{Te}^{2+}] \cdot n^2 / [V_{Te}^0]$	$1,46 \cdot 10^{32} \cdot T^3$	0,02
IV	$V_{Sn}^0 = V_{Sn}^- + h^+$	$K_b = [V_{Sn}^-] \cdot p / [V_{Sn}^0]$	$1,21 \cdot 10^{16} \cdot T^{3/2}$	0,01
IVa	$V_{Sn}^0 = V_{Sn}^{2-} + 2h^+$	$K'_b = [V_{Sn}^{2-}] \cdot p^2 / [V_{Sn}^0]$	$1,46 \cdot 10^{32} \cdot T^3$	0,02
IVб	$V_{Sn}^0 = V_{Sn}^{4-} + 4h^+$	$K''_b = [V_{Sn}^{4-}] \cdot p^4 / [V_{Sn}^0]$	$2,14 \cdot 10^{64} \cdot T^6$	0,04
V	"0" = $e^- + h^+$	$K_i = n \cdot p$	$3,66 \cdot 10^{31} \cdot T^3$	0,18
VI	$4[V_{Sn}^{4-}] + 2[V_{Sn}^{2-}] + n = 2[V_{Te}^{2+}] + p$			

* – ефективні значення.

Запропонована модель квазіхімічних реакцій може бути застосована для чисельних розрахунків рівноважних концентрацій носіїв струму та концентрацій атомних дефектів у кристалах телуриду стануму, якщо відомі з достатньою точністю константи рівноваги квазіхімічних реакцій та їхні температурні залежності. Значення передекспоненційних множників K_0 і зміни ентальпії реакцій ΔH для констант K_S , $K_{Te_2, V}$ взяті із [9], а для K'_a , K'_b , K_i – із [10].

III. Просторові n_x – P – T діаграми

Для практичного використання важливо знати технологічні умови формування матеріалу із наперед заданими електричними параметрами – тип провідності (p - чи n -тип), концентрація носіїв струму – холлівська концентрація носіїв струму n_x . У цьому сенсі можуть бути корисними просторові діаграми n_x – P_{Te_2} – T отримані на основі результатів кристалохімічного розрахунку, які відображають зазначені вище залежності.

3.1. Кадмій телурид. Результати розрахунку, отримані на основі теоретичних моделей наведені на рис. 4. Із діаграми видно, що при відпалі кристалів CdTe змінюються не тільки концентрація холлівських носіїв струму, але і тип

провідності. Результати теоретичної аналізи вказують на те, що збільшення парціального тиску пари кадмію P_{Cd} , як і зниження температури відпалу T (рис. 4), зумовлюють топологічно ідентичні зміни. При низьких значеннях парціального тиску пари кадмію P_{Cd} одержуємо матеріал p -типу провідності. Із збільшенням P_{Cd} спостерігається зменшення концентрації дірок p , інверсія провідності з p - на n -тип (термодинамічний p - n -перехід) і подальше зростання концентрації електронів n . У випадку температурної залежності холлівської концентрації носіїв струму, за низьких значень температури відпалу T одержуємо матеріал n -типу провідності; із підвищенням T спочатку відбувається спадання концентрації електронів n , аж до моменту настання n - p -переходу, а потім – зростання концентрації дірок p (рис. 2).

Зауважимо, що підвищення температури відпалу T зміщує значення парціального тиску кадмію, що відповідає термодинамічному p - n -переходу в бік більш високих значень (рис. 4). При цьому, змінити тип провідності матеріалу лише температурою відпалу T можна для інтервалу тисків кадмію 10–1000 Па. За тиску $P_{Cd} < 10$ Па одержуємо матеріал тільки p -типу, а при $P_{Cd} > 1000$ Па – тільки n -типу провідності за повним інтервалом температур відпалу T (800–1200 К).

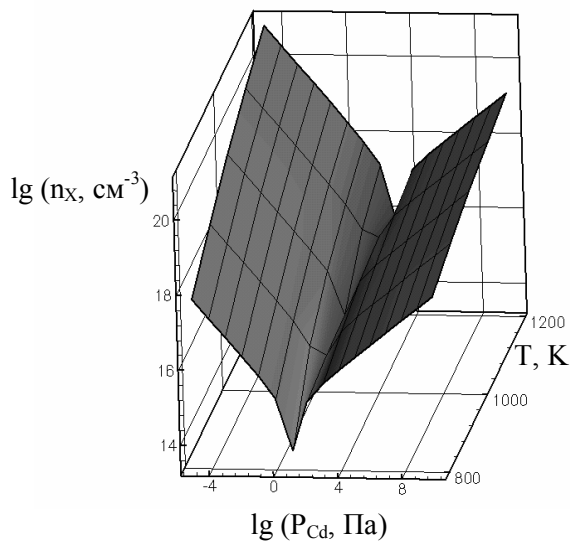


Рис. 4. Розрахункова просторова фазова n_x - P_{Cd} - T -діаграма рівноваги CdTe.

3.2. Плиумбум телурид. Результати розрахунку залежності холлівської концентрації n_x від температури відпалу T та парціального тиску пари телуру P_{Te_2} наведені на рис. 5. Як видно з рис. 5, за низьких температур відпалу отримуємо кристали p -типу провідності. З підвищенням температури відпалу і сталому парціальному тиску пари телуру холлівська концентрація дірок зменшується і за певної температури відбувається зміна типу провідності з p -типу на n і починає зростати концентрація електронів.

За низьких парціальних тисків пари телуру утворюються кристали PbTe n -типу провідності. Із збільшенням парціального тиску пари телуру при постійній температурі відпалу концентрація електронів спадає, і при певному значенні тиску пари телуру спостерігається зміна типу провідності з n на p -тип і в подальшому зростає концентрація дірок.

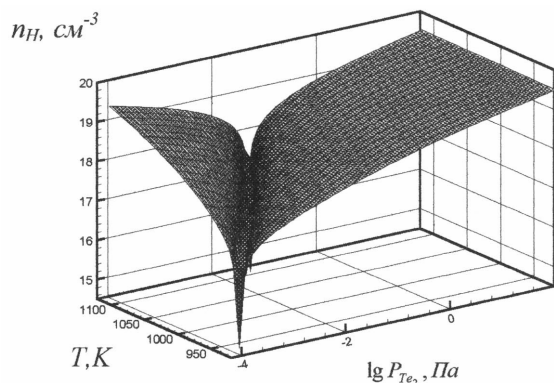


Рис. 5. Просторова p_x - P_{Te_2} - T -діаграма рівноваги плиумбум телуриду [13].

Розрахунок концентрації вільних носіїв заряду та йонізованих дефектів показав, що при низьких температурах відпалу переважають

двократно йонізовані вакансії плиумбуму V_{Pb}^{2-} . З ростом температури зростає концентрація всіх дефектів і найшвидше – $[Pb_i^+]$, що і пояснює температурний хід холлівської концентрації n_x .

Підвищення парціального тиску пари телуру при незмінній температурі відпалу призводить до росту концентрації дірок, концентрація електронів у кристалі при цьому зменшується. Це обумовлено зростанням концентрації одно- та двозарядних вакансій плиумбуму $[V_{Pb}^-]$, $[V_{Pb}^{2-}]$ і зменшенням концентрації міжвузлових атомів плиумбуму $[Pb_i^+]$ із збільшенням парціального тиску пари телуру.

3.3. Станум телурид. Результати розрахунку залежностей концентрації носіїв струму від температури відпалу і парціального тиску пари телуру наведено на рис. 6.

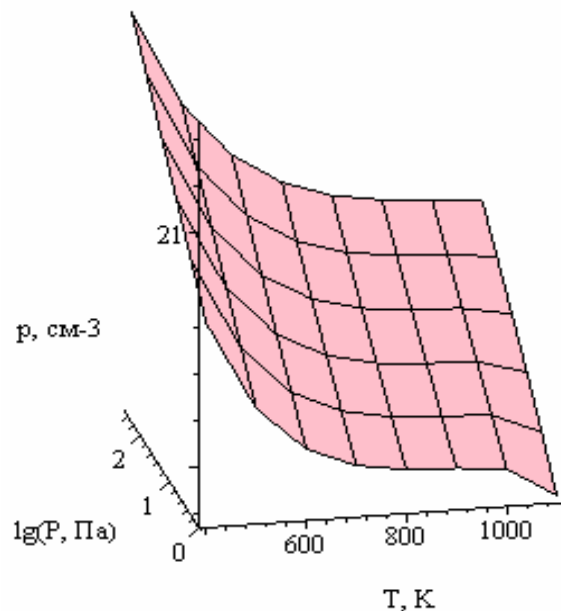


Рис. 6. Просторова p_x - P_{Te_2} - T -діаграма рівноваги станум телуриду.

Як видно з рис. 6, у межах ділянки гомогенності з підвищенням температури відпалу холлівська концентрація дірок зменшується. Зростання парціального тиску пари телуру при незмінній температурі відпалу призводить до зростання концентрації дірок (рис. 6). При відпалі станум телуриду в умовах, коли матеріал насичується металом чи халькогеном, концентрація дірок визначається межами ділянки гомогенності. Розрахунок концентрації дефектів показав, що у кристалах SnTe вакансії телуру $[V_{Te}^{2+}]$ утворюються у незначних кількостях і концентрація носіїв струму визначається в основному вакансіями стануму. Причому, концентрація $[V_{Sn}^{2-}]$ із збільшенням температури

спадає, а концентрація $[V_{Sn}^{4-}]$ зростає і за температур, близьких до температури топлення, значення концентрацій обох типів дефектів вирівнюється. За більш низьких температур переважають двократно заряджені вакансії стануму $[V_{Sn}^{2-}]$.

Підвищення парціального тиску пари телуру P_{Te_2} за сталих температур відпалу призводить до зростання концентрації дірок (рис. 6), при цьому зростає концентрація двократно $[V_{Sn}^{2-}]$ йонізованих вакансій стануму, а концентрація чотирикратно йонізованих вакансій $[V_{Sn}^{4-}]$ спадає.

Висновки

1. На основі моделювання процесів дефектоутворення в кристалах CdTe, PbTe, SnTe квазіхімічними реакціями одержано аналітичні вирази залежностей концентрації носіїв заряду (n_x) від технологічних факторів двотемпературного відпалу: температури відпалу (T); парціального тиску пари телуру (P_{Te_2}), металу (P_M).

2. Побудовані просторові $n_x - P_{Te_2} - T$ -діаграми та визначені умови формування матеріалу n - і p -типу провідності із наперед заданою концентрацією носіїв струму.

Література

1. **Фізико-хімічні проблеми** напівпровідникового матеріалознавства. – Том III. Сполуки $A^{IV}B^{VI}$. Частина I. Кадмій телурид: монографічний збірник / Д.М. Фреїк М.О. Галушак, В.В. Прокопів та ін. За заг. ред. Дмитра Фреїка. – Івано-Франківськ: видавництво Івано-Франківського національного технічного університету нафти і газу, 2010. – 394 с.
2. **Фізико-хімічні проблеми** напівпровідникового матеріалознавства. – Том I. Кристали $A^{IV}B^{VI}$ / Д.М. Фреїк, В.Ф. Пасічняк, В.В. Борик, та ін. За заг. ред. Дмитра Фреїка. – Івано-Франківськ: Видавничо-дизайнерський відділ ЦІТ Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника, 2007. – 338 с.
3. **Кристалохімія і термодинаміка** дефектів у сполуках $A^{IV}B^{VI}$. / Д.М. Фреїк, В.В. Прокопів, М.О. Галушак та ін. – Івано-Франківськ: Плай, 1999. – 164 с.
4. **Крегер Ф.** Химия несовершенных кристаллов / Ф. Крегер. – Москва: Мир, 1969. – 654 с.
5. **Фізика і хімія сполук $A^{IV}B^{VI}$** / Под ред. С.А. Медведева. – Москва: Мир. – 1970. – 624 с.
6. **Фреїк Д.М.** Термодинамічний n - p -перехід у кристалах телуриду кадмію / Д.М. Фреїк, В.В. Прокопів, У.М. Писклинець // Фізика і хімія твердого тіла. – 2002. – Т. 3, № 1. – С. 58–61.
7. **Прокопів В.В.** Константи рівноваги квазіхімічних реакцій утворення власних точкових дефектів різного зарядового стану в телуриді свинцю / В.В. Прокопів, Л.Й. Межиловська, В.Б. Ваньчук, В.В. Прокопів (мол.) // Фізика і хімія твердого тіла. – 2005. – Т. 6. – № 4. – С. 622–627.
8. **Фреїк Д.М.** Кристалохімія власних атомних дефектів у кристалах телуриду олова / Д.М. Фреїк, В.В. Прокопів, В.В. Борик, Я.І. Дроняк. // Фізика і хімія твердого тіла. – 2001. – Т. 2. – № 4. – С. 543–548.
9. **Зломанов В.П.** Собственные и примесные дефекты в соединениях группы $A^{IV}B^{VI}$ / В.П. Зломанов, А.М. Гаськов // Рост полупроводниковых кристаллов и пленок: Новые методики, легирование, критерии функциональной пригодности материалов. Новосибирск, Ч. II. – 1984. – С. 116–133.
10. **Фреїк Д.М.** Квазіхімічний опис нестехіометрії телуриду олова / Д.М. Фреїк, В.В. Прокопів // Фізика і хімія твердого тіла. – 2001. – Т. 2. – № 2. – С. 223–227.

Прокопів В.В. (мол.) – аспірант кафедри фізики і хемії твердого тіла.

Рецензент

Сіренко Г.О. – доктор технічних наук, професор, завідувач кафедри неорганічної та фізичної хемії Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника.

Л.В. Туровська

Легування п्लомбум телуриду перехідними металами (Co, Ni)*Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,
вул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, 76025, Україна*

Розроблені моделі точкових дефектів у легованих перехідними металами (M = Co, Ni) кристалах п्लомбум телуриду. Визначено значення величин диспропорціонування зарядового стану домішок та їх вплив на зміну типу провідності у кристалах *p*-PbTe:M. На основі запропонованих кристалоквазіхімічних формул розраховано залежності концентрації дефектів, вільних носіїв струму, холлівської концентрації від вмісту легуючої домішки.

Ключові слова: п्लомбум телурид, легування, точкові дефекти, перехідні метали, кристалоквазіхімічні формули, термодинамічний *p-n*-перехід.

L. V. Turovska

Doping of Lead Telluride by Transition Metals (Co, Ni)*Vasyl Stefanyk' Precarpathian National University,
57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76025, Ukraine*

Models of point defects in doped lead telluride crystals by transition metals (M = Co, Ni) have been developed. Values of disproportionation of charge state of dopants and their effect on the change of conductivity type in *p*-PbTe:M crystals have been determined. Based on the proposed crystal formulae depending of concentrations of defects, free current carriers, Hall concentration on the dopant content have been calculated.

Key words: lead telluride, doping, point defects, transition metals, crystal-quasichemical formulae, thermodynamic *p-n*-conversion.

Стаття постуила до редакції 28.01.2011; прийнята до друку 25.02.2011.

Вступ

Плюмбум телурид – перспективний напівпровідниковий матеріал для пристроїв термоелектричного перетворення енергії, що функціонують у середній ділянці температур (500–850) К. Важливими чинниками, які визначають робочі характеристики приладових структур є точкові дефекти базового матеріалу, якими можна суттєво керувати за рахунок легування [1, 2]. Кристалізується п्लомбум телурид у структурі типу NaCl, просторова група $Fm\bar{3}m - O_n^5$, із параметром ґратки $a = (0,646111 \pm 8 \cdot 10^{-6})$ нм [3, 4]. Характеризується октаедричним і тетраедричним оточеннями атомів п्लомбуму і телуру.

Ділянка гомогенності п्लомбум телуриду двостороння [3]. Встановлено, що відхилення від стехіометричного складу на бік телуру обумовлює *p*-тип провідності, а на бік металу – *n*-типу [3].

I. Фізико-хімічні властивості легованих кристалів

Характер легування перехідними металами (Co, Ni) визначається незаповнюваністю їх *d*-оболонки ($3d^7 4s^2 - Co$; $3d^8 4s^2 - Ni$). Враховуючи це, найбільш типовими ступенями окиснення є +2 та +3. При цьому для Co обидві характерні ступені є стійкими приблизно в однаковій мірі. З подальшим збільшенням числа електронів на *3d*-орбіталах їх участь в хімічній взаємодії зменшується. Тому вже для Ni більш стабільною є ступінь +2 [5]. У процесі легування створюються глибокі локальні рівні з енергією йонізації, співрозмірною із шириною забороненої зони [6–8].

Процеси легування п्लомбум телуриду перехідними металами досліджено у роботах [7–9]. Встановлено, що у потрійних системах

Pb-Co-Te і Pb-Ni-Te по розрізах PbTe-CoTe, PbTe-CoTe₂, PbTe-Ni₃Te₂ і PbTe-NiTe₂ гранична ділянка розчинності при 973 К складає $6,3 \cdot 10^{19}$; $1,7 \cdot 10^{20}$; $1,8 \cdot 10^{20}$ і $4,6 \cdot 10^{20}$ атомів Co або Ni у см³ матриці [8].

Рентгенодифрактометричні дослідження показали, що у границях точности вимірювань параметр ґратки сталій і відповідає за величиною чистому плумбум телуриду [8, 9]. Залежності концентрації носіїв струму від вмісту легуючого компонента у кристалі для кобальту і нікелю аналогічні [8]. Кобальт і нікель у плумбум телуриді виявляють донорну дію (рис. 1). Одержані експериментальні результати автори [8] пов'язують із міжвузловим розміщенням тривалентної домішки. Таке ж припущення висловлено авторами [9]. Центр тетраедричної порожнини знаходиться на відстані $\frac{1}{4}$ діагоналі куба від вузла ґратки. На цій відстані $a\sqrt{3}/4 = 0,275$ нм (a – стала ґратки) повинні знаходитися 2 атоми: одного із основних компонентів (в даному випадку Te²⁻) та домішки (Co, Ni). Віднімаючи від цієї величини радіус йона Te²⁻, отримуємо 0,064 нм, що відповідає величині радіуса трикратно йонізованого атому домішки (Co³⁺, Ni³⁺) (табл. 1). Аналогічний результат отриманий при розрахунку розмірних умов вкорінення за формулою $r \leq 0,5R$ (r – радіус домішкового атому, R – радіус Pb²⁺). Отже, домішковий атом у зарядовому стані +3 може знаходитися у міжвузлі, не створюючи при цьому відчутних напруг.

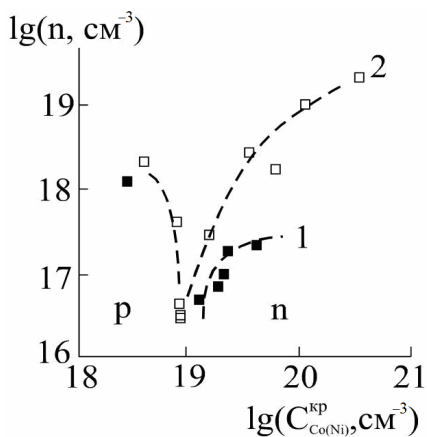
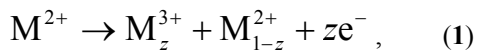


Рис. 1. Залежність концентрації носіїв струму у кристалах PbTe:M від вмісту легуючої домішки M: 1 – Ni, 2 – Co [8].

Враховуючи той факт, що для атомів домішок перехідних металів (Co, Ni) характерними ступенями окиснення є +2 та +3, таке диспропорціонування зарядового стану домішки опишеться згідно схеми:



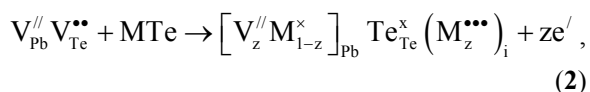
де $z = \frac{[M^{3+}]}{[M^{3+} + M^{2+}]}$; M = Co, Ni.

Таблиця 1
Йонні радіуси Co, Ni, Pb, Te [8, 10]

Елемент	Co	Ni	Pb	Te
Йонний радіус, r, нм	0,078 (2+)	0,074 (2+)	0,126 (2+)	0,211 (2-)
	0,064 (3+)	0,063 (3+)		

II. Кристалоквазіхімічні формули

З погляду кристалоквазіхімічного підходу, який ґрунтується на понятті антиструктури [11], легуючий кластер у випадку легування M (Co, Ni) за умови розміщення йонів M²⁺ у катйонній підґратці та M³⁺ у міжвузлі буде представлено наступним чином:



де $V_{Pb}^{//} V_{Te}^{**}$ – антиструктура PbTe;

$V_{Pb}^{//}, V_{Te}^{**}$ – вакансії Pb і Te відповідно;

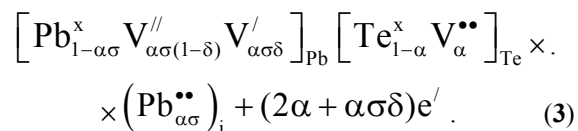
e' – електрони;

h^* – дірки;

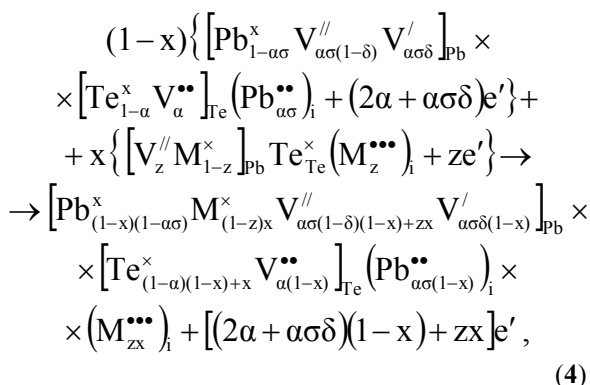
„/”, „*”, „x” – негативний, позитивний та нейтральний заряди відповідно;

z – величина диспропорціонування зарядового стану домішки M.

Кристалоквазіхімічна формула n-PbTe зі складним спектром точкових дефектів у катйонній підґратці (одно- і двозарядні вакансії плумбуму $V_{Pb}^/, V_{Pb}^{//}$) згідно [12] має вигляд:



Її суперпозиція з легуючим кластером (2) представить кристалоквазіхімічну формулу n-PbTe:M:



де x – атомна частка домішки;

α – величина початкового відхилення від стехіометрії на боці Pb;

δ – коефіцієнт диспропорціонування зарядового стану вакансій плумбуму;

σ – частина міжвузлових атомів плумбуму.

Аналогічним чином запишемо для p -PbTe:M:

$$\begin{aligned} & \left[\text{Pb}_{1-\beta}^x \text{V}_{\beta(1-\delta)}^{//} \text{V}_{\beta\delta}^{\prime} \right]_{\text{Pb}} \left[\text{Te}_{1-\beta\gamma}^x \text{V}_{\beta\gamma}^{**} \right]_{\text{Te}} \times \\ & \times \left(\text{Te}_{\beta\gamma}^x \right)_i + \beta(2-2\gamma-\delta)h^{\bullet}; \quad (5) \\ & (1-x) \left\{ \left[\text{Pb}_{1-\beta}^x \text{V}_{\beta(1-\delta)}^{//} \text{V}_{\beta\delta}^{\prime} \right]_{\text{Pb}} \times \right. \\ & \times \left[\text{Te}_{1-\beta\gamma}^x \text{V}_{\beta\gamma}^{**} \right]_{\text{Te}} \left(\text{Te}_{\beta\gamma}^x \right)_i + \beta(2-2\gamma-\delta)h^{\bullet} \left. \right\} + \\ & + x \left\{ \left[\text{V}_z^{//} \text{M}_{1-z}^x \right]_{\text{Pb}} \text{Te}_{\text{Te}}^x \left(\text{M}_z^{***} \right)_i + ze' \right\} \rightarrow \\ \rightarrow & \left[\text{Pb}_{(1-\beta)(1-x)}^x \text{M}_{(1-z)x}^x \text{V}_{\beta(1-\delta)(1-x)+zx}^{//} \text{V}_{\beta\delta(1-x)}^{\prime} \right]_{\text{Pb}} \times \\ & \times \left[\text{Te}_{1-\beta\gamma+\beta\gamma x}^x \text{V}_{\beta\gamma(1-x)}^{**} \right]_{\text{Te}} \left(\text{Te}_{\beta\gamma(1-x)}^x \right)_i \times \\ & \times \left(\text{M}_{zx}^{***} \right)_i + \beta(2-2\gamma-\delta)h^{\bullet} + zxe', \quad (6) \end{aligned}$$

де β – величина початкового відхилення від стехіометрії на боці Te.

III. Розрахунок концентрації дефектів і носіїв струму

Запропонований механізм легування, а також кристалоквазіхімічні формули (4) та (6) дають можливість знайти аналітичні залежності як концентрації окремих точкових дефектів, так і носіїв струму від величини відхилення від стехіометричного складу в базовій сполуці (α , β) і вмісту домішки (x). Так, зокрема для n -PbTe:M, згідно кристалоквазіхімічної формули (4), повне рівняння електронейтральності запишеться наступним чином:

$$\begin{aligned} n + \left| q_{\text{V}_{\text{Pb}}^{\prime\prime}} \right| \left[\text{V}_{\text{Pb}}^{\prime\prime} \right] + \left| q_{\text{V}_{\text{Pb}}^{\prime}} \right| \left[\text{V}_{\text{Pb}}^{\prime} \right] = \left| q_{\text{V}_{\text{Te}}^{**}} \right| \left[\text{V}_{\text{Te}}^{**} \right] + \\ + \left| q_{\text{Pb}_i^{**}} \right| \left[\text{Pb}_i^{**} \right] + \left| q_{\text{M}_i^{***}} \right| \left[\text{M}_i^{***} \right], \quad (7) \end{aligned}$$

де $n = A((2\alpha + \alpha\gamma\delta)(1-x) + zx)$;

$$\left[\text{V}_{\text{Pb}}^{\prime\prime} \right] = A(\alpha\sigma(1-\delta)(1-x) + zx);$$

$$\left[\text{V}_{\text{Pb}}^{\prime} \right] = A\alpha\sigma\delta(1-x); \quad \left[\text{M}_i^{***} \right] = Azx;$$

$$\left[\text{V}_{\text{Te}}^{**} \right] = A\alpha(1-x); \quad \left[\text{Pb}_i^{**} \right] = A\alpha\sigma(1-x);$$

$$\left| q_{\text{V}_{\text{Pb}}^{\prime\prime}} \right| = 1; \quad \left| q_{\text{V}_{\text{Pb}}^{\prime}} \right| = \left| q_{\text{V}_{\text{Te}}^{**}} \right| = \left| q_{\text{Pb}_i^{**}} \right| = 2;$$

$$\left| q_{\text{M}_i^{***}} \right| = 3 - \text{зарядові стани дефектів};$$

$A = \frac{2Z}{a^3}$ (Z – число структурних одиниць в елементарній комірниці; a – параметр ґратки).

Холлівська концентрація носіїв струму n_H буде визначатися як:

$$n_H = A((2\alpha + \alpha\gamma\delta)(1-x) + zx). \quad (8)$$

Аналогічно для p -PbTe:M, згідно (6), рівняння електронейтральності:

$$\begin{aligned} n + \left| q_{\text{V}_{\text{Pb}}^{\prime}} \right| \left[\text{V}_{\text{Pb}}^{\prime} \right] + \left| q_{\text{V}_{\text{Pb}}^{\prime\prime}} \right| \left[\text{V}_{\text{Pb}}^{\prime\prime} \right] = \\ = p + \left| q_{\text{V}_{\text{Te}}^{**}} \right| \left[\text{V}_{\text{Te}}^{**} \right] + \left| q_{\text{M}_i^{***}} \right| \left[\text{M}_i^{***} \right], \quad (9) \end{aligned}$$

де $n = Azx$; $p = A\beta(2-2\gamma-\delta)(1-x)$;

$$\left[\text{V}_{\text{Pb}}^{\prime\prime} \right] = A(\beta(1-\delta)(1-x) + zx);$$

$$\left[\text{V}_{\text{Pb}}^{\prime} \right] = A\beta\delta(1-x); \quad \left[\text{M}_i^{***} \right] = Azx;$$

$$\left[\text{V}_{\text{Te}}^{**} \right] = A\beta\gamma(1-x); \quad \left| q_{\text{V}_{\text{Pb}}^{\prime}} \right| = 1;$$

$$\left| q_{\text{V}_{\text{Pb}}^{\prime\prime}} \right| = \left| q_{\text{V}_{\text{Te}}^{**}} \right| = 2; \quad \left| q_{\text{M}_i^{***}} \right| = 3.$$

Холлівська концентрація в цьому випадку:

$$n_H = A\left| \beta(2-2\gamma-\delta)(1-x) - zx \right|. \quad (10)$$

Результати проведених розрахунків холлівської концентрації та концентрації точкових дефектів наведено на рис. 2–4.

IV. Результати та обговорення

Проведені розрахунки (рис. 2) вказують, що зі збільшенням вмісту легуючої домішки для кристалів n -PbTe:M за умови реалізації двозарядних M^{2+} (M_{Pb}^0) і тризарядних M^{3+} ($\text{M}_{\text{Pb}}^{1+}$) станів йонів перехідних металів ($\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}$) має місце зростання холлівської концентрації (рис. 2, а). У випадку p -PbTe:M зменшується концентрація основних носіїв, відбувається конверсія провідності з p - на n -тип та подальше зростання концентрації електронів (рис. 2, б). Порівнюючи розрахунки із експериментом (рис. 1), можна визначити значення коефіцієнтів диспропорціонування зарядового стану домішок: для кобальту $z_{\text{Co}} \approx 0,85$; нікелю $z_{\text{Ni}} \approx 0,55$. Останнє дає можливість розрахувати концентрації йонів обох типів для певного фіксованого вмісту легуючої домішки. Відзначені вище особливості поведінки холлівської концентрації носіїв струму зі зміною вмісту домішки та її зарядового стану як для n -, так і для p -PbTe:M добре ілюструються на просторовій діаграмі (рис. 3).

Зміна холлівської концентрації n_H (рис. 2-3, рис. 4 – криві 1) визначається співвідношенням точкових дефектів. Так, для n -PbTe:Ni суттєвий вплив на концентрацію носіїв мають тризарядні йони домішки, вкорінені в міжвузля Ni_i^{3+} (рис. 4, а – крива 2), нейтральні домішкові центри Ni_{Pb}^0 (рис. 4, а – крива 3), двозарядні вакансії плюмбуму $\text{V}_{\text{Pb}}^{2-}$ (рис. 4, а – крива 4), концентрація яких різко зростає з ростом вмісту домішки, та двозарядні аніонні вакансії $\text{V}_{\text{Te}}^{2+}$, концентрація яких незначно зменшується (рис. 4, а – крива 5).

Концентрація міжвузлового плюмбуму Pb_i^{2+} та однозарядних катіонних вакансій V_{Pb}^{-} практично не змінюються (рис. 4, а – криві 6, 7).

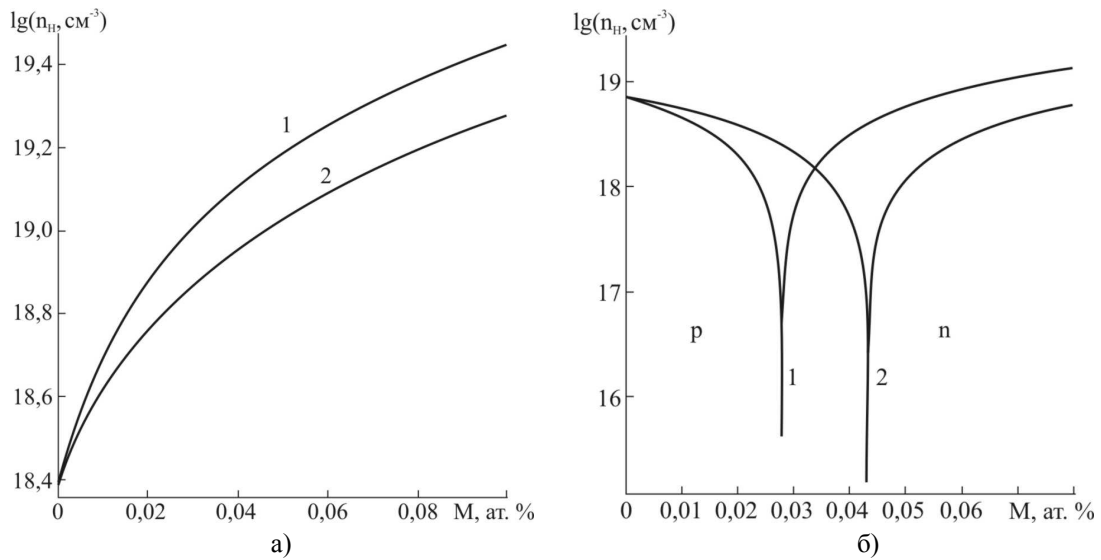


Рис. 2. Залежність холлівської концентрації носіїв струму (n_H) в кристалах n -PbTe:M (а) ($\alpha = 0.004$ ат. %) та p -PbTe:M (б) ($\beta = 0.012$ ат. %) від вмісту легуючої домішки M: 1 – Co, 2 – Ni.

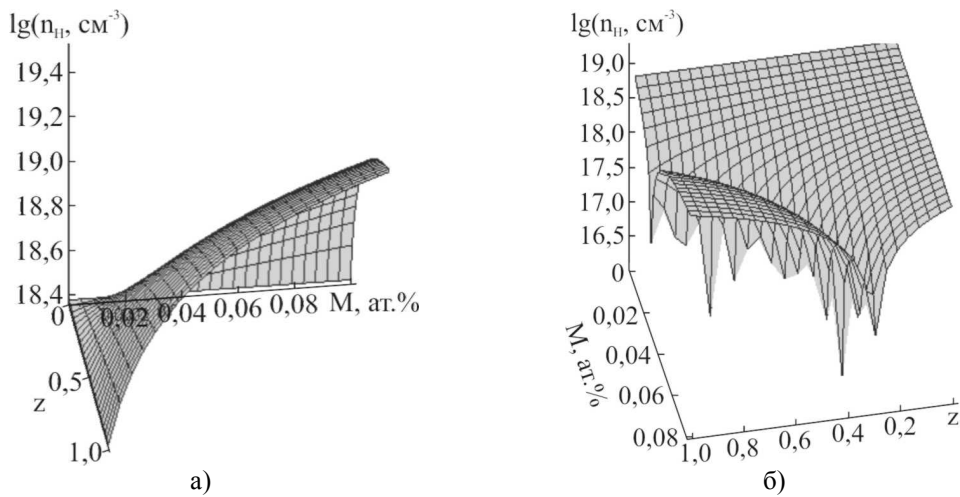


Рис. 3. Залежність холлівської концентрації носіїв струму (n_H) в кристалах n -PbTe:M (а) ($\alpha = 0.004$ ат. %) та p -PbTe:M (б) ($\beta = 0.012$ ат. %) від вмісту легуючої домішки (M) та величини диспропорціонування її зарядового стану (z).

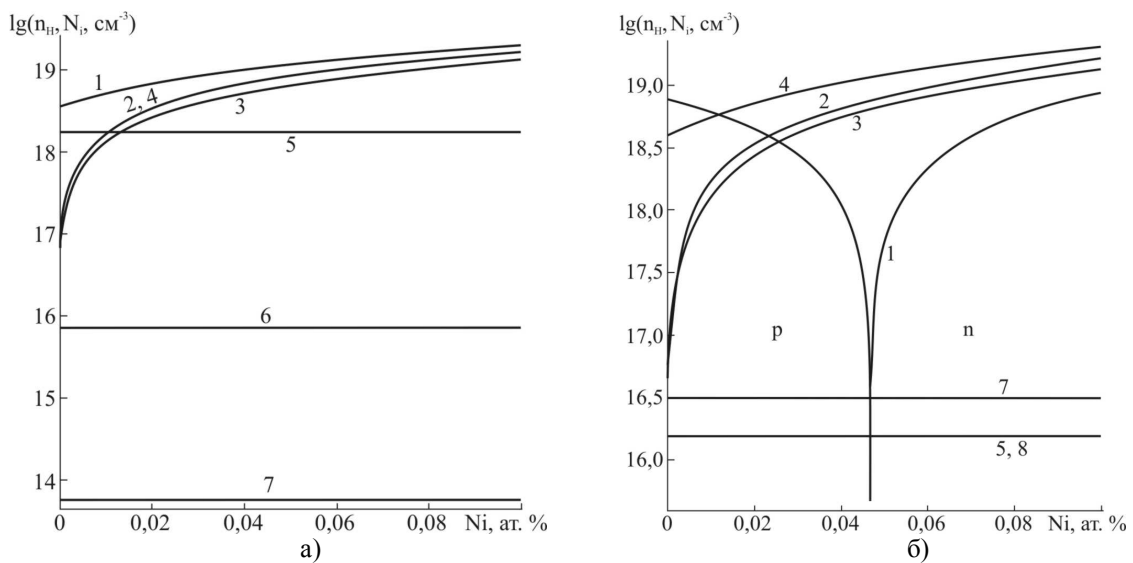


Рис. 4. Залежність холлівської концентрації ($1 - n_H$) та концентрації точкових дефектів (2 - Ni_i^{3+} , 3 - Ni_{Pb}^0 , 4 - V_{Pb}^{2-} , 5 - V_{Te}^{2+} , 6 - Pb_i^{2+} , 7 - V_{Pb}^- , 8 - Te_i^0) кристалів n -PbTe:Ni (а) ($\alpha = 0.004$ ат. %) та p -PbTe:Ni (б) ($\beta = 0.012$ ат. %) від вмісту нікелю.

Значне зростання концентрації домішкових дефектів та двозарядних катйонних вакансій V_{Pb}^{2-} спостерігаємо також для p -PbTe:Ni (рис. 4, б – криві 2, 3, 4). Відмітимо, що в цьому випадку концентрація двозарядних вакансій телуру V_{Te}^{2+} , однозарядних катйонних вакансій V_{Pb}^- та міжвузлового телуру Te^0 слабо зменшується з ростом атомної частки домішки (рис. 4, б – криві 5, 7, 8). Характер залежності точкових дефектів та холлівської концентрації для кристалів PbTe:Co подібний, що зумовлено близькими значеннями величин диспропорціонування зарядового стану домішки z.

Висновки

1. Проаналізовано вплив домішок перехідних металів, зокрема кобальту і нікелю, на фізико-хімічні властивості кристалів п्लомбум телуриду.
2. Пояснено донорну дію домішок з точки зору кристалохімічної аналізи та їх електронної структури.
3. Запропоновано кристалоквазіхімічні формули легованих кристалів n -PbTe:Co (Ni) та p -PbTe:Co (Ni) з урахування складного спектра

точкових дефектів у п्लомбум телуриді (V_{Pb}^{2-} , V_{Pb}^{1-} , V_{Te}^{2+} , Pb_i^{2+} , Te_i^0) та різного зарядового стану домішки Co^{3+} (Ni^{3+}) та Co^{2+} (Ni^{2+}).

4. Визначено значення величин диспропорціонування зарядового стану домішок перехідних металів, які складають близько 0,85 і 0,55 для Co і Ni відповідно, та їх вплив на реалізацію термодинамічних p - n -переходів для кристалів p -PbTe:Co (Ni).

5. Розраховано залежності концентрації носіїв струму та точкових дефектів кристалів n -PbTe:Co (Ni) та p -PbTe:Co (Ni) від вмісту легуючої домішки.

6. Встановлено, що домінуючими точковими дефектами, крім власних, є домішкові Co_i^{3+} (Ni_i^{3+}) і Cr_{Pb}^0 (Ni_{Pb}^0), співвідношення між якими обумовлює наявні фізико-хімічні властивості.

Автор висловлює вдячність науковому керівнику проф. Фреїку Д.М. за постановку завдань дослідження та обговорення результатів.

Робота виконана в рамках проекту МОН України (державний реєстраційний номер: 0107U006768) та Державного агентства з питань науки, інновації та інформації України (державний реєстраційний номер: 0110U007675).

Література

1. **Абрикосов Н.Х.** Полупроводниковые материалы на основе соединений $A^{IV}B^{VI}$ / Н.Х. Абрикосов, Л.М. Шалимова. – Москва: Наука, 1975. – 196 с.
2. **Заячук Д.М.** Власні дефекти та електронні процеси в $A^{IV}B^{VI}$ / Д.М. Заячук, В.А. Шендеровський // Український фізичний журнал. – 1991. – Т. 36, № 11. – С. 1692–1713.
3. **Фреїк Д.М.** Кристалохімія і термодинаміка дефектів у сполуках $A^{IV}B^{VI}$ / Д.М. Фреїк, В.В. Прокопів, М.О. Галушак, М.В. Пиц, Г.Д. Матеїк. – Івано-Франківськ: Плай, 2000. – 163 с.
4. **Вертелецкий П.В.** Легирование теллурида свинца хромом / П.В. Вертелецкий, В.П. Зломанов, О.И. Тананаева // Неорган. материалы. – 1998. – Т. 34, № 4. – С. 400–405.
5. **Угай Я.А.** Общая и неограниченная химия / Я.А. Угай. – Москва: Высш. шк., 1997. – 527 с.
6. **Омельянский Э.М.** Примеси металлов в полупроводниках / Э.М. Омельянский, В.И. Фистуль. – Москва: Металлургия, 1983.
7. **Вертелецкий П.В.** Легирование PbTe хромом, кобальтом, никелем / П.В. Вертелецкий, Т.А. Кузнецова, В.П. Зломанов, О.И. Тананаева // Электронная техника. Сер. материалы. – 1989. – Т. 4, № 241. – С. 67–70.
8. **Кузнецова Т.А.** Особенности легирования теллурида свинца кобальтом и никелем / Т.А. Кузнецова, В.П. Зломанов, О.И. Тананаева // Неорган. материалы. – 1998. – Т. 34, № 9. – С. 1055–1061.
9. **Асоцкий В.В.** Электрически активное состояние примеси кобальта в теллуриде свинца / В.В. Асоцкий, Т.А. Кузнецова, Г.В. Лашкарев, М.В. Радченко, О.И. Тананаева, В.В. Тетеркин // ФТП. – 1996. – Т. 30, № 1. – С. 153–158.
10. **Семилетов С.А.** Тетраэдрические и октаэдрические ковалентные радиусы // Кристаллография. – 1976. – Т. 21, № 4. – С. 752–758.
11. **Лисняк С.С.** Кристаллохимическая модель исследований в химии твердого тела // Неорганические материалы. – 1992. – Т. 29, № 9. – С. 1913–1917.
12. **Бойчук В.М.** Кристалоквазіхімічні формули нестехіометричного п्लомбум телуриду із складним спектром точкових дефектів і процеси само легування / Бойчук В.М., Ткачик О.В., Туровська Л.В., Дикун Н.І. // Фізика і хімія твердого тіла. – 2007. – Т. 8, № 2. – С. 366–373.

Туровська Л.В. – аспірант катедри фізики і хемії твердого тіла.

Рецензент

Сіренко Г.О. – доктор технічних наук, професор, завідувач катедри неорганічної та фізичної хемії Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника.

УДК 544.227:544.542.122.3

С.І. Яремій

Кристалічна структура приповерхневих шарів монокристалів $Gd_3Ga_5O_{12}$, імплантованих йонами He^+

*Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,
вул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, 76025, Україна*

У роботі, використовуючи сучасні експериментальні методи дво- і трикристалної X -променевої дифрактометрії, та теоретичні підходи – узагальнену динамічну теорію розсіяння X -променів, проаналізовано закономірності перебудови кристалічної структури йонно-імплантованих приповерхневих шарів монокристалів ГГГ у залежності від величини дози імплантації йонами He^+ ; проведено ідентифікацію основних типів ростових і радіаційних дефектів, та визначені їх кількісні характеристики. Показано, що основними типами складних радіаційних дефектів, які утворюються в приповерхневих шарах монокристалів ГГГ при імплантації йонами He^+ , є дислокаційні петлі, концентрація яких із ростом дози збільшується, а радіус зменшується.

Проаналізовано процеси, які відбуваються в приповерхневих імплантованих йонами He^+ шарах монокристалів ГГГ при їх природному старінні. Показано, що процес природного старіння імплантованих йонами He^+ приповерхневих шарів монокристалів ГГГ характеризується двома етапами, перший з яких супроводжується зростанням величини максимальної деформації, зміщенням профілів відносної деформації до поверхні та збільшенням радіусів дислокаційних петель, а другий – спаданням величини максимальної деформації, зміщенням профілів відносної деформації в глибину та зменшенням радіусів дислокаційних петель.

Встановлено, що стан приповерхневих порушених шарів у площині пластин імплантованих йонами He^+ монокристалів ГГГ є повністю напруженим; при цьому деформація кристалічної ґратки у імплантованому шарі відбувається тільки у перпендикулярному до площини пластин напрямку. Показано вплив йонного опромінення на механічні властивості порушених приповерхневих шарів монокристалів ГГГ.

Ключові слова: монокристали гадоліній-галієвого гранату, йонна імплантація, радіаційні дефекти, X -променева дифрактометрія, профілі відносної деформації.

S.I. Yaremii

The Crystal Structure of Near-Surface Layers of $Gd_3Ga_5O_{12}$ Single Crystals Implanted by He^+ Ions

*Vasyl Stefanyk' Precarpathian National University,
57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76025, Ukraine*

Using both the modern experimental methods of double-crystal and tricrystal X -ray diffractometry and the generalized dynamic theory of X -ray scattering the regularities of the crystal structure of ion-implanted near-surface layers of gadolinium-gallium garnet (GGG) single crystals depending on the dose implantation by He^+ ions are analysed in this paper; the main types of radiation defects are identified and their quantitative characteristics are determined too. It is shown that the main types of complex radiation defects formed in the surface layers of GGG single crystals at He^+ ion implantation are the dislocation loops, whose concentration increases with increasing of dose, and the radius decreases.

The processes occurring in near-surface layers of He^+ -implanted GGG single crystals at their natural aging are analysed. It is shown that the natural aging process of He^+ -implanted layers of GGG single crystals are characterized by two stages, the first of which was accompanied by increasing of maximum deformation (straining) and the second – its reduction.

It is determined that the state is completely strained in the plane of ion-implanted GGG single crystals. The effect of ion irradiation on their mechanical properties is shown.

Key words: GGG single crystals, ion implantation, radiation defects, X -ray diffractometry, straining profiles.

Стаття поступила до редакції 25.01.2011; прийнята до друку 25.02.2011.

Вступ

Монокристали гадоліній-галієвого гранату (ПГ, $Gd_3Ga_5O_{12}$) широко використовуються як матеріал оптоелектронної техніки (хвилеводи, люмінофори для світлодіодів), так і в якості підкладок для ферит-гранатових плівок, які застосовуються в НВЧ-техніці, магнітооптиці, сенсорах магнітних полів. Вони є зручними модельними зразками із складним базисом для дослідження розподілу структурних дефектів (ростових, наведених післяростовою обробкою) в об'ємі та приповерхневих шарах монокристалів. Крім того, на відміну від гетероструктур (ферит-гранатових плівок), в яких розподіл дефектів та їх тип суттєво залежить від величини механічної напруги, в монокристалах ПГ можна дослідити "чисті ефекти", які виникають в матеріалах із структурною гранату при їх модифікації.

Одним із перспективних методів впливу на приповерхневі шари монокристалів, з метою цілеспрямованого надання їм необхідних властивостей, є йонна імплантація, унікальні можливості якої пов'язані, насамперед, із нерівновагим самим процесом, що дозволяє подолати принципи обмеження методів хеміко-термічної обробки. Особливістю йонної імплантації легкими йонами є можливість одержання матеріалів із різним ступенем деформації приповерхневих шарів при незначному руйнуванні структури матриці.

Структурні неоднорідності, зумовлені як ростовими так і радіаційно спричиненими дефектами, а також взаємодією між дефектами, мають визначальний вплив на властивості матеріалів. Крім того, наявність механічних напруг, наведених йонною імплантацією, сприяє процесам старіння, що призводить до зміни робочих параметрів елементів пристроїв у процесі експлуатації. Тому, вивчення зміни параметрів кристалів після їх модифікації та з часом, розуміння перебігу релаксаційних процесів, що відбуваються в приповерхневих шарах монокристалів, є необхідною передумовою отримання матеріалів із визначеними стабільними фізичними властивостями.

Для коректного опису параметрів дефектної підсистеми кристалів необхідно вибрати оптимальну модель дефектної структури. Також слід враховувати й те, що дефекти різних типів можуть бути взаємопов'язаними і по-різному впливати на хід структурних змін. Тому, проблема однозначного вибору домінуючих типів мікродефектів та побудови на їх основі моделей дефектної структури у кристалах ПГ може бути розв'язана шляхом узагальнення усієї інформації про можливі структурні зміни в кристалах. Одним з експериментальних методів, які дають можливість це зробити, є високороздільна X-променева дифрактометрія.

Найбільш адекватний опис процесів розсіяння X-променів у монокристалах можливий засобами узагальненої динамічної теорії дифракції, за допомогою якої можна проводити аналіз як когерентної, так і дифузної складових розсіяння X-променів, визначати типи переважаючих структурних дефектів, їх концентрацію та розміри.

Незважаючи на значну кількість праць з дослідження монокристалів із структурною гранату, вказані підходи практично не використовувалися для аналізу дефектної підсистеми даних матеріалів та до модифікованих йонною імплантацією приповерхневих шарів у них. Відсутня інформація про процеси релаксації радіаційних дефектів у йонно-імплантованих шарах. Тому, визначення кількісних характеристик радіаційних дефектів та встановлення механізмів їх релаксації в монокристалах ПГ має як практичне, так і наукове значення.

Аналітичний огляд літературних джерел, що висвітлює теоретичні та експериментальні аспекти досліджуваної тематики, показав на необхідність представлення будови елементарної комірки монокристалів із структурною гранату. Показано, що основними типами ростових дефектів, які виникають в ПГ при їх вирощуванні методом Чохральського, є точкові дефекти, дислокації, включення чужорідних фаз. Післяростова обробка пластин монокристалів ПГ призводить до появи на їх поверхні подряпин, виколів, ямок травлення. Проаналізовано вплив імплантації легких та важких йонів на кристалічну структуру гранатових матеріалів, а також викладено закономірності перебудови модифікованого йонною імплантацією приповерхневого шару.

Наявні в літературі дані про властивості йонно-імплантованих матеріалів із структурною гранату в більшості випадків стосуються магнітних характеристик, а дослідження кристалічної структури зазвичай обмежуються профілями відносної деформації. Практично відсутні літературні дані про еволюцію дефектної підсистеми йонно-імплантованого шару в процесі старіння. Тому є необхідність у визначенні кількісних характеристик радіаційних дефектів у монокристалах ПГ та встановленні механізмів їх релаксації.

Таким чином, аналіз кристалічної структури монокристалів ПГ, модифікованих імплантацією йонами He^+ , є перспективним і актуальним завданням.

I. Мета і завдання дослідження

Основною метою роботи було вивчення кристалічної структури імплантованих йонами He^+ приповерхневих шарів монокристалів ПГ, проведення ідентифікації основних типів радіаційних дефектів та визначення їх кількісних

характеристик, дослідження процесу релаксації радіаційних дефектів з часом.

Для досягнення даної мети вирішувалися наступні завдання:

1. Дослідити кристалічну структуру неімплантованих монокристалів ГГ.

2. Встановити основні типи дефектів кристалічної структури у імплантованих йонами He^+ приповерхневих шарах монокристалів ГГ.

3. Вивчити зміни механічних властивостей приповерхневих шарів монокристалів ГГ при їх модифікації шляхом імплантації йонами He^+ .

4. Проаналізувати еволюцію радіаційних дефектів у процесі старіння при кімнатних температурах.

Об'єкт дослідження: структурні зміни в монокристалах ГГ, імплантованих йонами He^+ .

Предмет дослідження: кристалічна структура приповерхневих шарів монокристалів ГГ, імплантованих йонами He^+ , та її зміни у процесі старіння.

II. Методи та технології дослідження

Виконання вище вказаних завдань здійснювалося за допомогою комплексу X -променевих дифрактометричних методів (дво- та трикристальна дифрактометрія із різними методами сканування), математичної обробки експериментальних результатів X -променевих досліджень засобами узагальненої динамічної теорії розсіяння X -променів, моделювання процесу йонної імплантації, вимірювання мікротвердості та радіусів кривини пластин монокристалів.

Описано технологію отримання монокристалів ГГ, їх післяростової обробки та модифікації методом йонної імплантації. Звертаємо увагу на особливості методів дослідження та обробки експериментальних результатів.

Монокристалічні пластинки гадоліній-галієвого гранату з площиною зрізу (111), які досліджувалися у роботі, було отримано із буля, вирощеного методом Чохральського. Післяростова обробка монокристалів ГГ за допомогою механічного шліфування, механічного, хеміко-механічного та хемічного полірування забезпечила 14 клас шорсткості поверхні.

Імплантація йонів He^+ з енергією 100 кеВ у інтервалі доз $1 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2} - 1 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ у монокристали ГГ проводилася на імплантаторі МРВ-202 фірми "Balzers" в режимі, що виключає каналування.

Дослідження кристалічної структури неімплантованих монокристалів ГГ та йонно-імплантованих приповерхневих шарів монокристалів ГГ проводилося методами дво- та трикристальної X -променевої дифрактометрії на установках ДРОН-2.0 (монохроматор ГГ) та

високороздільному трикристальному дифрактометрі "X'Pert PRO MRD XL" (монохроматор Ge (220)) у бездисперсійній схемі з використанням $CuK_{\alpha 1}$ випромінювання.

Експериментальні КДВ, отримані від неімплантованих та імплантованих монокристалів ГГ, моделювалися із використанням узагальненої динамічної теорії розсіяння X -променів, яка дає можливість враховувати наявність у структурі дефектів різних типів.

При визначенні з експериментальних КДВ профілів відносної деформації в імплантованих йонами He^+ монокристалах ГГ неоднорідний приповерхневий шар розділявся на підшари, в кожному з яких вважалося, що усереднена по сукупності наявних дефектів деформація є постійною, а дефекти розподілені однорідно. Амплітуда когерентної складової розсіяння X -променів від непорушеної частини монокристалу обчислювалася за узагальненою динамічною теорією, а від порушеного шару – за рівняннями Такагі для дискретно-шаруватої структури.

Розрахунок теоретичних КДВ здійснювався із врахуванням наявності в порушеному шарі точкових дефектів і дислокаційних петель, а в непорушеній частині монокристалу крім точкових дефектів враховувалась наявність ростових мікрodefektів (дислокаційних петель). Точкові дефекти моделювалися сферичними кластерами радіусом 0,5 нм.

III. Результати та обговорення

1. Аналіза результатів досліджень кристалічної структури неімплантованих та імплантованих йонами He^+ монокристалів ГГ показала, що експериментальні КДВ (відбивання (444) та (888)) з використанням $\omega/2\theta$ сканування по трикристальній схемі та ω сканування по дво- та трикристальній схемі (рис. 1) від неімплантованих монокристалів ГГ отримувалися на високороздільному X -променевому дифрактометрі "X'Pert PRO MRD XL".

Спроби наближення експериментальних КДВ теоретичними у припущенні існування сферичних чи дископодібних кластерів не були успішними. Також не були успішними наближення із введенням в модель дислокаційних петель тільки одних розмірів. Найкраще співпадання теоретичної та експериментальної КДВ (рис. 2) спостерігалось при наявності в неімплантованих монокристалах ГГ дислокаційних петель двох розмірів (табл. 1).

Адекватність вибраної моделі дефектної підсистеми підтверджується близькістю теоретичних та експериментальних КДВ, отриманих різними методами сканування та від різних рефлексів.

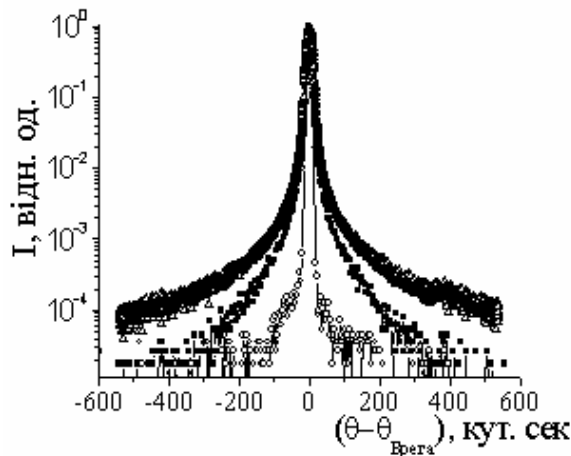


Рис. 1. Криві дифракційного відбивання (444):
 Δ – ω -двокристальна схема,
 \circ – ω -трикристальна схема,
 \blacksquare – $\omega/2\theta$ -трикристальна схема.

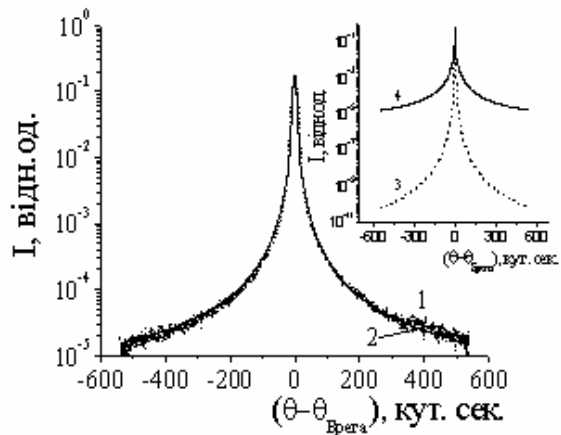


Рис. 2. Експериментальна (1) та теоретична [з урахуванням апаратного уширення] (2) КДВ (444) від пластини монокристалу ПГГ. На вставці – когерентна (3) та дифузна (4) складові теоретичної КДВ.

Таблиця 1

Параметри дислокаційних петель у неімплантованих монокристалах ПГГ

<i>HKL</i>	Радіус, нм	Концентрація, см ⁻³	Радіус, нм	Концентрація, см ⁻³
444	5,0	1·10 ¹⁵	600	1,2·10 ¹⁰
888	5,4	1·10 ¹⁵	590	1,1·10 ¹⁰

2. На КДВ, отриманих від імплантованих йонами He^+ монокристалів ПГГ, крім інтенсивного піку від непорушеної йонною імплантацією частини монокристалу спостерігаються малоінтенсивні осциляції від розсіяних на приповерхневому деформованому шарі X -променів, що свідчить про зміни в кристалічній структурі приповерхневих шарів.

3. Розрахунок профілів відносної деформації здійснювався у припущенні його пропорційності профілю радіаційних дефектів

(справедливо при низьких дозах опромінення), який, у свою чергу, можна представити сумою двох складових. Перша з них формується в результаті ядерних енергетичних втрат (описується асиметричною гауссією), а друга – за рахунок електронних енергетичних втрат (описується спадною гауссією). Тому, профіль відносної деформації у імплантованих легкими йонами приповерхневих шарах монокристалів ПГГ задавався у вигляді суми асиметричної та спадної гауссіан:

$$\frac{\Delta d}{d}(h) = \begin{cases} \left. \frac{\Delta d}{d} \right|_{n \max} \exp \left[- \left(\frac{h - R_{pn}}{w_{n1}} \right)^2 \right] & \text{при } h < R_{pn} \\ \left. \frac{\Delta d}{d} \right|_{n \max} \exp \left[- \left(\frac{h - R_{pn}}{w_{n2}} \right)^2 \right] & \text{при } h \geq R_{pn} \end{cases} + \left. \frac{\Delta d}{d} \right|_{e \max} \exp \left[- \left(\frac{h - R_{pe}}{w_e} \right)^2 \right], \quad (1)$$

де h – відстань, яка відраховується від поверхні кристалу вглибину;
 R_{pn} – точка об'єднання віток гауссіан;
 w_{n1} , w_{n2} і w_e – параметри гауссіан, які характеризують їх ширину на піввисоті. Індeksi n і e означають, що вказані параметри характеризують складові профілю відносної деформації, обумовлені ядерними та

електронними енергетичними втратами йона-імплантанта відповідно.

4. Наявність структурних дефектів призводить до відхилень атомів від їхнього рівновагового положення у кристалічній ґратці, що відбивається на зменшенні інтегральної інтенсивності когерентної складової і описується статичним фактором Дебая-Валлера L . При розрахунках

теоретичних КДВ залежність статичного фактора E від глибини задавалася у вигляді:

$$E(h) = e^{-L(h)} = 1 - \left(\frac{\Delta d}{d}(h) / \frac{\Delta d}{d}|_{\max} \right)^2 k^2, \quad (2)$$

де k – коефіцієнт, який змінюється при наближенні теоретичної КДВ до експериментальної.

Використовуючи вище вказані функції та цілеспрямовано змінюючи їхні параметри за допомогою спеціально складеної програми обчислювалися профілі відносної деформації та статичних факторів.

5. Розраховані профілі відносної деформації

у всьому досліджуваному інтервалі доз є однотипними (рис. 3). Зміна величини відносної максимальної деформації та відносної деформації на поверхні в інтервалі доз $1 \cdot 10^{15}$ – $6 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ (рис. 4) має лінійний характер, який порушується при більших значеннях доз опромінення, що свідчить про початок перекриття каскадів зміщених атомів. Товщина деформованого шару в монокристалі ГП з дозою незначно зростає (рис. 5), а положення максимальної деформації зміщується до поверхні. Екстремальне значення статичного фактора E (значення в ділянці максимальної відносної деформації) із ростом величини дози імплантації лінійно зменшується, причому для доз імплантації вище $6 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ ця лінійність порушується.

Моделювання теоретичної КДВ імплантованих зразків засобами узагальненої динамічної теорії розсіяння X -променів проводилося із врахуванням наявності дефектів (табл. 1) у неімплантованій частині монокристалічних пластин.

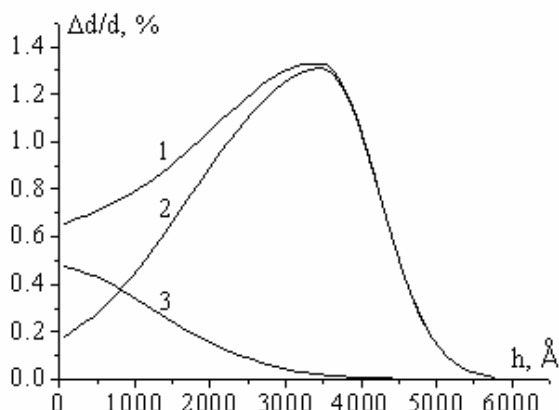


Рис. 3. Профіль відносної деформації (1) в приповерхневому шарі монокристалів ГП, імплантованих йонами He^+ , та його складові, обумовлені ядерними (2) та електронними (3) енергетичними втратами йона-імплантанта ($E=100 \text{ кеВ}$, $D = 4 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$).

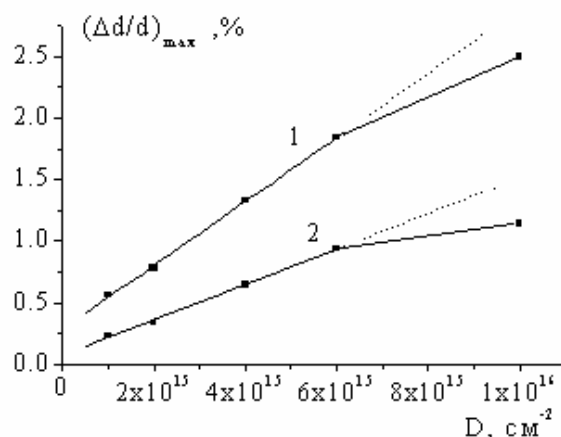


Рис. 4. Дозова залежність максимальної відносної деформації (1) та деформації на поверхні (2) монокристалів ГП, імплантованих йонами He^+ ($E = 100 \text{ кеВ}$).

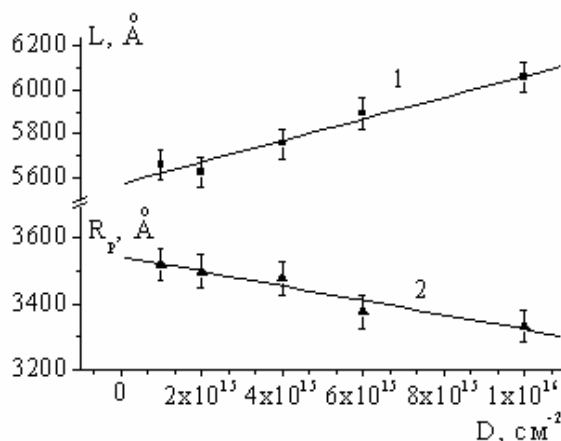


Рис. 5. Зміна товщини деформованого шару L (1) та положення максимальної деформації R_p (2) з дозою в імплантованих йонами He^+ монокристалі ГП.

6. Зважаючи на те, що при ω -скануванні з широкою щільною перед лічильником у всій ділянці додаткової осциляційної структури КДВ фіксується як когерентне, так і дифузне розсіяння від приповерхневого порушеного шару, і їх розділення є практично неможливим, для аналізу дефектів у йонно-імплантованому шарі використовувалася частина КДВ, розміщена за додатковою осциляційною структурою, в якій вклад когерентної складової не перевищує 5%.

7. Складні дефекти в йонно-імплантованому шарі моделювалися дислокаційними петлями, радіус та концентрація яких вважалися пропорційними відповідним профілям відносної деформації. Визначені із експериментальних КДВ (444) параметри дислокаційних петель у максимально деформованому шарі характеризуються рядом наборів значень радіусів R та концентрацій n , які приводять до задовільного співпадання теоретичних КДВ з експериментальними. Залежності параметрів дислокаційних петель $n(R)$ у логарифмічному масштабі для

різних величин доз опромінення є лінійними (рис. 6).

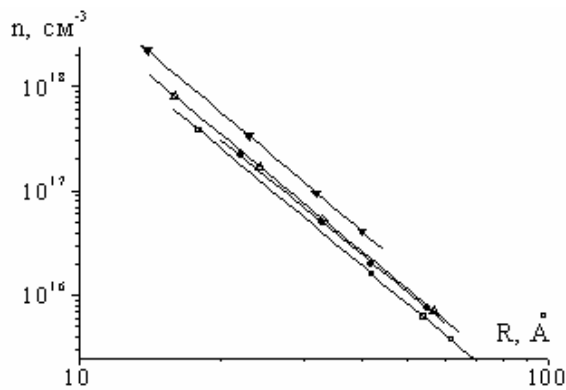


Рис. 6. Залежність концентрації дислокаційних петель у максимально деформованому шарі монокристалу ГГТ від їх радіуса при різних дозах імплантації йонами He^+ :

- – $2 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$, ● – $4 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$
- △ – $6 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$, ▼ – $1 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$.

8. Для уточнення інформації про параметри дефектної структури йонно-імплантованого шару отримувалися експериментальні КДВ (888) із використанням ω та $\omega/2\theta$ сканування. Для відбивань (888) величини статичного фактора E в порівнянні з відбиваннями (444) є меншими на $\sim 20\%$, що проявляється у зниженні інтенсивності когерентної та зростанні інтенсивності дифузної складових, і призводить до підвищення точності визначення параметрів дефектної підсистеми. На КДВ це особливо проявляється в останній осциляції, яка відповідає максимальній деформації.

9. Оптимальне наближення експериментальних КДВ теоретичними отримується при параметрах дислокаційних петель, представлених на рис. 7. Із збільшенням дози опромінення радіус дислокаційних петель зменшується, а їх концентрація зростає, що призводить до росту величини статичного фактора Дебая-Валлера L та інтенсивності дифузного розсіяння.

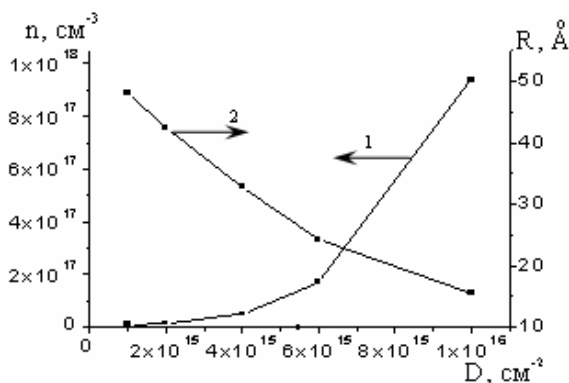


Рис. 7. Залежність концентрації (1) та радіуса дислокаційних петель (2) у максимально деформованому шарі імплантованих йонами He^+ монокристалів ГГТ від дози йонної імплантації.

Приклад КДВ, які відповідають параметрам дефектів при найкращому наближенні теоретичної КДВ до експериментальної для відбивання (444), представлено на рис. 8.

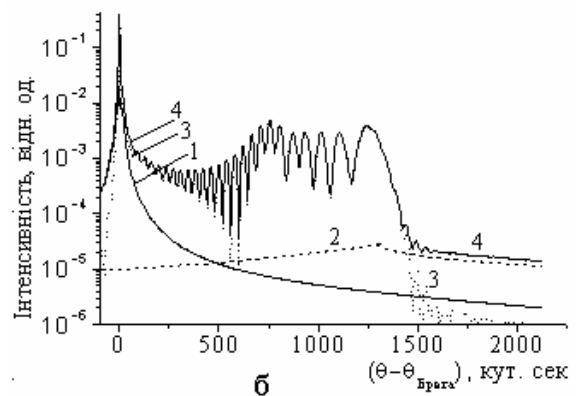
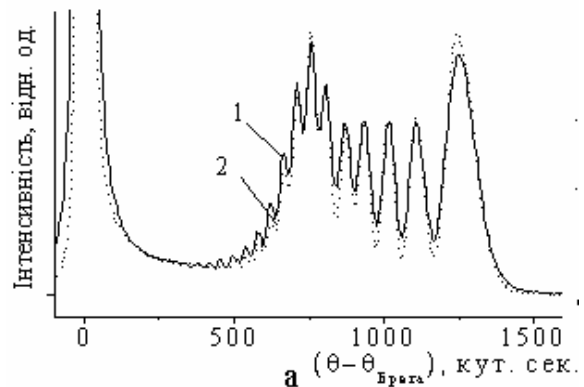


Рис. 8. КДВ (444) монокристалу ГГТ, імплантованого йонами He^+ з енергією 100 кеВ і дозою $4 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$: а – експериментальна (1) та теоретична із урахуванням апаратного уширення (2); б – теоретична КДВ без врахування апаратного уширення (4) та її складові: когерентна (3) та дифузна від недеформованої частини монокристалу (1) і деформованого шару (2).

10. Пояснення отриманих залежностей впливають із результатів моделювання процесу імплантації йонів He^+ в монокристали ГГТ за допомогою програми SRIM-2008. Виявлено, що при кожному прольоті йона-імплантанта в треку виникають 3-5 ділянок, в яких міститься більше 10 вибитих йонів матриці. Очевидно, що саме ці ділянки розупорядкування стають центрами виникнення дислокаційних петель. Із набором дози опромінення кількість вказаних центрів зростає, а розмір утворених із них дислокаційних петель зменшується за рахунок зростання кількості можливих стоків для одиничних дефектів.

11. Представлені результати аналізу параметрів елементарної комірки та досліджень механічних властивостей приповерхневих шарів монокристалів ГГТ, імплантованих йонами He^+ . Модифікація приповерхневих шарів шляхом йонної імплантації призводить до пониження симетрії кристалічної ґратки монокристалів ГГТ від кубічної до ромбоєдричної (деформація в

перпендикулярному до площини зразка напрямку [111]). Для вивчення трансформації кристалічної ґратки в йонно-імплантованому шарі було отримано КДВ (880) від площин (110), розміщених під кутом $\approx 35^\circ$ до площини зрізу монокристала (111).

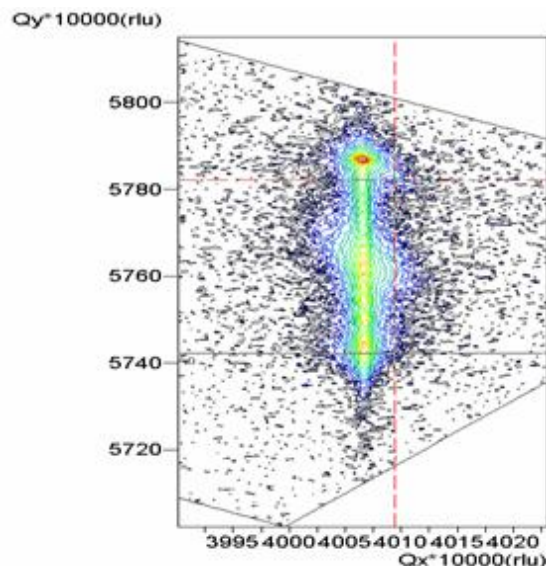
За обчисленими профілями відносної деформації із рефлексів (444) та (880) розраховувалися сталі ґратки ромбоєдрично деформованих елементарних комірок a_p та величини кутів α при їх вершині на різних відстанях від поверхні зразка. Як показали розрахунки, a_p є меншою по всій товщині порушеного шару за аналогічні сталі ґратки, обчислені в псевдокубічному наближенні

($a = d_{hkl} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$), а кут при вершині ромбоєдра менший 90° . З ростом величини дози опромінення спостерігалось збільшення a_p та зменшення величини кута α при вершині ромбоєдра.

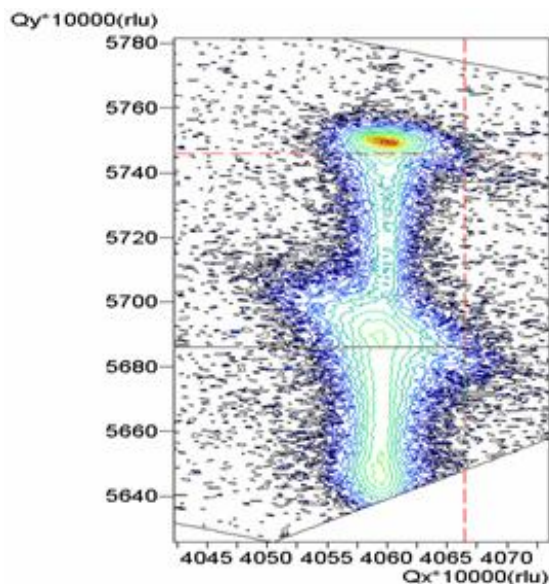
12. Однак, використання асиметричних відбивань не дало можливості надійно встановити зміни міжплощинної відстані в площині пластин монокристалів ПТ в йонно-імплантованому шарі. Тому, для одержання інформації про напружений стан деформованого шару використовувалися карти оберненого простору поблизу вузла (880), які дають можливість оцінити ступінь релаксації шаруватих структур. Із карт оберненого простору монокристалів ПТ, імплантованих йонами He^+ (рис. 9) видно, що міжплощинна відстань в площині імплантованого шару відповідає аналогічній величині у непошкодженій частині монокристалу. Це дає можливість зробити висновок про повністю напружений стан йонно-імплантованих шарів монокристалів ПТ у площині пластини.

13. Напружений стан йонно-імплантованих з однієї сторони пластин монокристалів ПТ проявляється у їх вигині. Розраховані за значеннями радіусів кривизни пластин монокристалів ПТ величини механічних напруг в йонно-імплантованому шарі зростають із збільшенням дози опромінення (рис. 10).

14. Збільшення концентрації радіаційних дефектів в йонно-імплантованому шарі при наборі дози опромінення проявляється у зміні величини мікротвердості приповерхневих шарів монокристалів ПТ (рис. 11). Її зменшення у порівнянні із значенням для неімплантованих монокристалів обумовлене незначною кількістю радіаційних дефектів, які практично не гальмують рух дислокацій, та порушенням зв'язків між атомами кристалу. Наступне зростання величини мікротвердості в ділянці доз $D > 2 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ пояснюється інтенсифікацією процесів об'єднання радіаційних дефектів у комплекси, які перешкоджають руху дислокацій.



а



б

Рис. 9. Карты оберненого простору поблизу вузла (880) монокристалів ПТ імплантованих йонами He^+ з енергією 100 кеВ та дозами: а – $2 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$, б – $6 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$.

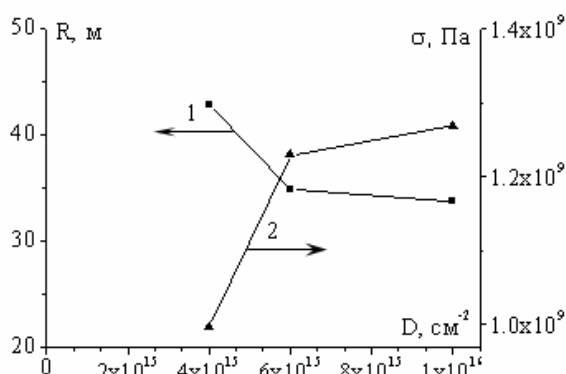


Рис. 10. Залежність експериментально обчисленого радіуса кривизни пластин монокристалів ПТ (1) та величини механічних напруг (2) від дози імплантації йонів He^+ ($E = 100 \text{ кеВ}$).

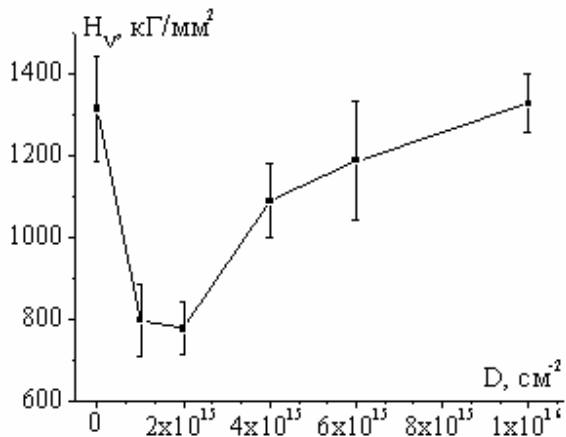


Рис. 11. Зміна величини мікротвердості H_v приповерхневих шарів монокристалів ГГ від величини дози імпантованих іонів He^+ ($E = 100$ кеВ).

15. Аналіза причини зміни параметрів кристалічної структури приповерхневих шарів імпантованих іонами He^+ монокристалів ГГ у процесі природного старіння.

З часом параметри деформованого шару монокристалів ГГ зазнають змін, які можна прослідкувати вже за отриманими через певні проміжки часу експериментальними КДВ (у першу чергу за кутовою довжиною додаткової осциляційної структури, яка характеризує максимальну деформацію в іонно-імпантованому шарі).

Обчислена величина відносної максимальної деформації (рис. 12) зазнала дещо несподіваних змін: замість очікуваного монотонного спадання з часом вона спочатку протягом 38 місяців зростала, а для дози $1 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ це зростання продовжувалося протягом всього досліджуваного інтервалу часу (50 міс.).

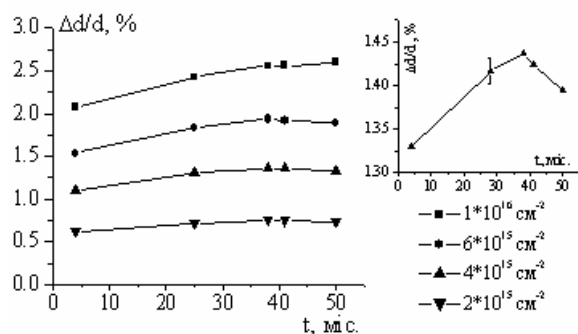


Рис. 12. Зміна з часом величини максимальної відносної деформації приповерхневих шарів монокристалів ГГ, імпантованих іонами He^+ ($E = 100$ кеВ) для різних величин доз опромінення. На вставці – ця ж залежність для дози $4 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$.

Профілі відносної деформації, розраховані з експериментальних КДВ, які отримані через різні проміжки часу після іонної імпантації, є однотипними. Товщина порушеного шару L та положення максимальної деформації R_p для всіх

доз протягом 38 місяців зменшується, а потім незначно зростає, причому для дози $1 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ вказане зростання не спостерігається (рис. 13). Відсутність змін ходу часових залежностей вище вказаних параметрів для дози опромінення $1 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ пов'язана з початком перекриття каскадів зміщених атомів, яке відбувається при цій дозі в матриці.

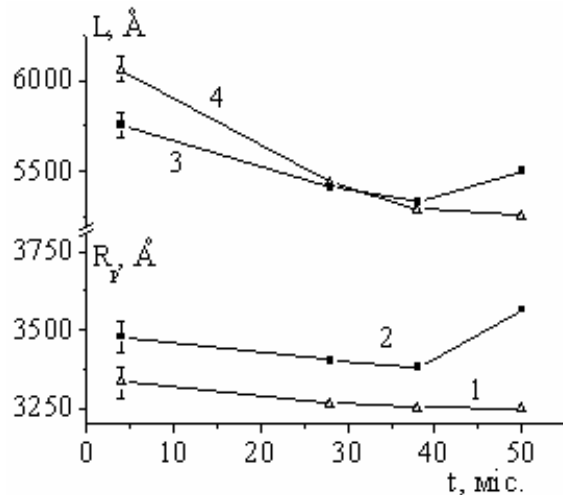


Рис. 13. Залежність положення максимальної деформації R_p (1, 2) та товщини порушеного шару L (3, 4) від часу в імпантованих іонами He^+ монокристалах ГГ (2, 3 – $4 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$, 1, 4 – $1 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$).

16. Таким чином, у процесі перебудови кристалічної структури приповерхневого порушеного шару з часом можна виділити два етапи (для доз $\leq 6 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$): I-й етап – до 38 місяців, II-й етап – після 38 місяців. При $D = 1 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$, на відміну від нижчих доз опромінення, I-й етап старіння продовжується протягом усього часу дослідження.

17. При розрахунку за узагальненою динамічною теорією розсіяння X-променів радіусів і концентрації радіаційних дефектів (дислокаційних петель) у приповерхневих шарах монокристалів ГГ вважалося, що їхня концентрація при кожному значенні величини дози імпантованих іонів He^+ у процесі природного старіння залишається сталою, а змінюються тільки розміри. Розраховані середні радіуси дислокаційних петель у максимально деформованому шарі для різних значень доз опромінення представлено на рис. 14. Як видно з рис. 14, зміна величини радіуса дислокаційних петель у максимально деформованому шарі монокристалів ГГ з часом корелює із зміною величини максимальної відносної деформації.

Пояснення вказаних змін у приповерхневому деформованому шарі монокристала ГГ згідно сучасних уявлень про процес імпантації іонів у кристали є наступним. Радіаційні дефекти одразу ж після виникнення мігрують, анігілюють одні з одними, утворюють комплекси різного типу або

залишаються одиничними і стійкими. Комплекси міжвузельних атомів переходять у дислокаційні петлі міжвузельного типу, а вакансійні кластери – в дислокаційні петлі або вакансійні пори. Виходячи з того, що енергія міграції міжвузельних атомів менша за енергію міграції вакансій, за час остигання утворений в каскаді міжвузельний атом може віддалитися від місця свого утворення на більшу відстань, ніж вакансія.

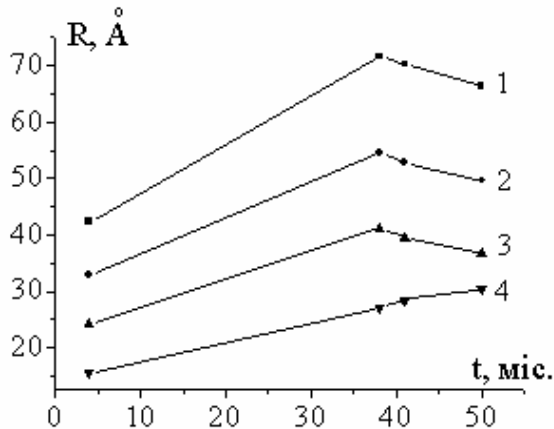


Рис. 14. Зміна з часом радіусів дислокаційних петель у максимально деформованому шарі монокристалів ГГ для різних величин доз імпантатії йонами He^+ (1 – $2 \cdot 10^{15} \text{см}^{-2}$, 2 – $4 \cdot 10^{15} \text{см}^{-2}$, 3 – $6 \cdot 10^{15} \text{см}^{-2}$, 4 – $1 \cdot 10^{16} \text{см}^{-2}$).

18. На I-му етапі старіння міжвузельні атоми у йонно-імпантованому шарі, як такі, що призводять до зростання міжплощинної відстані, дифундують в об'єм кристалу із більшою величиною деформації. При цьому їх потік із об'єму кристалу з більшим середнім значенням градієнта деформації є інтенсивнішим. Ріст кількості міжвузельних атомів у максимально деформованому шарі призводить до зростання величини відносної максимальної деформації, а зміщення положення максимальної деформації до поверхні в модифікованих йонною імпантатією монокристалах ГГ пояснюється більш інтенсивним утворенням дислокаційних петель міжвузельного типу в ділянці максимальної деформації зі сторони кристалу з більшим значенням градієнта деформації.

19. Таким чином, на I-му етапі старіння притік міжвузельних атомів у ділянку максимально деформованого шару монокристала ГГ переважає над процесом їх релаксації в результаті приєднання до дислокаційних петель.

20. На II-му етапі старіння, на відміну від I-го, очевидно, переважає процес релаксації точкових дефектів, що веде до пониження значення максимальної деформації. При цьому деяка кількість вакансій релаксує із міжвузельними атомами, а решта – на дислокаційних петлях міжвузельного типу. Зміщення положення максимально деформованого шару вглиб кристалу пояснюється дифузією

атомів гелію в об'єм кристалу з більшою величиною деформації та блокуванням їх руху в цій ділянці через накопичення атомів гелію біля дислокаційних петель та утворення домішкових атмосфер типу Коттрела.

Висновки

1. Комплексне X-променеве дифрактометричне дослідження монокристалів ГГ з використанням дво- та трикристальної дифрактометрії показало, що у досліджуваних матеріалах наявні в основному дефекти I класу за Кривоглазовим. При цьому, основним типом ростових дефектів є дислокаційні петлі з середніми розмірами 6 та 600 нм.

2. Профілі відносної деформації імпантованих йонами He^+ ($E = 100 \text{ кеВ}$) монокристалів ГГ в межах доз $1 \cdot 10^{15} - 1 \cdot 10^{16} \text{см}^{-2}$ є однотипними; товщина порушеного шару з ростом величини дози імпантатії незначно зростає, а положення максимальної деформації зміщується до поверхні. В межах доз $1 \cdot 10^{15} - 6 \cdot 10^{15} \text{см}^{-2}$ зміна величини відносної максимальної деформації та деформації на поверхні має лінійний характер, який порушується із подальшим зростанням дози, що свідчить про початок взаємодії радіаційних дефектів між собою.

3. Основними типами радіаційних дефектів, які утворюються в приповерхневих шарах монокристалів ГГ при імпантатії йонами He^+ , є точкові дефекти та дислокаційні петлі з середніми розмірами 3–7 нм. Із збільшенням дози імпантатії концентрація дислокаційних петель зростає, а їхній радіус зменшується.

4. Процес природнього старіння імпантованих йонами He^+ приповерхневих шарів монокристалів ГГ характеризується двома етапами: I-й етап – від 4 до 38 місяців, II-й етап – більше 38 місяців (для доз $\leq 6 \cdot 10^{15} \text{см}^{-2}$). На першому етапі дифузія міжвузельних атомів у напрямку максимально деформованого шару переважає над механізмом об'єднання їх у петлі, що призводить до зміщення профілю деформації до поверхні та зростання величини максимальної деформації і збільшення радіусів дислокаційних петель. На другому етапі переважаючою є релаксація вакансій з міжвузельними атомами та на дислокаційних петлях міжвузельного типу, і дифузія атомів гелію в ділянці з більшою деформацією, що приводить до зменшення величини максимальної деформації та радіусів дислокаційних петель із зміщенням профілю деформації у глибину.

5. Незважаючи на великі значення відносної деформації у перпендикулярному до площини пластини напрямі (до 3%), стан у площині пластин імпантованих йонами He^+ монокристалів ГГ є повністю напруженим, а симетрія кристалічної ґратки в йонно-імпантованому шарі

понижується з кубічної до ромбоєдричної (кут при вершині ромбоєдра $\alpha < 90^\circ$). Із збільшенням величини дози імплантації вище $2 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ мікротвердість йонно-імплантованого шару та радіус кривизни пластин монокристалів ГГ зростають.

Наукова новизна отриманих результатів

Використання сучасних експериментальних методів дослідження та теоретичних підходів дало можливість проаналізувати закономірності перебудови кристалічної структури йонно-імплантованих приповерхневих шарів монокристалів ГГ у залежності від величини дози імплантації йонами He^+ та у процесі старіння. Зокрема:

1. Виявлена динаміка зміни профілів відносної деформації імплантованих йонами He^+ монокристалів ГГ в інтервалі доз $1 \cdot 10^{15}$ – $1 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$, при цьому показано, що лінійний характер зміни величини деформації в максимально деформованому шарі вище дози $6 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ порушується, що є свідченням початку взаємодії радіаційних дефектів між собою.

2. Вперше показано, що основними типами складних радіаційних дефектів, які утворюються в приповерхневих шарах монокристалів ГГ при імплантації йонами He^+ , є дислокаційні петлі, концентрація яких із ростом величини дози вкоріненних йонів He^+ збільшується, а радіус зменшується.

3. Вперше виявлено, що процес природнього старіння імплантованих йонами He^+ приповерхневих шарів монокристалів ГГ характеризується двома складовими, перший з яких супроводжується зростанням величини

максимальної деформації, а другий – її зменшенням.

4. Проаналізовано процеси, які відбуваються в приповерхневих імплантованих йонами He^+ шарах монокристалів ГГ при їх природньому старінні. Встановлено, що на першому етапі старіння відбувається збільшення радіусів дислокаційних петель та зміщення положення максимальної деформації до поверхні, а на другому – зменшення їх радіусів та зміщення положення максимальної деформації в глибину.

5. Досліджено вплив імплантації йонами He^+ на параметри елементарних комірок та механічні властивості приповерхневих шарів пластин монокристалів ГГ. Показано, що симетрія кристалічної ґратки в йонно-імплантованому шарі понижується, стан у площині пластин йонно-імплантованих монокристалів ГГ є повністю напруженим, мікротвердість приповерхневих шарів монокристалів ГГ для доз вище $2 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ зростає.

Практичне значення отриманих результатів

Результати проведених досліджень дозволять розширити і поглибити розуміння фізики процесу утворення радіаційних дефектів у монокристалах ГГ та їх релаксації внаслідок природнього старіння. Отримані результати можуть бути використані для створення нових методів структурної діагностики йонно-імплантованих приповерхневих шарів монокристалів. Застосований у роботі комплексний підхід до вивчення явищ та закономірностей, які протікають в опромінених матеріалах, можна використати під час створення радіаційно стійких матеріалів.

Література

1. **Вплив кристалічної структури** епітаксійних плівок ЗГГ на профілі деформації. / [Б.К. Остафійчук, І.П. Яремій, В.І. Кравець, С.Я. Клюка, С.І. Яремій] // Фізика і хімія твердого тіла. – 2006. – Т.7, №3. – С. 436-441.
2. **Структурна діагностика** приповерхневих шарів йонно-імплантованих монокристалів та плівок із структурою гранату. / [І.П. Яремій, В.І. Кравець, В.М. Пилипів, С.І. Яремій] // Вісник Прикарпатського університету. Математика. Фізика. – 2007. – Вип. III. – С. 59-65.
3. **Механізми дефектоутворення** при імплантації монокристалів ГГГ йонами B^+ та He^+ . / [Б.К. Остафійчук, В.Д. Федорів, С.І. Яремій, І.П. Яремій, В.О. Коцюбинський, О.Ю. Бончик] // Металлофізика и новейшие технологии. – 2008. – Т. 30, № 9. – С. 1215-1227.
4. **Яремій С.І.** Вплив йонної імплантації на мікротвердість монокристалів ГГГ. / С.І. Яремій // Фізика і хімія твердого тіла. – 2008. – Т. 9, № 4. – С. 723-727.
5. **Яремій І.П.** Особливості старіння приповерхневих шарів монокристалів ГГГ модифікованих імплантацією йонів He^+ . / І.П. Яремій, В.Д. Федорів, С.І. Яремій // Фізика і хімія твердого тіла. – 2010. – Т. 11, № 1. – С. 93-99.
6. **Вплив опромінення** йонами He^+ на дефектну структуру монокристалів ГГГ. / [С.І. Яремій, В.Д. Федорів, І.П. Яремій, І.М. Фодчук, Р.А. Заплітний, В.П. Кладько] // Науковий вісник Чернівецького національного університету: збірник праць. Фізика. Електроніка. – Чернівці: Рута. – 2009. Випуск 438.– С. 89-94.

7. **Яремій І.П.** Структурні зміни в монокристалах галій-гадолінієвого гранату при іонній імплантації. / І.П. Яремій, В.І. Кравець, С.І. Семців (Яремій) // Фізика і технологія тонких плівок: VIII Міжнародна конференція МКФТТП-VIII. – Івано-Франківськ, 2001. – С. 250–251.
8. **Про можливість** однозначного визначення профілів відносної деформації за даними двокристалічної рентгенівської дифрактометрії. / [В.І. Кравець, І.П. Яремій, С.І. Яремій, Л.С. Яблонь] // Інформаційні технології в науці, освіті і техніці: III Всеукраїнська конференція молодих науковців ІТОНТ-2002. – Черкаси, 2002. – С. 24-25.
9. **Федорів В.Д.** Кристалічна структура приповерхневих шарів монокристалів ГГГ імплантованих легкими іонами. / В.Д. Федорів, С.І. Яремій, І.П. Яремій // Фізика і технологія тонких плівок та наносистем: XI Міжнародна конференція МКФТТП-ХІ. – Івано-Франківськ, 2007. – С. 150–151.
10. **Яремій С.І.** Механічні властивості монокристалів ГГГ імплантованих іонами He^+ . / С.І. Яремій // Міжнародна конференція студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики: ЕВРИКА-2008. – Львів, 2008. – С. В 28.
11. **Structural changes** in single crystals of gallium-gadolinium garnets after irradiation with He^+ ions. / [В.К. Ostafiychuk, I.P. Yaremii, S.I. Yaremii, I.M. Fodchuk, R.A. Zaplitnyy and V.P. Kladko] // High Resolution X-Ray Diffraction and Imaging: 9th Biennial Conference X-Top 2008. – Linz, Austria, 2008. – P. WE – 111.
12. **Федорів В.Д.** Кінетика низькотемпературної релаксації монокристалів ГГГ імплантованих іонами He^+ . / В.Д. Федорів, С.І. Яремій // Фізика і технологія тонких плівок та наносистем: XII Міжнародна конференція МКФТТП-ХІІ. – Івано-Франківськ, 2009. – С. 285–286.
13. **Структурные изменения** в монокристаллах галлий-гадолиниевых гранатов после облучения ионами He^+ . / [В.К. Остафийчук, И.П. Яремий, С.И. Яремий, И.М. Фодчук, Р.А. Заплитный] // Фізика і технологія тонких плівок та наносистем: XII Міжнародна конференція МКФТТП-ХІІ. – Івано-Франківськ, 2009. – С. 234–236.
14. **Яремій С.І.** Вплив іонної імплантації на механічні напруги в пластинах монокристалів ГГГ. / С.І. Яремій // Міжнародна конференція студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики: ЕВРИКА-2009. – Львів, 2009. – С. С-49.

Яремій С.І. – провідний фахівець Навчально-дослідного центру діагностики матеріалів.

Рецензент

Сіренко Г.О. – доктор технічних наук, професор, завідувач катедри неорганічної та фізичної хемії Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника.

О.О. Григорук

Магнітна і кристалічна мікроструктури плівок залізо-ітрієвого гранату (ЗІГ), імпантованих йонами фосфору та оксигену

*Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,
вул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, 76025, Україна*

Робота присвячена вивченню особливостей магнітної мікроструктури приповерхневих шарів епітаксійних плівок залізо-ітрієвого гранату (ЗІГ) та її зміни після імпантації йонами P^+ ($E=65$ keV) і O^+ ($E=90$ keV) з наступним відпалом. Основний акцент зроблено на встановлення взаємозв'язку між магнітною мікроструктурою та параметрами радіаційно-розупорядкованої кристалічної структури приповерхневих шарів епітаксійних плівок ЗІГ. При імпантації плівок ЗІГ йонами P^+ з дозами, при яких зберігається пружно-деформований стан приповерхневого шару, спостерігається зростання ефективних магнітних полів H_{ef} на ядрах Fe^{57} з одночасним збільшенням ізомерних зсувів δ , тоді як при опроміненні йонами O^+ , навпаки, зафіксовано зменшення H_{ef} та зменшення δ ; встановлені відмінності пояснюються деформаційно індукованими змінами ступеня ковалентності зв'язку $Fe-O$ та віддалі обмінної взаємодії.

Виявлено, що концентрація дефектів, генерованих при релаксації електронної підсистеми кристалу при опроміненні O^+ , не перевищує 1% від концентрації дефектів, створених при ядерному гальмуванні. При імпантації O^+ аморфний шар зароджується на поверхні плівки ЗІГ, для випадку імпантації йонами P^+ аморфізація структури розпочинається у ділянці максимуму пружних енергетичних втрат з подальшим поширенням при зростанні дози опромінення як до поверхні, так і вглиб плівки. У плівках ЗІГ, імпантованих P^+ , домінують напруги стиску, що пояснюється локалізацією йонів P^+ при відпалі в аніонних вакансіях з посиленням ковалентної і послабленням йонної складових хемічного зв'язку $Fe-O$. Встановлено присутність в ЕФГП йонів Fe^{2+} , зумовлену заміщенням частини йонів Fe^{3+} на Pb^{4+} на фінальній стадії рідкофазної епітаксії.

Ключові слова: епітаксійні ферит-гранатові плівки, залізо-ітрієвий гранат, йонна імпантація, магнітна мікроструктура, конверсійна електронна месбауерівська спектроскопія, радіаційні дефекти.

О.О. Grygoruk

The Magnetic and Crystalline Microstructures of Yttrium-Iron Garnet Films Implanted by the Ions of Phosphorus and Oxygen

*Vasyl Stefanyk' Precarpathian National University,
57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76025, Ukraine*

The thesis studies the features of epitaxial yttrium-iron garnet films (YIG) near-surface layers magnetic microstructure and its changes after implantation by P^+ ($E=65$ keV) and O^+ ($E=90$ keV) ions and the following annealing. The main accent is paid on the ascertainment of interconnection between a magnetic microstructure and parameters of radiation-disordered crystalline structure of YIG films near-surface layers. The presence of different mechanisms of YIG magnetic microstructure destruction is found and value of radiation-disordered area average volumes at implantation by the ions of P^+ and O^+ is determined. It is discovered that concentration of defects generated at relaxation of electronic crystal subsystem at irradiation of O^+ is not higher than 1% as comparing to defects concentration formed at nuclear braking. At implantation of O^+ an amorphous layer is formed on the YIG film surface, for the implantation by the ions of P^+ structure amortization begins in the areas of maximum resilient of power losses with the following distribution at growth of irradiation dose both to the surface of the film and inside the film.

Compression stress is leading in the implanted by P^+ YIG films, the reason for that is the localization of P^+ ions at annealing in anionic vacancies with strengthening of covalent and reduction of ionic compounds of $Fe-O$ chemical bonds. The presence of Fe^{2+} ions in YIG films is found that is caused by the substitution of some part of Fe^{3+} ions to Pb^{4+} on the final stage of liquid-phase epitaxy.

Key words: epitaxial ferrite-garnet films, yttrium-iron garnet, ion implantation, magnetic microstructure, conversion electronic Mössbauer spectroscopy, radiation defects.

Стаття поступила до редакції 25.01.2011; прийнята до друку 25.02.2011.

Вступ

Взаємозв'язок структурних та магнітних властивостей епітаксійних ферит-гранатових плівок (ЕФГП) та способи їх цілеспрямованої модифікації вивчається впродовж трьох останніх десятиліть, проте широкий спектр можливих практичних застосувань цього матеріалу в якості активного середовища електронних пристроїв зумовлює продовження наукового пошуку в цій галузі. На початковому етапі (80-ті роки ХХ ст.) основний акцент робився на розробці плівкових епітаксійних структур для пристроїв НВЧ-техніки та систем енергонезалежної магнітної пам'яті. Зокрема, епітаксійні плівки залізо-ітрієвого гранату (ЗІГ) $Y_3Fe_5O_{12}$, вирощені на немагнітній підкладці гадоліній-галієвого гранату (ГГ) $Gd_3Ga_5O_{12}$, є одним з найперспективніших матеріалів для створення НВЧ-пристроїв, що працюють у діапазоні частот 10^8 - 10^{11} Гц. Плівки ЗІГ характеризуються високою ефективністю перетворення імпульсного НВЧ-сигналу в магнітостатичні хвилі. Можливою стає генерація магнітостатичних хвиль з довжиною ≤ 1 мікрометра, що дозволяє зменшити розміри елементів схеми зі збереженням керованості параметрів спінових коливань зовнішніми магнітними полями. Незважаючи на відносну технологічну високоартісність цих матеріалів у порівнянні з системами, базованими на напівпровідникових структурах, ряд переваг, зокрема радіаційна стійкість, робить ЕФГП незамінними в космічній техніці. У 90-х роках ХХ ст. інтерес до плівкових гранатових матеріалів посилюється у зв'язку із створенням планарних хвилеводних структур та лазерів, магнітооптичних пристроїв (точкові модулятори, аналізатори, корелятори, дефлектори з робочими частотами 20-25 ГГц). Сьогодні велика увага приділяється розробці матеріалів для сенсорних пристроїв візуальної магнітометрії. Плівки ЗІГ з площинною анізотропією відіграють тут основну роль, оскільки їх власна доменна магнітна мікроструктура не впливає на величину фарадєвського обертання. Необхідність контролю просторового розподілу неоднорідних магнітних полів викликала потребу детальних досліджень магнітної мікроструктури приповерхневих шарів ЗІГ, впливу на неї умов росту та обробки плівки.

Оптимізація умов отримання та постобробки (імплантація, відпал) ЕФГП відкриває можливості підвищення робочих параметрів пристроїв енергонезалежної магнітної пам'яті, які працюють на принципах керування масивами циліндричних магнітних доменів. Експлуатаційні характеристики таких пристроїв визначаються властивостями приповерхневого шару функціонального матеріалу товщиною 0,1-1 мкм, що зумовлює важливість вдосконалення методів цілеспрямованої модифікації його фізичних властивостей.

Застосування методу йонної імплантації відкриває можливості створення в ЕФГП локальних ділянок із заданими фізичними властивостями, що представляє практичний інтерес для магнітомікроелектроніки та інтегральної магнітооптики.

Незважаючи на накопичений експериментальний і теоретичний матеріал, ряд питань, що стосуються перебігу процесу йонного дефектоутворення в ЕФГП, впливу режимів імплантації на параметри магнітної та кристалічної мікроструктур, кінетики процесу відновлення радіаційних пошкоджень, залишаються відкритими. Встановлення фізичних закономірностей трансформації магнітної мікроструктури плівок ЗІГ після йонної імплантації та відпалу, дослідження її взаємозв'язку з параметрами дефектної кристалічної структури, вивчення розподілу мікромагнітних параметрів по товщині плівки є актуальним науковим завданням, вирішення якого дасть можливість розробити фізичні основи цілеспрямованої модифікації їх фізичних властивостей.

Значимо особливості будови плівкових гранатових структур та умови формування і трансформації їх доменної структури. Проведена послідовна теоретична аналіза процесу радіаційного дефектоутворення в ЕФГП, аморфізації їх структури під час йонного опромінення та методів моделювання йонної імплантації дозволили здійснити порівняльний опис літературних джерел інформації в рамках проблеми, причому враховано можливість генерації дефектів у випадках як пружних, так і непружних енергетичних втрат. Зроблено акцент на висвітленні особливостей впливу енергії, дози та типу йона на перебіг процесу дефектоутворення. Окреслено шляхи цілеспрямованої модифікації приповерхневого шару ЕФГП для досягнення заданого стану його магнітної мікроструктури. Відзначено, що в рамках доступних для вивчення тематичних публікацій модифікація кристалічної та магнітної мікроструктури при імплантації йонами фосфору до цього часу не розглядалася. Виявлено, що переважна більшість робіт, присвячених розгляду впливу радіаційних дефектів на магнітну мікроструктуру ЕФГП, носить якісний, феноменологічний характер, а дані про зародження та еволюцію радіаційно розупорядкованих ділянок під час набору дози опромінення є неповними та суперечливими.

Метою і завданням дослідження були: встановлення загальних закономірностей трансформації магнітної мікроструктури приповерхневих шарів епітаксійних плівок ЗІГ після імплантації йонами фосфору та кисню, дослідження товщинної неоднорідності мікромагнітних параметрів плівок ЗІГ.

При цьому вирішувалися такі конкретні наукові завдання:

- розрахунок параметрів розпорядкування структури приповерхневого шару плівок ЗІГ для випадку домінування пружних (імплантація йонами фосфору) та непружних (імплантація йонами кисню) енергетичних втрат імплантанта;

- комплексні дослідження механізмів трансформації магнітної та кристалічної мікроструктур імплантованих йонами фосфору та кисню приповерхневих шарів плівок ЗІГ та особливостей їх відновлення після відпалу;

- встановлення взаємозв'язку мікромагнітних характеристик імплантованих йонами фосфору та кисню приповерхневих шарів плівок ЗІГ з параметрами розпорядкування кристалічної структури;

- вивчення розподілу характеристик магнітної мікроструктури по товщині приповерхневого шару епітаксійних плівок ЗІГ.

I. Експериментальна частина

1. Об'єктом дослідження є магнітна та кристалічна мікроструктури приповерхневих шарів епітаксійних плівок залізо-ітрієвого гранату.

2. Предмет дослідження: зміни магнітної мікроструктури приповерхневих шарів епітаксійних плівок ЗІГ після імплантації йонами фосфору та кисню і наступного відпалу; взаємозв'язок між магнітною мікроструктурою та параметрами дефектної кристалічної структури приповерхневих шарів плівок ЗІГ.

3. Дослідні зразки – монокристалічні плівки ЗІГ ($Y_3Fe_5O_{12}$) – вирощувалися методом рідкофазної епітаксії (РФЕ) на немагнітній підкладці гадоліній-галієвого гранату (ГГ, $Gd_3Ga_5O_{12}$) з кристалографічною площиною зрізу $\langle 111 \rangle$ в ізотермічних умовах за методикою Чохральського з розчину-розтопу складу $Y_2O_3 - Fe_2O_2 - PbO - B_2O_3$. Товщина підкладки становила $\sim 1,0$ мм, діаметр $\sim 76,0$ мм. Відтворюваність фізичних параметрів ЕФІП забезпечувалася підтримкою перенасичення розчину та його гомогенізацією шляхом обертання горизонтально розміщеної підкладки з частотою 1 с^{-1} під час одночасного рівномірного опускання зі швидкістю $0,04$ м/с. Отримано дві серії плівок товщиною $10,20$ та $2,44$ мкм, для яких швидкість росту становила $0,295$ та $0,331$ мкм/хв. відповідно. Температура росту становила 1237 К. Дослідні зразки вирощувалися із використанням установки "Garnet 3", НВП "Карат". Кристалографічна розорієнтація плівок не перевищувала 11° .

Отримані ЕФІП імплантувалися на установці "Везувій" йонами фосфору (енергія 65 кеВ, дози $5 \cdot 10^{14}$, $18 \cdot 10^{14}$, $1 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$) та йонами кисню (енергія 90 кеВ, дози $1 \cdot 10^{12}$, $6 \cdot 10^{13}$, $2 \cdot 10^{14}$, $4 \cdot 10^{14}$, $5 \cdot 10^{14}$, $1 \cdot 10^{15}$, $1 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$). Саме такі режими

імплантації були вибрані для порівняння процесу радіаційного розпорядкування у випадку опромінення йонами фосфору ($E = 65$ кеВ) з переважанням ядерних енергетичних втрат ($\approx 75\%$ від загальних) та йонами кисню ($E = 90$ кеВ) з переважанням електронних енергетичних втрат ($\approx 85\%$ від загальних).

Для попередження ефектів каналювання опромінення відбувалося під кутом 7° відносно нормалі до площини плівки. Щільність йонного струму під час імплантації не перевищувала $0,2$ мкА/см². З метою усунення утворених у результаті йонного опромінення радіаційних дефектів, підвищення термостабільності структури, часткового зняття механічних напруг та зміни магнітних характеристик при поверхневого шару проводився відпал імплантованих ЕФІП у потоці кисню за температури 1173 К впродовж 300 хв. Хемічне травлення епітаксійних плівок ЗІГ здійснювалося ортофосфорною кислотою за температури 388 К, швидкість травлювання плівки становила $0,015$ мкм/хв.

4. Методи дослідження. Магнітна та кристалічна мікроструктури приповерхневого шару плівок ЗІГ та їх зміни після імплантації йонами фосфору та кисню та відпалу досліджувалися із застосуванням таких методів: конверсійна електронна мессбауерівська спектроскопія (КЕМС), резерфордівське зворотне розсіювання з каналюванням іонів (РЗР/К), двокристалічна X-промінева дифрактометрія (ДРД), математичне моделювання процесів радіаційного дефектоутворення.

Магнітна мікроструктура отриманих зразків вивчалася з допомогою методу КЕМС, що давало можливість отримати інформацію про мікромагнітні параметри тонкого (100 - 120 нм) приповерхневого шару, товщина якого співмірна з глибиною імплантаційних пошкоджень. Отримання спектрів для вихідних та імплантованих ЕФІП проводилось у режимі постійного прискорення із використанням ядерного гамма-резонансного спектрометра ЯГРС-4М. КЕМ спектри Fe^{57} отримувалися при кімнатній температурі з використанням джерела гамма-квантів Co^{57} в хромовій матриці з активністю ~ 35 мКи. Для реєстрації конверсійних електронів використовувався пропорційний газопоточний лічильник, який працював на суміші $96\%He + 4\%CH_4$. Калібрування КЕМ спектрів заліза проводилось відносно металічного $\alpha-Fe$. Аналіз спектрів здійснювався з використанням програмного забезпечення Univem MS_701.

X-проміневі структурні дослідження проводилися з використанням дифрактометра ДРОН-2,0. Прецизійні вимірювання сталих ґраток плівок та підкладок виконувалися методом Бонда. Визначення кута розорієнтації площини поверхні плівки ЗІГ від кристалографічної площини (111) здійснювалось із застосуванням оригінальної методики. Обертанням кристалу навколо нормалі

до його поверхні була задана кристалографічна площина, що орієнтувалася паралельно до осі гоніометра, при цьому кут між напрямками дифрагованого випромінювання і площиною зразка складав $\theta + \alpha$, (θ – кут Бреґга, α – кутове відхилення поверхні зразка від заданої кристалографічної площини). Поворот зразка на $\Delta\varphi = 180^\circ$ навколо нормалі до його поверхні ще раз орієнтував дану кристалографічну площину паралельно до осі гоніометра, при цьому для досягнення умови дифракційного відбивання кристал повертався на кут $\Delta\rho = 2\alpha$. Криві дифракційного відбивання отримувалися в симетричній геометрії Бреґга (відбиваюча площина (444), Cu-K α -випромінювання).

Існування на поверхні зразків дефектного шару зумовлювало появу на отриманих для даних плівок кривих дифракційного відбивання (КДВ) додаткових напливів. Розрахунок профілів відносної зміни міжплощинної відстані здійснювався з використанням методики і програмного забезпечення, розробленого доцентом Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника Кравцем В.І. та вдосконаленого доцентом Ярем'єм І.П.

Теоретичний розрахунок профілів розподілу за глибиною концентрації імпантованих йонів, зміщених йонів матриці та їх енергетичних втрат здійснювався методом Монте-Карло за допомогою програми SRIM-2003.

Для визначення координатної залежності параметрів дефектності радіаційно розупорядкованої структури ЗП використовувався метод РЗР/К. Для зондування використовувалися йони He^+ з енергією 2,0 МеВ. Поверхнево-бар'єрний детектор знаходився під кутом 160° до падаючого пучка за роздільної здатності спектрометра 5 кеВ. Обробка спектрів РЗР здійснювалася з використанням програмного забезпечення SIMNRA 6.0.

II. Результати та обговорення

1. Моделювання процесу імпантації монокристалічних плівок ЗП йонами фосфору (енергія 65 кеВ) та експериментальні дослідження постімпантаційних змін магнітної і кристалічної мікроструктур приповерхневого шару цих плівок. За умов домінування пружного типу гальмування ($\approx 75\%$ інтегральних енергетичних втрат), при первинному радіаційному дефектоутворенні максимально ймовірним є процес генерації френкелівської пари – 47%; розвиток каскаду з двох атомів віддачі – 15%, трьох – 8%. Проективний пробіг йонів фосфору в структурі ЗП становить $46,2 \pm 1,6$ нм, процеси пружного дефектоутворення простягаються на глибину до 100 ± 3 нм. Дефектоутворення є ефективнішим в аніонній підґратці, для якої число зміщених йонів досягає 4,5 на 1 нм пробігу імпантанта, що

майже втричі перевищує аналогічний показник для йонів заліза. Ймовірність утворення дефекту є максимальною на глибині 35 ± 5 нм. Еволюція розупорядкування кристалічної структури передбачає перекриття каскадів вторинних зміщень і утворення розупорядкованих ділянок з лінійними розмірами 10-12 нм. Розрахункова товщина аморфізованого шару при дозі $1 \cdot 10^{16}$ см $^{-2}$ складає 80 ± 5 нм.

Методом РЗР/К показано, що імпантація плівок ЗП йонами фосфору веде до порушення стехіометрії катіонів у шарі товщиною 100-130 нм, при цьому при очікуваному співвідношенні вмісту йонів ітрію та заліза $\frac{Y^{3+}}{Fe^{3+}} = \frac{3}{5}$, зафіксовано значення 0,479. Товщина розупорядкованого шару для дози опромінення $5 \cdot 10^{14}$ см $^{-2}$ складає 95 ± 6 нм, що корелює з даними моделювання. Для дози $1,8 \cdot 10^{15}$ см $^{-2}$ вона зростає до 120 ± 7 нм, на поверхні плівки формується аморфізована ділянка товщиною 15-25 нм.

Отримані координатні залежності розподілу зміщених з регулярних позицій атомів у підґратках ітрію [Y] та феруму [Fe] для імпантованих зразків узгоджуються з результатами, що отримані під час моделювання. Після імпантації йонами фосфору з дозою $1,8 \cdot 10^{15}$ см $^{-2}$ максимумами профілів дефектів у катіонних підґратках плівок лежать на глибині 37 ± 2 нм, товщина порушеного шару становить 85 - 90 нм для дефектів підґратки [Y] та 95-105 нм для [Fe]. Відпал спричинює вихід максимуму концентрації дефектів на поверхню плівки, профіль дефектів простежується до глибини близько 20-30 нм (рис. 1).

Виявлено, що модель накопичення дефектів при перекритті окремих радіаційно розупорядкованих ділянок оптимально інтерпретує експериментальні дані, отримані методом РЗР/К, за припущення малої ймовірності перекриття каскадів атомних зіткнень і середній величині перерізу дефектоутворення $1,4 \cdot 10^{-15}$ см 2 . Відпал (1173 К, 300 хв.) плівок ЗП, імпантованих йонами фосфору з підкритичною ($1,8 \cdot 10^{15}$ см $^{-2}$) дозою, не усуває повністю дефекти структури, що зумовлюється їх об'єднанням у дво- та тривимірні комплекси.

Методом ДРД зафіксовано аморфний стан приповерхневого шару плівок для всіх доз опромінення йонами фосфору ($E=65$ кеВ). На жодній з КДВ, отриманих для йонно-імпантованих зразків, не спостерігається додаткових осциляцій чи змін кутового розподілу інтенсивності дифрагованих Х-променів. Зафіксоване зменшення параметрів ґратки для імпантованих плівок ЗП не перевищувало 0,37%.

У приповерхневих шарах вихідних зразків методом КЕМ спектроскопії (рис. 2) виявлено йони Fe^{2+} ; причиною змін валентності та виключення йонів феруму з надобмінної взаємодії

є їх заміщення в октапозиціях немагнітними йонами Pb^{4+} у процесі росту плівки, що визначатиме належність Fe^{2+} до тетрапідгратки. Додатковою причиною появи йонів Fe^{2+} є порушення стехіометрії аніонної підгратки

кристалічної структури ЗП. Йони заліза у парамагнітному стані з'являються в приповерхневих шарах імплантованих плівок ЗП у результаті руйнування ланцюжків надобмінної взаємодії при генерації радіаційних дефектів.

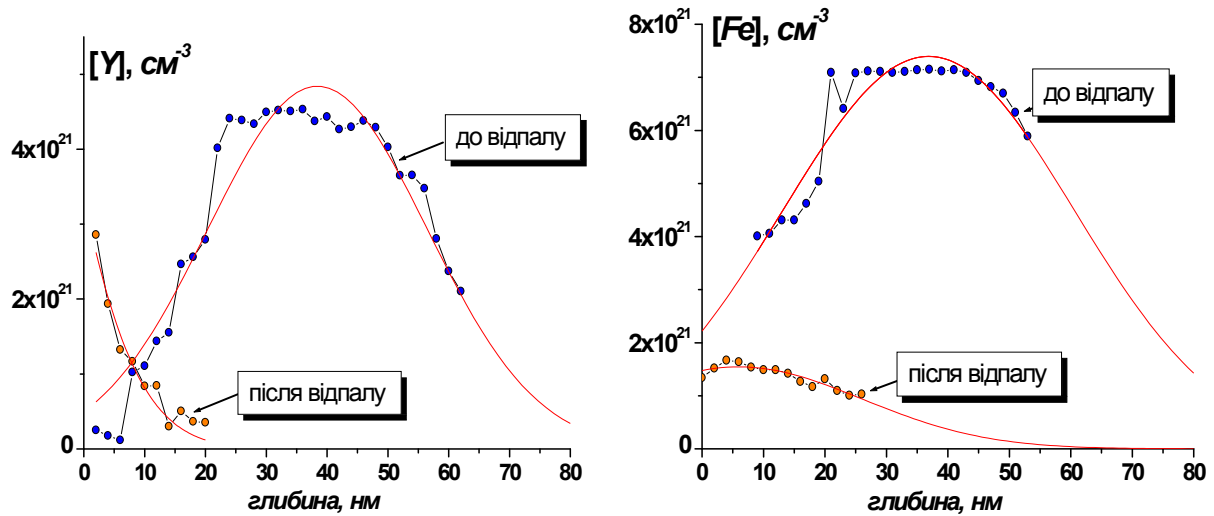


Рис. 1. Профілі розподілу зміщених з регулярних позицій йонів в підгратках ітрію $[Y]$ та феруму $[Fe]$ для плівки ЗП, імплантованої йонами фосфору ($E=65$ кеВ, $D=1,8 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$) до та після відпалу.

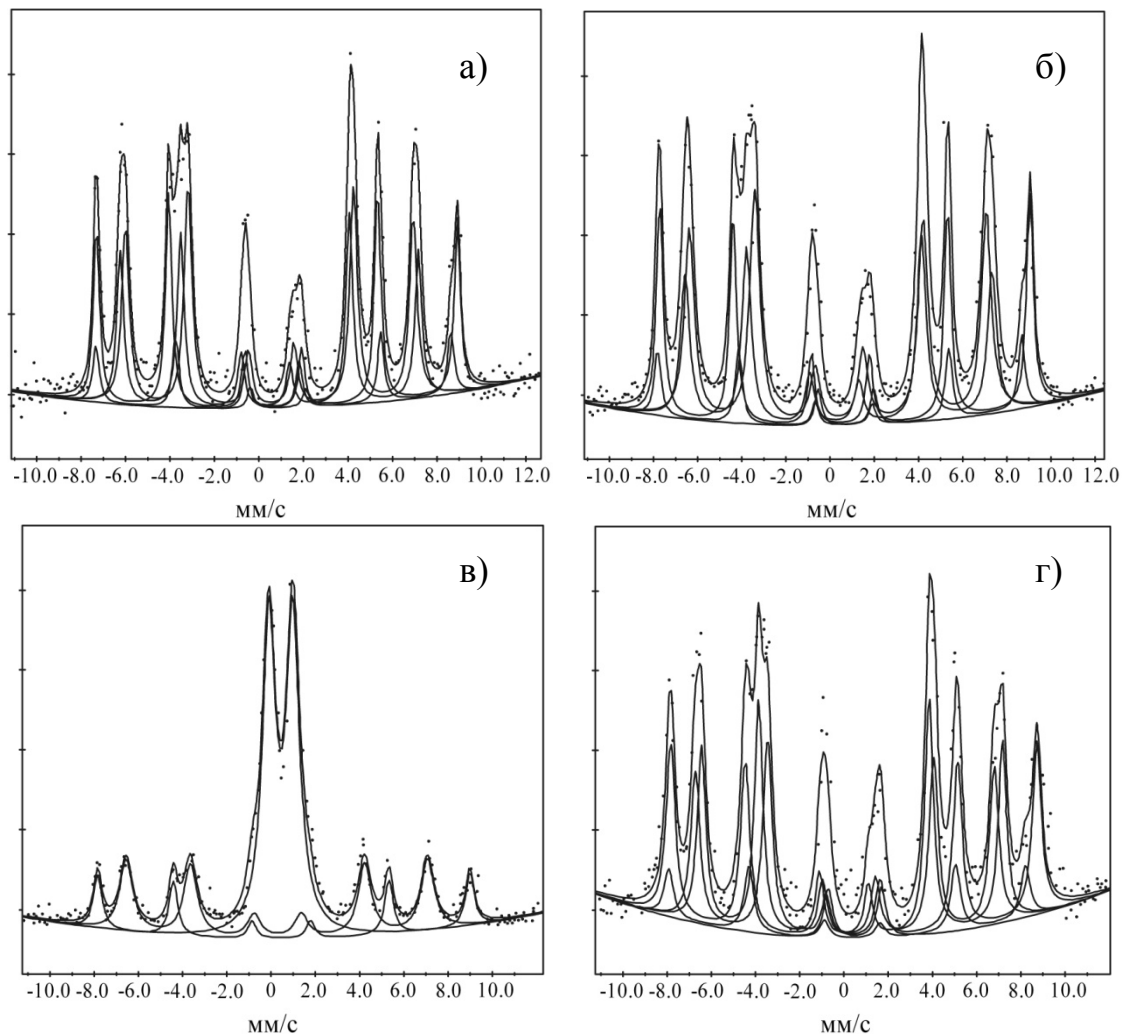


Рис. 2. КЕМ-спектри плівок ЗП: а – вихідний, б – вихідний після відпалу, в – імплантований йонами фосфору ($E = 65$ кеВ, $D = 1 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$), г – імплантований після відпалу.

Відношення заселеностей d - та a -позицій йонами заліза в структурі вихідного зразка рівне $n_d/n_a=1,47$ (теоретичне значення 1,50) і спадає з ростом дози імплантації, що передбачає більшу ефективність процесу дефектоутворення для октапідгратки. Для імплантованих зразків зафіксовано зміни величин ефективного магнітного поля на ядрах Fe^{57} (рис. 3, а), зумовлені деформаційно-індукованим перерозподілом спінової щільності електронів атомів Fe^{57} . На початковій стадії ($D=5 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$) імплантація викликає локальні зміни міжплощинної відстані – виникають напруги розтягу в напрямку, перпендикулярному до площини плівки, і стиску – в напрямку, паралельному до неї. Одночасне збільшення ізомерних зсувів (рис. 3, б) свідчить про зменшення ступеня ковалентності зв'язку $Fe - O$ і пояснюється зростанням віддалі обмінної взаємодії, зменшенням перекриття електронних оболонок Fe^{3+} та O^{2-} та локалізацією хвильової функції $4s$ -електронів на ядрі Fe^{57} .

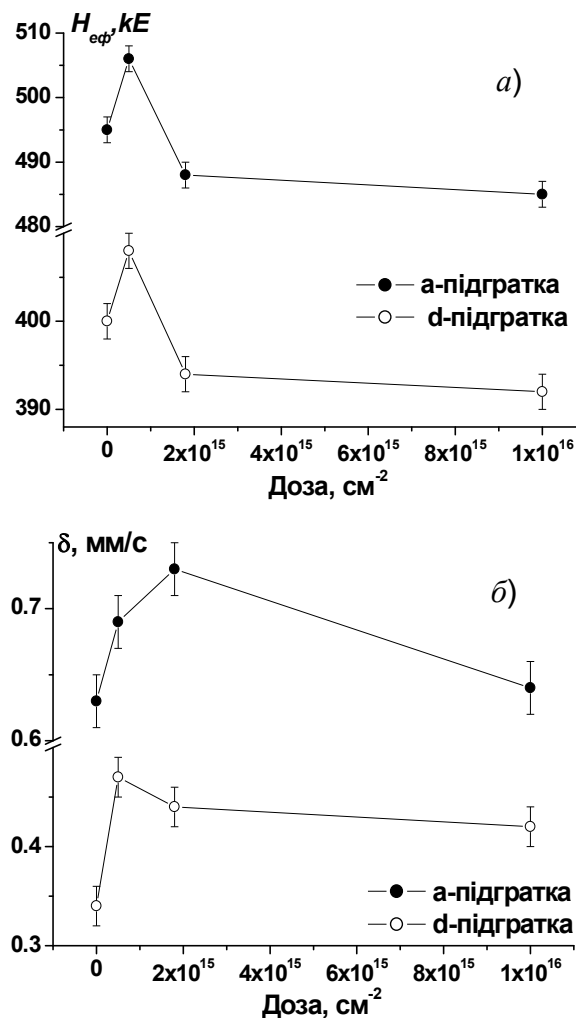


Рис. 3. Залежність ефективних магнітних полів (а) та ізомерних зсувів (б) для ядер йонів Fe^{3+} в а- і d-позиціях ЗП від дози імплантації йонами фосфору ($E = 65 \text{ кеВ}$).

Параметр x , що визначає електронну конфігурацію $3d^5 4s^x$ йонів Fe^{3+} , для d - та a -підграток вихідного зразка, дорівнює 0,10 та 0,03 відповідно. Збільшення дози опромінення на початковому етапі веде до зменшення x , що передбачає зменшення віддалі $Fe - O$. При збільшенні дози імплантації спостерігається тенденція до зростання x , зумовлена релаксацією напруг внаслідок появи в плівці аморфізованих ділянок.

Аморфні кластери розглядалися як парамагнітні включення в феримагнітній матриці, концентрація c яких залежить від дози опромінення D як $c(D) = A \cdot (1 - \exp[-\beta D])$, де $\beta = N_0 \sigma_n V_0$, N_0 – концентрація йонів мішені, σ_n – переріз пружного дефектоутворення ($\sigma_n = 0,3 \cdot 10^{-19} \text{ см}^2$), V_0 – середній об'єм аморфного кластера, A – нормуючий множник, та є прямо пропорційною відносному вмісту дублетної компоненти КЕМ спектру S_D (рис. 4). Розраховане усереднене значення об'єму розупорядкованої ділянки становить $(1,8 \pm 0,7) \cdot 10^{-18} \text{ см}^3$, що відповідає лінійним розмірам $12 \pm 2 \text{ нм}$.

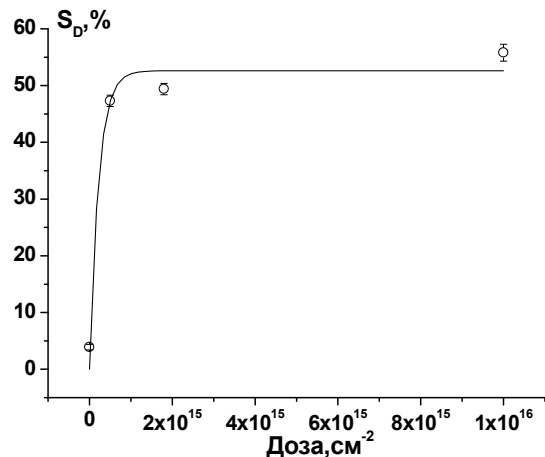


Рис. 4. Залежність відносного вмісту дублетної компоненти месбауєрівських спектрів плівок ЗП від дози імплантації йонами фосфору ($E = 65 \text{ кеВ}$) (точки) та апроксимаційна крива $c(D)$.

Після відпалу плівок ЗП, імплантованих йонами фосфору з дозою $D = 1,8 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ відношення n_d/n_a стає рівним $1,510 \pm 0,015$. Опромінення з дозою $1 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ призводить до невідновлюваних для застосованої температури відпалу процесів кристалічного і магнітного розупорядкування ($n_d/n_a = 1,340 \pm 0,018$).

Виявлено зменшення ефективних магнітних полів $H_{\text{еф}}$ на ядрах Fe^{57} для вихідного неімплантованого зразка після відпалу. Для відпалених імплантованих зразків типово спостерігається спадання $H_{\text{еф}}$ для мінімальної дози імплантації з подальшим зростанням. Зафіксовано симбатну зміну $H_{\text{еф}}$ для всіх підграток заліза відпалених зразків, що пояснюється величиною температури відпалу (1173 К), при якій

відновлюється як аніонна (до 673 К), так і катіонна (973-1173 К) геометрія.

X-проміневим дифрактометричним методом виявлено домінування напруг стиску у приповерхневих шарах відпалених плівок ЗП, імплантованих йонами фосфору, яке пояснюється локалізацією імплантованих йонів при відпалі в аніонних вакансіях з посиленням ковалентної і послабленням йонної складових хемічного зв'язку. Профілі відносної зміни міжплощинної відстані для всіх відпалених імплантованих зразків є монотонно спадними (рис. 5). Інтегральна інтенсивність профілів і товщина порушеного шару зростають зі збільшенням дози імплантації.

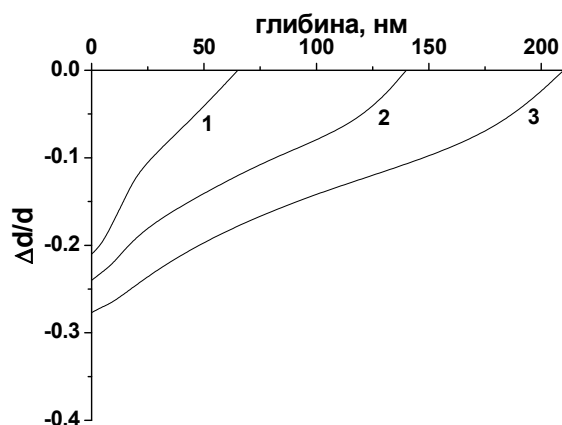


Рис. 5. Профілі відносної зміни міжплощинної відстані у приповерхневому шарі відпалених плівок ЗП, імплантованих йонами фосфору ($E=65$ кеВ) з дозами $5 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$ (1), $1,8 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ (2), $1 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ (3).

Відпал неімплантованого зразка викликає зменшення ізомерних зсувів для ядер Fe^{57} у всіх підгратках заліза, що пояснюється температурно-стимульованою релаксацією напруженого стану епітаксійної структури і збільшенням ступеня ковалентності хемічного зв'язку $Fe - O$. Тенденція до зростання ізомерних зсувів зі збільшенням дози опромінення для всіх магнітонееквівалентних позицій відпалених зразків визначається ростом ступеня спотворення симетрії аніонного оточення йонів феруму і зменшенням перекриття електронних оболонок Fe^{3+} та O^{2-} . Виявлено лінійний характер залежності величин ізомерних зсувів від наведених в епітаксійній структурі напруг стиску.

Встановлено, що магнітні моменти йонів феруму в a - та d -підгратках відпалених зразків близькі до колінарного стану. Спостережувана незначна неколінарність пояснюється входженням домішкових атомів у ланцюжки надобмінної взаємодії як на етапі епітаксійного росту плівки, так і в процесі відбудови радіаційно порушеного шару на її поверхні.

2. Вивчення змін магнітної і кристалічної мікроструктур приповерхневих шарів плівок ЗП після імплантації йонами кисню (енергія

90 кеВ). В цьому випадку домінуючими є непружні енергетичні втрати імплантанта при гальмуванні, інтегральне значення яких становило $\approx 85\%$ загальних.

Здійснювалось моделювання дефектоутворення як при пружному, так і непружному гальмуванні імплантанта в структурі ЗП. У першому випадку йон кисню передає атомам мішені в середньому 100-150 еВ на 1 нм пробігу. Встановлено, що $\sim 81\%$ активіт зіткнень призводять до формування первинних дефектів "зміщений атом – вакансія". Профіль енерговиділення в ядерну підсистему мішені при гальмуванні імплантанта за цих умов володіє максимумом у ділянці глибин 75-110 нм. Втрати енергії зміщених йонів мішені становлять до 10% величини пружних втрат імплантанта.

У процесі набору дози відбувається накопичення точкових дефектів із наступним їх зв'язуванням у комплекси. Радіус зони нестійкості, в межах якої ймовірність рекомбінації пари "вакансія - вкорінений йон" максимальна, для випадку йонів кисню становить $\approx 0,35$ нм. Найімовірнішим механізмом розупорядкування структури є гомогенне зародження аморфної зони як результат взаємодії дифундуючих простих дефектів з наступним утворенням нерухомого зародка нової фази, на якому накопичуватимуться інші дефекти (коагуляційний механізм).

Аналізувалась можливість генерації точкових дефектів при релаксації збудженої електронної підсистеми кристалу. Розраховано ймовірність електростатичного викиду утвореного в результаті оже-каскаду короткоживучого йона в міжвузля після йонізації імплантантом внутрішніх оболонок двох атомів ґратки, розміщених у сусідніх вузлах. Показано, що концентрація дефектів, утворених за таким механізмом після ударної йонізації атомів кисню при опроміненні йонами кисню ($D = 1 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$) у шарі $x \leq 50$ нм, не перевищуватиме 1% від концентрації дефектів, генерованих при ядерному гальмуванні.

Аналіза спектрів РЗР / К показала, що вже при дозі $5 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$ порушений шар стає повністю аморфним. Для дози опромінення $1 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ товщина аморфного шару становить 140 нм, що узгоджується з результатами теоретичних розрахунків. Після відпалу (1173 К, 300 хв., киснева атмосфера) радіаційні дефекти релаксують. Залишкова деформація у відпалених плівках ЗП зумовлюється наявністю у міжвузлях надстехіометричного кисню.

За даними КЕМС швидкість руйнування октапідгратки при імплантації йонами кисню ($E = 90$ кеВ) є вищою порівняно з тетрапідграткою. Як і для імплантації йонами фосфору, спостерігається симбатний характер зміни H_{ef} на ядрах йонів феруму в a - і d -підгратках з ростом дози опромінення. Проте, в даному випадку для малих доз імплантації спостерігається локальний

мінімум, як для величин H_{ef} , так і для значень ізомерних зсувів (рис. 6, а, б).

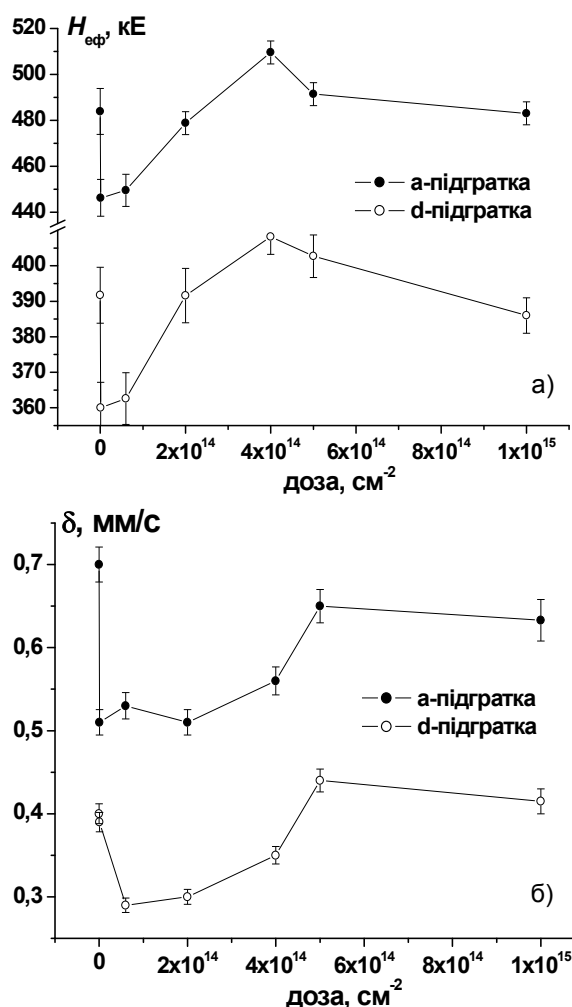


Рис. 6. Залежність ефективних магнітних полів (а) та ізомерних зсувів (б) для ядер йонів Fe^{3+} в a - і d -позиціях структури ЗП від дози імплантації йонами оксигену ($E = 90$ кеВ).

Спостережувана зміна параметрів месбауєрівських спектрів означає збільшення ступеня ковалентності хемічного зв'язку $Fe-O$, зменшення віддалі обмінної взаємодії і збільшення перекриття електронних оболонок Fe^{3+} та O^{2-} . Для опромінених плівок, приповерхневий шар яких перебуває в пружно деформованому стані ($D \leq 4 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$), спостерігається ріст величини H_{ef} зі збільшенням дози імплантації йонів оксигену з одночасною тенденцією до збільшення величин ізомерних зсувів. Ймовірно, імплантація з $D = 1 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ призводить до релаксації ростових напруг в епіструктурі. Подальше збільшення дози опромінювання веде до зростання напруг розтягу в напрямку нормалі до площини плівки, що відображається у збільшенні H_{ef} . Руйнування ґратки призводить до припинення цього росту і для доз $> 4 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ – до початку спаду ефективних магнітних полів на ядрах Fe^{57} як в a -, так і в d -позиціях, що зумовлюється порушенням обмінних зв'язків $Fe-O$.

Таким чином, зафіксовано наявність різних механізмів руйнування магнітної мікроструктури ЗП при імплантації йонами фосфору та оксигену. Причиною зафіксованих відмінностей є локалізація йонів фосфору в аніонних вакансіях кристалічної ґратки ЗП.

Вважаючи, що концентрація утворених у процесі каскадів атом-атомних зіткнень аморфних ділянок кристалу прямо пропорційна відносному вмісту дублетної компоненти месбауєрівських спектрів (рис. 7), визначено усереднений об'єм розупорядкованих кластерів – $(8,2 \pm 1,0) \cdot 10^{-20} \text{ cm}^3$, що відповідає лінійним розмірам $4,3 \pm 0,3$ нм. Мікроділянка кристалу після каскаду атом-атомних зіткнень складається з аморфного ядра і дефектної кристалічної зони, що його оточує. При низьких дозах опромінювання йонні треки не перекриваються, дефектність структури мінімальна. При дозах імплантації $D = (4 \div 6) \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ починається поступове накопичення точкових дефектів з наступним зв'язуванням їх у прості комплекси, що відображається зростанням швидкості зміни $c(D)$ у діапазоні $D = 10^{14} - 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ (рис. 7). Подальше збільшення дози призводить до появи комплексів, здатних приєднувати до себе рухливі точкові дефекти, утворення аморфних ділянок та їх злиття, що зумовлює поступовий вихід залежності $S(D)$ на плато ($D \geq 1 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$) (рис. 7).

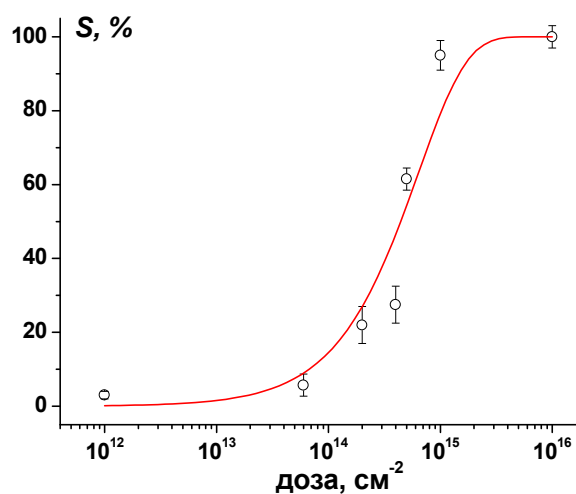


Рис. 7. Залежність відносного вмісту дублетної компоненти месбауєрівських спектрів плівок ЗП від дози імплантації йонами оксигену ($E = 90$ кеВ) (точки) та апроксимаційна крива функції $c(D)$.

Аморфний шар на поверхні плівки ЗП при вибраних умовах імплантації на початковій стадії його формування (об'єднання розупорядкованих ділянок) має товщину 90-100 нм (доза $(1 \div 2) \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$), після чого його ріст продовжується в напрямку від поверхні, досягаючи при значенні дози $1 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ товщини 180-190 нм. Сумарна концентрація первинних дефектів у аніонній та катйонній підґратках ЗП при

опроміненні йонами кисню ($E=90$ кеВ) для дози опромінення $5 \cdot 10^{14}$ см⁻², при якій за даними КЕМС, починається аморфізація структури плівки, становить $2,2 \cdot 10^{22}$ см⁻³. Відпал імплантованих зразків у потоці кисню за 1173 К призводить до часткового відновлення кристалічної та магнітної підґраток ЗП, ступінь якого обернено пропорційна величині дози попередньої імплантації.

3. Розподіл параметрів магнітної мікроструктури за товщиною приповерхневого шару, неімплантованих епітаксійних плівок ЗП методом КЕМС з використанням поширеного травлення в ортофосфорній кислоті.

Виявлено, що дублетна компонента спостерігається в месбауерівських спектрах, отриманих для вихідного зразка та після травлювання приповерхневого шару товщиною 0,075 мкм, після чого в межах похибки вимірювання та апроксимації не виділяється. Перехід йонів феруму в парамагнітний стан відбувається, якщо число їх магнітних сусідів не перевищує двох. Додатковим чинником, що вносить вклад у величину концентрації йонів є ростові дефекти аніонної підґратки структури ЗП в приповерхневому шарі плівки. Зміна ступеня валентності феруму $Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+}$ зумовлюється заміщенням йонів феруму в першій катіонній координаційній сфері на немагнітні йони Pb^{4+} з розчину - розтопу на фінальній стадії рідкофазної епітаксії. Зважаючи на те, що з приповерхневого шару плівки ЗП товщиною 100 нм емітують близько 83% кількості конверсійних електронів, можна зробити висновок, що товщина перехідного шару, збагаченого йонами плюмбуму, становить 0,15-0,18 мкм.

Виявлено, що відношення заселеностей тетра- та октаедричної підґраток йонами феруму відхиляється від стехіометричного для всього досліджуваного діапазону глибин, наближаючись до нього за законом:

$$\frac{n_d}{n_a} = 1,498 - 0,134 \exp\left[-\frac{z}{0,102}\right],$$

де z – товщина стравленого шару.

Встановлення стехіометричних значень заселеності підґраток відбувається на глибині 0,40-0,50 мкм.

Ефективні магнітні поля на ядрах Fe^{57} в октаедричних магнітонееквівалентних позиціях структури ЗП набувають мінімального значення після травлювання шару плівки товщиною 0,15 мкм. Аналогічний мінімум, хоча й порівняно слабше виражений, спостерігається за величинами ефективних магнітних полів на ядрах Fe^{57} у тетраедричних позиціях, що передбачає зменшення спінової щільності електронів на ядрах Fe^{57} . Цей факт знаходить відображення на залежностях величин ізомерних зсувів для всіх підґраток від товщини стравленого шару.

Йон Fe^{3+} у високоспіновому стані в тетраедричному кисневому оточенні володіє напівзаповненою сферичносиметричною $3d$ -оболонкою, а в октаедричному оточенні – заповненою сферичносиметричною електронною підоболонкою t_{2g} , тобто градієнт електричного поля (ГЕП), зумовлений несферичними валентними оболонками месбауерівського атома, для обох випадків відсутній. Для модельної структури ЗП було розраховано величину та знак компонент V_{zz} кристалічного ГЕП в місці локалізації атомів Fe для нееквівалентних a -та d -позицій: $(V_{zz})_a^{kp} = -5,8 \cdot 10^{20}$ В/м² та $(V_{zz})_d^{kp} = 1,5 \cdot 10^{21}$ В/м². Порівнюючи знаки експериментально встановлених та теоретично розрахованих компонент ГЕП на ядрі Fe^{57} , виявлено, що для аніонних октаедрів, які формуватимуть a_2 -позиції, характерними є деформації як стиску, так і розтягу, в той час як для октаедрів, які формуватимуть a_1 -позиції, характерними є тільки деформації розтягу, причому їх величини відносно менші та порівняно незначно змінюються за товщиною приповерхневого шару.

Часткова неколінеарність магнітних моментів a - та d -підґраток структури ЗП зумовлюється ростовими заміщеннями йонів Fe^{3+} немагнітними йонами і є максимальною в приповерхневому шарі товщиною 0,15-0,18 мкм.

Висновки

1. Встановлено, що при імплантації плівок ЗП йонами фосфору ($E = 65$ кеВ) з дозами, при яких зберігається пружно-деформований стан приповерхневого шару, спостерігається зростання ефективних магнітних полів H_{ef} на ядрах Fe^{57} з одночасним збільшенням ізомерних зсувів δ , тоді як для випадку опромінення йонами кисню виявлено зменшення величин H_{ef} та δ . Виявлені відмінності пояснюються деформаційно-індукованими змінами ступеня ковалентності зв'язку $Fe - O$ та віддалі обмінної взаємодії.

2. Вперше зафіксовано домінування напруг стиску в напрямку нормалі до площини поверхні імплантованих йонами фосфору та відпалених за 1173 К епітаксійних плівок ЗП, вирощених на підкладках ПГ з площиною зрізу (111), що пояснюється локалізацією йонів фосфору в аніонних вакансіях ґратки з посиленням ковалентної і послабленням йонної складових зв'язку $Fe - O$. Виявлено лінійний характер залежності величин ізомерних зсувів від наведених у півці напруг стиску для відпалених плівок ЗП, імплантованих йонами фосфору.

3. Встановлено симбатний характер зміни ефективних магнітних полів на ядрах йонів феруму в окта- і тетраедричних позиціях кристалічної ґратки ЗП з ростом дози опромінення йонами фосфору та кисню.

4. Значення середніх об'ємів радіаційно-розупорядкованих ділянок, утворених при імплантації плівок ЗП йонами фосфору ($E = 65$ кеВ) та кисню ($E = 90$ кеВ), становлять $(1,8 \pm 0,7) \cdot 10^{-18}$ см³ та $(8,2 \pm 1,0) \cdot 10^{-20}$ см³ відповідно.

5. Показано, що механізми руйнування кристалічної структури приповерхневого шару плівок ЗП при опроміненні йонами фосфору ($E = 65$ кеВ) та кисню ($E = 90$ кеВ) є близькими внаслідок малої ймовірності генерації точкових дефектів при релаксації збудженої електронної підсистеми кристалу.

6. З'ясовано, що імплантація плівок ЗП йонами фосфору ($E = 65$ кеВ) з дозами $5 \cdot 10^{14}$ та $1,8 \cdot 10^{15}$ см⁻² викликає формування розупорядкованого шару товщиною 95 ± 6 та 120 ± 7 нм відповідно. Аморфна ділянка зароджується в зоні максимуму пружних енергетичних втрат (глибина 35 ± 5 нм) та розширюється при рості дози опромінення як до поверхні, так і вглиб плівки.

7. Виявлено, що імплантація плівок ЗП йонами кисню ($E = 90$ кеВ) з дозою опромінення $5 \cdot 10^{14}$ см⁻² викликає появу аморфних ділянок; при дозі $2 \cdot 10^{15}$ см⁻² спостерігається формування приповерхневого аморфного шару товщиною 90-100 нм, який при дозі $1 \cdot 10^{16}$ см⁻² розширюється до 180-190 нм.

8. Показано, що зміна ступеня валентності феруму $Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+}$, зумовлена ростовим входженням у кристалічну структуру ЗП йонів Pb^{4+} , Pb^{2+} та Pt^{4+} , має місце в приповерхневих шарах плівки товщиною 0,15-0,18 мкм. Встановлення стехіометричних значень заселеностей окта- і тетраедричних підґраток структури катйонами феруму відбувається на глибині 0,40-0,50 мкм.

Наукова новизна отриманих результатів

Застосування комплексного підходу до вивчення властивостей приповерхневих шарів вихідних та модифікованих йонною імплантацією і відпалом епітаксійних плівок ЗП дозволило встановити загальні закономірності формування при епітаксійному рості та трансформації при імплантації і відпалі їх магнітної мікроструктури. При цьому вперше отримано такі наукові результати:

1. Встановлено, що внаслідок деформаційно індукованих змін ступеня ковалентності зв'язку $Fe - O$ при імплантації плівок залізо-ітрієвого гранату йонами фосфору для доз, при яких зберігається пружно-деформований стан при-

поверхневого шару, спостерігається ріст величин ефективних магнітних полів на ядрах Fe^{57} , тоді як при опроміненні йонами кисню зафіксовано їх зменшення.

2. Виявлено симбатну зміну ефективних полів на ядрах йонів феруму як в a -, так і в d -підґратках кристалічної структури приповерхневого шару плівок ЗП із ростом дози опромінення йонами фосфору та кисню.

3. Отримано дані про просторову орієнтацію векторів магнітних моментів окремих підґраток феруму кристалічної структури епітаксійних плівок ЗП, імплантованих йонами фосфору.

4. Виявлено домінування напруг стиску в напрямку нормалі до площини поверхні імплантованих йонами фосфору та відпалених за 1173 К епітаксійних плівок ЗП, вирощених на підкладках ПП з площиною зрізу (111).

5. Показано, що зміна ступеня валентності феруму $Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+}$, зумовлена ростовим входженням у кристалічну структуру ЗП йонів Pb^{4+} , Pb^{2+} , Pt^{4+} та порушеннями стехіометрії аніонної підґратки, має місце в приповерхневих шарах плівки товщиною 0,15-0,18 мкм.

Практичне значення отриманих результатів

1. Дослідження взаємозв'язків між параметрами дефектної кристалічної структури приповерхневого шару плівок ЗП та характеристиками його магнітної мікроструктури поглиблює розуміння особливостей радіаційного дефектоутворення в складних оксидних сполуках і відкриває можливості вдосконалення технологій цілеспрямованої локальної модифікації магнітних властивостей таких монокристалічних епіструктур.

2. Розвинуті в роботі методологічні підходи до аналізу електронно-ядерних взаємодій у антиферомагнітних монокристалічних плівках, в яких резонансні ядра знаходяться в різних кристалографічно- та магнітонееквівалентних положеннях, можуть знайти широке практичне застосування, забезпечуючи точність, достовірність та інформативність отриманого наукового результату. Вивчення змін мікромагнітних параметрів радіаційно порушеного шару епітаксійних плівок ЗП після відпалу має важливе практичне значення при прогнозуванні часостабільності експлуатаційних параметрів пристроїв на основі таких функціональних матеріалів.

Література

1. Остафійчук Б.К. Механізм формування магнітної макроструктури $Y_3Fe_5O_{12}$ при імплантації легкими та важкими йонами / Б.К. Остафійчук, В.М. Ткачук, О.М. Ткачук, В.М. Пилипів, В.І. Кравець, О.О. Григорук // Фізика і хімія твердого тіла – 2006. – Т. 7, № 4 – С. 629-633.

2. **Остафійчук Б.К.** Особливості радіаційного дефектоутворення в приповерхневих шарах епітаксійних плівок залізо-ітрієвого гранату при імплантації іонами фосфору / Б.К. Остафійчук, В.М. Пилипів, В.Д. Федорів, В.О. Коцюбинський, О.О. Григорук // Фізика і хімія твердого тіла – 2007. – Т. 8, № 1 – С. 41-47.
3. **Остафійчук Б.К.** Трансформація магнітної мікроструктури приповерхневих шарів епітаксійних плівок залізо-ітрієвого гранату після імплантації іонами фосфору та відпалу / Б.К. Остафійчук, В.М. Пилипів, В.О. Коцюбинський, В.Д. Федорів, О.О. Григорук // Фізика і хімія твердого тіла – 2007. – Т. 8, № 2 – С. 273-280.
4. **Остафійчук Б.К.** Розподіл з глибиною параметрів надтонкої взаємодії в поверхневому шарі плівки залізо-ітрієвого гранату / Б.К. Остафійчук, В.М. Пилипів, В.М. Ткачук, О.М. Ткачук, О.О. Григорук, С.І. Яремій // Фізика і хімія твердого тіла – 2007. – Т. 8, № 3 – С. 513-516.
5. **Остафійчук Б.К.** Моделювання радіаційних та релаксаційних процесів в імплантованих іонами кисню плівках залізо-ітрієвого гранату / Б.К. Остафійчук, В.М. Ткачук, О.М. Ткачук, В.М. Пилипів, О.О. Григорук // Доповіді Національної академії наук України. – 2008. – №7. – С.82-85.
6. **Пилипів В.М.** Термостимульоване відновлення магнітної мікроструктури приповерхневого шару епітаксійних плівок залізо-ітрієвого гранату імплантованих іонами фосфору / В.М. Пилипів, В.О. Коцюбинський, О.О. Григорук // Матеріали XI Міжнародної конференції з фізики і технології тонких плівок. – Івано-Франківськ, 2007р.: тези доп. – Т.1. – С.95-96.
7. **Пилипів В.М.** Математичне моделювання процесу радіаційного дефектоутворення в приповерхневому шарі епітаксійних плівок залізо-ітрієвого гранату при імплантації іонами фосфору / В.М. Пилипів, О.О. Григорук // Матеріали XI Міжнародної конференції з фізики і технології тонких плівок. – Івано-Франківськ, 2007р.: тези доп. – Т.2. – С.29-30.
8. **Пилипів В.М.** Моделювання радіаційних та релаксаційних процесів в поверхневих шарах плівок ЗП, імплантованих іонами кисню / В.М. Пилипів, В.М. Ткачук, О.М. Ткачук, О.О. Григорук // Матеріали XII Міжнародної конференції з фізики і технології тонких плівок, 18-23 травня 2009 р.: тези доп. – Т.2. – Івано-Франківськ, 2009. – С.238-239.
9. **Григорук А.О.** Структурное разупорядочение в приповерхностных слоях эпитаксиальных пленок железо-иттриевого граната имплантированных ионами фосфора / А.О. Григорук, В.М. Пыльпив // Материалы II Международной научной конференции Наноструктурные материалы-2010: Беларусь-Россия-Украина, 19-22 октября 2010.: тезисы докл., – Киев, 2010. – С.562.

Григорук О.О. – інженер II категорії Науково-дослідного інституту ВАТ «Укрнафта».

Рецензент

Сіренко Г.О. – доктор технічних наук, професор, завідувач катедри неорганічної та фізичної хемії Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника.

Р.І. Никируй

Структура та фізико-хемічні властивості плівок халькогенідів п्लомбуму, отриманих із газодинамічного потоку пари

*Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,
вул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, 76025, Україна*

На основі проведених розрахунків параметрів газодинамічного потоку пари халькогенідів п्लомбуму у випадку розхідної дії у циліндричній камері встановлено технологічні фактори вирощування плівок і наноструктур з метою одержання конденсату із наперед заданими властивостями: структурна досконалість, тип провідності, концентрація носіїв струму, оптичні характеристики.

Досліджено структуру, термоелектричні та спектральні характеристики отриманих парофазними методами (газодинамічний потік, гаряча стінка) самоорганізованих наноструктур та тонких плівок халькогенідів п्लомбуму із різною топологією на монокристалічних (сколи (0001) слюди-мусковіт), аморфних (поліамідна стрічка ПМ-1, поліроване скло) підкладках, оксидних гель-плівках SiO_2 , GeO_2 , HfO_2 , на монокристалах кварцу, а також на кремнію із оксидною плівкою SiO_2 . Визначено, що формування таких структур здійснюється за механізмом Фольмера-Вебера.

Виявлено осциляційний характер зміни профілів кінетичних параметрів наноструктур халькогенідів п्लомбуму, зумовлений квантово-розмірними ефектами. Показано, що ці ефекти визначаються топологічними особливостями наноструктур, характером їх самоорганізації.

Встановлено особливості оптичних характеристик (спектри пропускання, поглинання і відбивання) наноструктур IV-VI, які визначаються як природою конденсату, так і його топологічними особливостями. Зокрема, показано що для наноструктур PbTe на полірованому склі характерне спектрально-селективне послаблення випромінювання видимого діапазону, а топологія наноструктур PbTe на оксидних гель-плівках SiO_2 , GeO_2 та HfO_2 визначається як температурою осадження, так і величиною теплопровідності підкладок.

Ключові слова: структура, плівка, халькогеніди, газодинамічний потік, пара, монокристал, наноструктура.

R.I. Nykyruy

Structure and Physical Properties of Films of Lead Chalcogenides Obtained from Gas-Dynamic Stream of Steam

*Vasyl Stefanyk' Precarpathian National University,
57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76025, Ukraine*

Based on the calculations of gas-dynamic stream parameters of lead chalcogenides steam in the case of expenditures in a cylindrical chamber of the technological factors of thin films and nanostructures growing in order to receive condensate from preset properties: structural perfection, type of conductivity, carriers concentration, and optical performance.

The structure, thermoelectric and spectral characteristics obtained by vapor methods (gas-dynamic stream, "hot wall") the self-organized nanostructures and thin films of lead chalcogenides with different topology on monocrystalline (chips (0001) mica-muscovite), amorphous (polyamide film PM-1, polished glass) substrates, oxide gel films of SiO_2 , GeO_2 , HfO_2 on single crystals of quartz and on substrate of the silicon oxide film of SiO_2 . Determined that the formation of such structures is the mechanism Volmer-Weber.

There oscillation nature of the profiles of lead chalcogenides nanostructures kinetic parameters caused by quantum size effects. Shown that these effects are deter-mined by topological features of nanostructures, and nature of their self-organization.

Detected and the peculiarities of optical properties (absorption spectra, absorption and reflection) of IV-VI nanostructures are defined as natural of condensate, and its topological features. In particular, we show that PbTe nanostructures on the polished glass characterized spectrally selective relaxation of visible radiation and the topology of PbTe nanostructures on oxide gel films of SiO_2 , GeO_2 and HfO_2 is defined as the deposition temperature and size of substrate thermal conductivity.

Key words: structure, film, chalcogenides, gas-dynamic stream, steam, single crystal, nanostructure.

Стаття поступила до редакції 25.01.2011; прийнята до друку 25.02.2011.

Вступ

Халькогеніди металів четвертої підгрупи Періодичної системи первнів (Ge, Sn, Pb) уже більше століття привертають увагу дослідників через свої особливі фізико-хімічні властивості та їх широке застосування у різних галузях напівпровідникової техніки: детектори і джерела когерентного випромінювання в інфрачервоній ділянці оптичного спектра, середньотемпературні термоелектричні матеріали для температур $T = 500-850 \text{ K}$ [1-5]. Висока зацікавленість тонкими плівками і наноструктурами на основі халькогенідів свинцю спричинена теоретичним передбаченням та експериментальним підтвердженням можливості значного покращення термоелектричних характеристик внаслідок зміни електронної густини станів, зумовленої пониженням їх розмірності, а також використанням в оптоелектронних пристроях нового покоління та інжекційних лазерах терагерцевого діапазону [1, 3-5].

Аналітичний огляд літературних джерел інформації, присвячених вивченню особливостей Р-Т-х-діаграм фазової рівноваги у системах Pb-Te, Pb-Se, Pb-S дозволив звернути особливу увагу на ділянку гомогенності бінарних сполук PbX ($X = \text{Te, Se, S}$) та на їх основні фізико-хімічні властивості, способи отримання тонких плівок з парової фази квазірівноваговими методами, вплив технологічних умов на структуру та фізичні властивості плівок і наноструктур сполук IV-VI. На основі узагальнення літературних результатів досліджень сформульовано завдання роботи.

Отож, актуальними залишаються питання як розробки нових методів отримання, так і аналітичного опису впливу технологічних факторів на весь спектр процесів, пов'язаних із механізмами росту, топологією, на комплекс фізичних властивостей тонкоплівкового конденсату та наноструктур різного характеру самоорганізації на основі сполук IV-VI.

Робота присвячена розгляду фізико-технологічних проблем вирощування халькогенідів свинцю з парової фази у різному конденсованому стані (тонкі плівки, наноструктури) та пов'язаному із ними комплексному дослідженню особливостей формування структури, електричних й оптичних властивостей.

Мета і завдання дослідження. Мета роботи полягала у встановленні загальних закономірностей впливу умов вирощування з парової фази методами газодинамічного потоку пари та гарячої стінки на структуру, електричні і оптичні властивості тонких плівок і наноструктур халькогенідів свинцю, а також визначення технологічних факторів та хімічного складу, що забезпечують наперед задані оптимальні параметри для потреб мікро- й наноелектроніки.

Для досягнення зазначеної мети необхідно було вирішити **наступні завдання:**

- реалізувати технології осадження з парової фази (газодинамічний потік пари, гаряча стінка) для вирощування тонких плівок і наноструктур PbX ($X = \text{S, Se, Te}$);

- здійснити розрахунок основних термодинамічних параметрів профілів газодинамічного потоку пари халькогенідів свинцю для різних технологічних факторів вирощування тонких плівок і наноструктур;

- розробити моделі для математичного планування й оптимізації багатофакторного експерименту в парофазних способах вирощування тонких плівок IV-VI;

- провести комплексне дослідження структурних, топологічних характеристик тонких плівок та наноструктур на основі PbX, вирощених за різних технологічних умов з парової фази;

- з'ясувати вплив технологічних факторів вирощування та хімічного складу конденсатів на основі сполук IV-VI на комплекс їх електричних та оптичних властивостей;

- провести аналіз теоретичних й експериментальних даних для визначення умов отримання досліджуваних тонких плівок і наноструктур із оптимальними характеристиками для вирішення практичних завдань.

I. Експериментальна частина

Об'єкт дослідження – закономірності у процесах формування тонких плівок і наноструктур напівпровідникових бінарних сполук та змінах їх фізичних властивостей під час парофазного осадження.

Предмет дослідження – структурні, електричні та оптичні властивості тонких плівок і наноструктур халькогенідів свинцю PbX, вирощених з парової фази на монокристалічних та аморфних підкладках у наближенні газодинамічного потоку пари та гарячої стінки.

Методи дослідження. Для вирішення поставлених завдань дослідження використано комплекс наступних методів: плівки і наноструктури вирощували парофазними методами за різних технологічних умов осадження. Хімічний склад досліджували методами Оже-електронної спектроскопії, а структуру – методами металографії, електронної та атомно-силової мікроскопії, X-променевої дифрактометрії. Електричні параметри конденсатів вимірювали компенсаційним методом у постійних електричних і магнітних полях, а спектральні характеристики досліджували методами Фур'є-спектроскопії в інфрачервоному діапазоні спектра. Моделювання фізичних процесів здійснювали у рамках реалізації газодинамічного потоку пари (розхідна та

геометрична дія), а технологічні процеси описували методом математичного планування та оптимізації багатофакторного експерименту. Комп'ютерне моделювання й обробку результатів експериментів виконано в середовищі пакету прикладних програм Maple 8.

Плівки й наноструктури отримували з парової фази із наперед синтезованих сполук методами газодинамічного потоку пари, гарячої стінки на підкладках із сколів (0001) слюди-мусковіт марки СТА, поліамідної стрічки ПМ-1, полірованого скла, монокристалів кремнію із оксидною плівкою SiO₂, гель-плівок SiO₂, GeO₂, HfO₂ на кварці за різних технологічних факторів: температури осадження, градієнта температури вздовж стінок камери, температури випаровування, геометричних розмірів камери тощо.

Структуру конденсату досліджували на атомно-силовому мікроскопі Nanoscope III a Dimension 3000 (Digital Instruments, США) у режимі періодичного контакту із використанням серійних кремнієвих зондів NSG-11 (компанія "НТ-МДТ", Росія), а також ІЧ-мікроскопа Continuum компанії Thermo Fisher Scientific у відбитому світлі.

Зразки для вимірювання ефекту Холла й електропровідності мали чотири холлівських і два струмових зонди. Виміри проводили за постійного струму в сталому магнітному полі. Виключення впливу побічних гальвано- і термомагнітних ефектів при цьому забезпечували усередненням результатів вимірів за різних напрямків струму і магнітного поля. Струм, який проходив через зразок, складав ~ 1 мА, а магнітне поле ~ 2,0 Тл. Похибки вимірювань не перевищували 5%.

Оптичні параметри плівок і наноструктур вивчали методами Фур'є-спектроскопії в інфрачервоному діапазоні спектра з використанням ІЧ – Фур'є-спектрометра FT-IR NEXUS.

Розрахунок термодинамічних параметрів газодинамічного потоку пари, математичне моделювання багатофакторного експерименту, обробку результатів досліджень здійснювали в середовищі пакету прикладних програм Maple 8.

II. Результати та обговорення

1. Розрахункова частина. Основними параметрами процесів росту та формування структури плівок халькогенідів плюмбуму, отриманих методом газодинамічного потоку пари та гарячої стінки є: коефіцієнт конденсації (α), нормовані значення густини (ρ/ρ_1), результуючої швидкості конденсації ($\omega^* = \omega/\omega_1$), ступеня пересичення (ψ) потоків пари за ізольованої витратної та геометричної дії. За умови розхідної дії в циліндричній камері (рис. 1) основні параметри газодинамічного потоку пари

визначаються наступними співвідношеннями [6]:

$$\alpha = 1 - \left(\frac{1 + 0,2M^2}{1,2} \right)^3 \exp\left(-\frac{6,88\xi}{1 - 0,242\xi} \right); \quad (1)$$

$$\frac{\rho}{\rho_1} = \left(\frac{1,2}{1 + 0,2M^2} \right)^{2,5}; \quad (2)$$

$$\frac{p}{p_1} = \left(\frac{1,2}{1 + 0,2M^2} \right)^{3,5}; \quad (3)$$

$$\frac{T}{T_1} = \frac{1,2}{1 + 0,2M^2}; \quad (4)$$

$$\frac{G}{G_1} = M \left(\frac{1,2}{1 + 0,2M^2} \right)^3; \quad (5)$$

$$\frac{u}{u_1} = M \sqrt{\frac{1,2}{1 + 0,2M^2}}; \quad (6)$$

$$\omega^* = \frac{\omega}{\omega_1} = 1,6 \left[\left(\frac{1,2}{1 + 0,2M^2} \right) - \exp\left(-\frac{6,68}{1 - 0,242\xi} \right) \right]; \quad (7)$$

$$\psi = \frac{\rho(T)}{\rho_H(T_C)}. \quad (8)$$

тут M – число Маха, ξ – безрозмірна координата $\xi = (x - x_{кр}) / (L - x_{кр})$, x , $x_{кр}$ – довільний і критичний перерізи, L – довжина камери, індекс „1” вказує на значення відповідного параметру у початковому перерізі, ρ_H – густина насиченої пари при температурі стінки камери у цьому ж перерізі (рис. 1).

За результатами представлених розрахунків та їх аналізу визначено технологічні фактори: температура випаровування (T_B), градієнт температури (dT/dx), геометричні розміри камер (L , d), що забезпечують задані умови осадження пари.

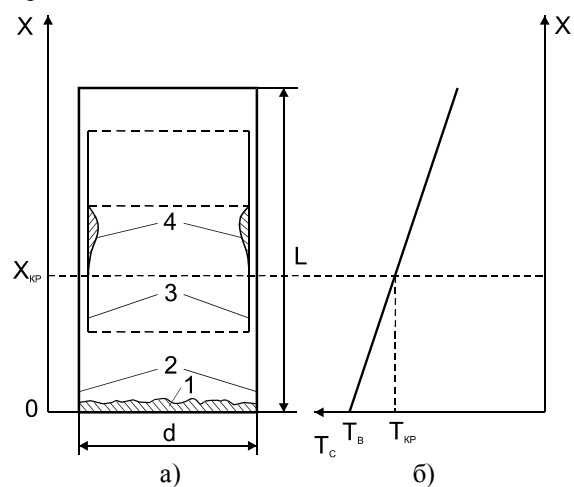


Рис. 1. Схема реалізації газодинамічного потоку пари у циліндричній камері (а) і розподіл температури T_C вздовж стінки камери (б): 1 – наважка для випаровування; 2 – стінки камери; 3 – підкладка; 4 – конденсат.

Так, зокрема, для PbTe при постійному градієнті температури вздовж стінок камери (dT/dx) ступінь пересичення (ψ) зростає із зменшенням випаровування (T_B) (рис. 2, д). Коефіцієнт конденсації (α), навпаки, зростає при збільшенні температури випаровування T_B (рис. 2, б). Зменшення dT/dx зміщує криві $\alpha(\xi)$ у ділянку малих значень ξ (рис. 2, б). Це призводить до відповідного зсуву ξ_{\max} , що відповідає максимуму величини ω_{\max}^* (рис. 2, в). Таким чином, зменшення dT/dx діє на параметри подібно збільшенню T_B . Довжина ділянки підкладки, на якій відсутній шар конденсату, $x_{кр}$ зростає із збільшенням температури випаровування T_s та зменшенням градієнта температури (рис. 2, а). Причому, більш різкому зростанню $x_{кр}$ сприяє насамперед зменшення градієнта dT/dx , ніж зростання температури T_B .

Аналогічні розрахунки отримано і для пари сполук PbS, PbSe.

2. Вплив технологічних факторів на зародження і ріст конденсатів сполук IV–VI на монокристалічних, аморфних і діелектричних підкладках, розміщених паралельно та нормально до напрямку газодинамічного потоку пари.

Так, зокрема, на підкладах із сколів (0001) слюди-мусковіт, розміщених паралельно потоку пари в ділянці критичного перерізу за градієнтом температури $dT/dx = -5 \cdot 10^3$ К/м, $\psi = 1,8 \dots 6,2$; $\alpha = 0,1 \dots 0,2$; $\omega^* = 0,2 \dots 0,4$, відбувається ріст тривимірних наночастинок халькогенідів плумбу-

му – тетраєдрів. Ріст нанокристалів відбувається за механізмом Фольмера-Вебера шляхом багатопозиційного зародження паралельних, антипаралельних (двійникових, симетрично орієнтованих) форм, а також фігур, повернутих одна відносно одної на кут 30° . Це пояснюється тим, що у площині (0001) слюди є три симетричні напрямки $\{11\bar{2}0\}$, розташовані під кутами 120° , тому рівноймовірним є зародження й ріст окремих кристалографічних форм у цих трьох позиціях. У міру з віддаленням від поверхні випарника вздовж осі камери і росту пересичення пари, значно збільшується густина кристалів-зародків, зменшуються їх лінійні розміри. У таких умовах кристалізації змінюється топологія пірамід росту, їх симетрія знижується. Переважно проявляється трансформація основ пірамід. При значних пересиченнях ($\psi > 10^2$, $\alpha = 0,9 \dots 1,0$, $\omega^* = 0,9$) їх симетрія ще більше знижується і вони втрачають тригональну форму. Подальше формування наноструктур без їх злиття викликає появу дефектів на межах розділу вздовж напрямків $\langle 1\bar{1}0 \rangle$. Показано, що такі топологічні особливості обумовлені зміною співвідношення швидкостей росту граней в різних напрямках. Результати, наведені для телуриду плумбу, відображають загальну закономірність процесів росту наноструктур сполук IV-VI, отриманих у квазізамкненому об'ємі з температурно-градієнтними стінками.

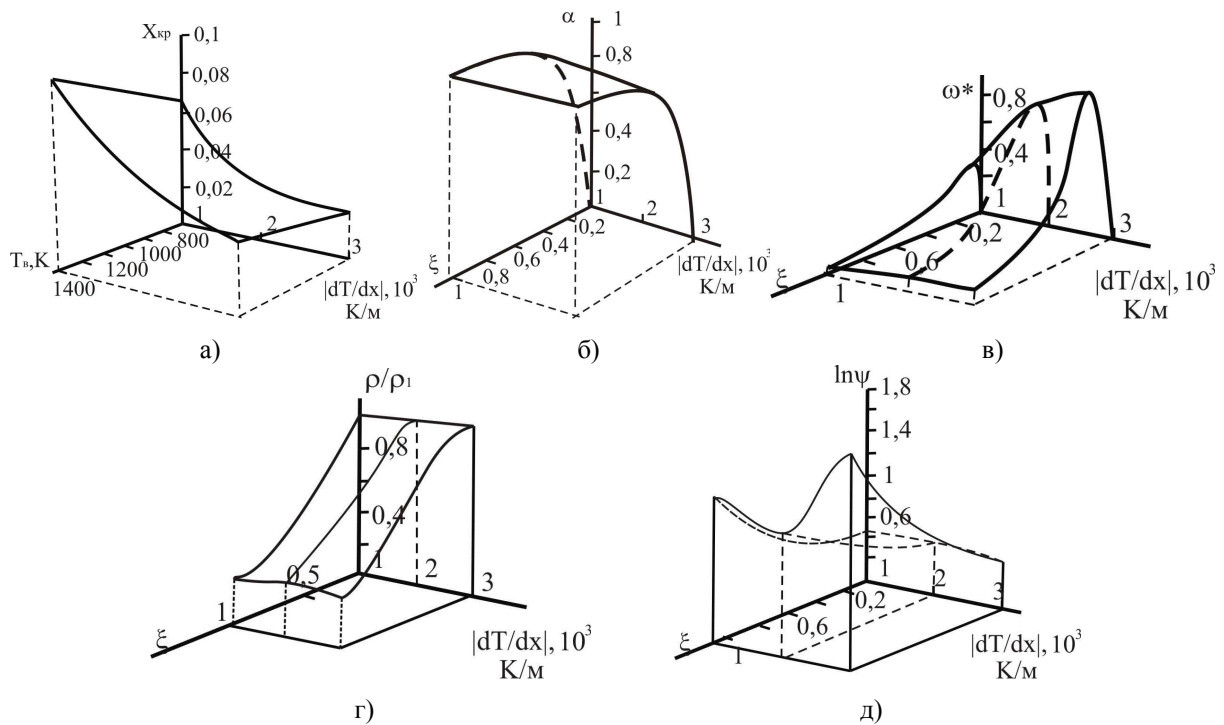


Рис. 2. Залежність розрахованих значень критичного перерізу $x_{кр}$ (а), коефіцієнта конденсації α (б), результуючої швидкості конденсації ω^* (в), нормованих значень густини потоку пари ρ/ρ_1 (д), та ступеня пересичення ψ (д) від температури випарування T_B (а), градієнта температури dT/dx та безрозмірної координати ξ (б – д) (при фіксованих технологічних режимах: $T_s = 923$ К, $L = 0,08$ м, $d = 0,05$ м).

На підкладках, розміщених нормально до потоку пари у методі гарячої стінки, формування наноструктур суттєво залежить від їх роду, температури та часу осадження. Так, у випадку наноструктур PbTe/(0001) слюда-мусковіт низькі температури осадження $T_n=353$ К сприяють формуванню нанокристалів із переважанням швидкості росту у тангенціальному напрямку до поверхні підкладки. Підвищення температури росту до $T_n=(380-408)$ К призводить до формування більш однорідних нанокристалів як за формою, так і за лінійними розмірами в азимутальному та нормальному напрямках до поверхні підкладки.

Для наноструктур PbTe – поліроване скло отримано щільноупаковані шари тонких (< 100 нм) пластинок, орієнтованих переважно гранями (100) паралельно до поверхні підкладок. У міру підвищення температури осадження $T_n=(373-498)$ К поперечні розміри збільшуються з (0,1-1,5) мкм до (5-10) мкм, а краї обплавляються. При цьому контури нанокристалів втрачають відносно правильну прямокутну форму.

Для наноструктур PbTe – діелектричні підкладки SiO₂, GeO₂, HfO₂ показано, що надмолекулярна структура плівок PbTe для всіх видів підкладок є різною. Отримана відмінність пов'язана не лише із структурним станом підкладок, але й обумовлена їх теплопровідність, яка зростає у ряді SiO₂→GeO₂→HfO₂. Так, якщо на пластинках кварцу, покритих плівками гелю SiO₂ при $T_n=473$ К, наноструктури PbTe становлять собою переважно чотиригранні пірамідки, то при $T_n=423$ К їх розмір зменшується і поверхня плівок буде покрита мікронними прямокутними пластинами із нерегулярними пірамідальними включеннями. На кварцових пластинах із гелю-плівками GeO₂ і HfO₂ при $T_n=473$ К, подібно до полірованого скла, структури PbTe становлять собою порівняно регулярні пластинки прямокутної форми. Незначне пониження температури осадження до $T_n=423$ К призводить до зменшення розмірів цих утворень і росту пірамідальних частинок.

Результати атомно-силової мікроскопії показали, що PbTe на поліаміді має чітку острівну структуру. При цьому збільшення часу осадження (товщини конденсату) призводить до зростання розмірів наноструктур у латеральному і вертикальному напрямках.

Наноструктури PbTe – монокристали кремнію із оксидною плівкою SiO₂ формуються у вигляді окремих стовпчатих утворень, які статистично рівномірно покривають поверхню підкладок. Їх розміри певною мірою залежать від технологічних факторів отримання (температура, час осадження) і змінюються від декількох одиниць до десятків нанометрів. При цьому із збільшенням діаметра

наноструктур їх висота лінійно зростає, діаметр наночастинок завжди переважає їх висоту.

3. Термоелектричні властивості тонких плівок і наноструктур на основі халькогенідів пльобуму. Методами математичного планування й оптимізації багатофакторного експерименту описано залежності рухливості носіїв заряду (μ), їх концентрації (n), коефіцієнта термо-Е.Р.С. (S), електропровідності (σ), характеристики термо-ефективності ($S^2\sigma$), а також величини:

$$Z = \frac{\mu}{\mu_{\max}} + \left(\frac{n}{n_{\min}} \right)^{-1} + \frac{(S^2\sigma)}{(S^2\sigma)_{\max}}, \quad (9)$$

де Z комплексний параметр оптимізації, від технологічних факторів для плівок PbTe, вирощених з парової фази (гаряча стінка) на BaF₂.

Технологічними факторами, які варіюються ($k=3$), вибрано: температури підкладки (T_n), випарника (T_b) і стінок камери (T_c), технологічно припустимі ділянки зміни яких, відповідно, рівні: $473\text{K} < T_n < 623\text{K}$, $758\text{K} < T_b < 878\text{K}$, $833\text{K} < T_c < 983\text{K}$.

Залежності електричних параметрів описано поліноміальними рівняннями другого порядку:

$$y = b_0 + b_1 \cdot x_1 + b_2 \cdot x_2 + b_3 \cdot x_3 + b_{12} \cdot x_1 \cdot x_2 + b_{13} \cdot x_1 \cdot x_3 + b_{23} \cdot x_2 \cdot x_3 + b_{11} \cdot x_1^2 + b_{22} \cdot x_2^2 + b_{33} \cdot x_3^2, \quad (10)$$

$$\text{де } x_1 = \frac{(T_n - 548)K}{45K}, \quad x_2 = \frac{(T_b - 818)K}{35K}, \\ x_3 = \frac{(T_c - 908)K}{45K}.$$

Отримані розраховані на основі експерименту результати представлено на рис. 3.

Параболічний характер залежності μ від T_n , T_b і T_c (рис. 3, б) значно впливає на характер залежності параметру оптимізації Z від технологічних факторів (рис. 3, д). За оптимальних умов отримання ($T_n=549$ К, $T_b=818$ К, $T_c=908$ К – центр факторного простору) параметр Z набуває максимальних значень, а епітаксійні плівки (враховуючи концентраційну залежність рухливості носіїв заряду (рис. 3, а)) характеризуються порівняно низькими (у цьому дослідженні) концентраціями ($n = 8,6 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$) і, відповідно, високими значеннями рухливості ($\mu \approx 4 \cdot 10^4 \text{ см}^2 \text{ В}^{-1} \text{ с}^{-1}$) носіїв заряду.

Визначено, що залежності провідності, коефіцієнта термо-Е.Р.С. і термоелектричної потужності від товщини для наноструктур на базі сполук IV-VI демонструють немонотонну, осциляційну поведінку, яка пов'язана із розмірним квантуванням спектру енергії носіїв заряду в квантових ямах, утворених бар'єрами на межах нанокристалів і оксидним шаром на їх поверхні (рис. 4).

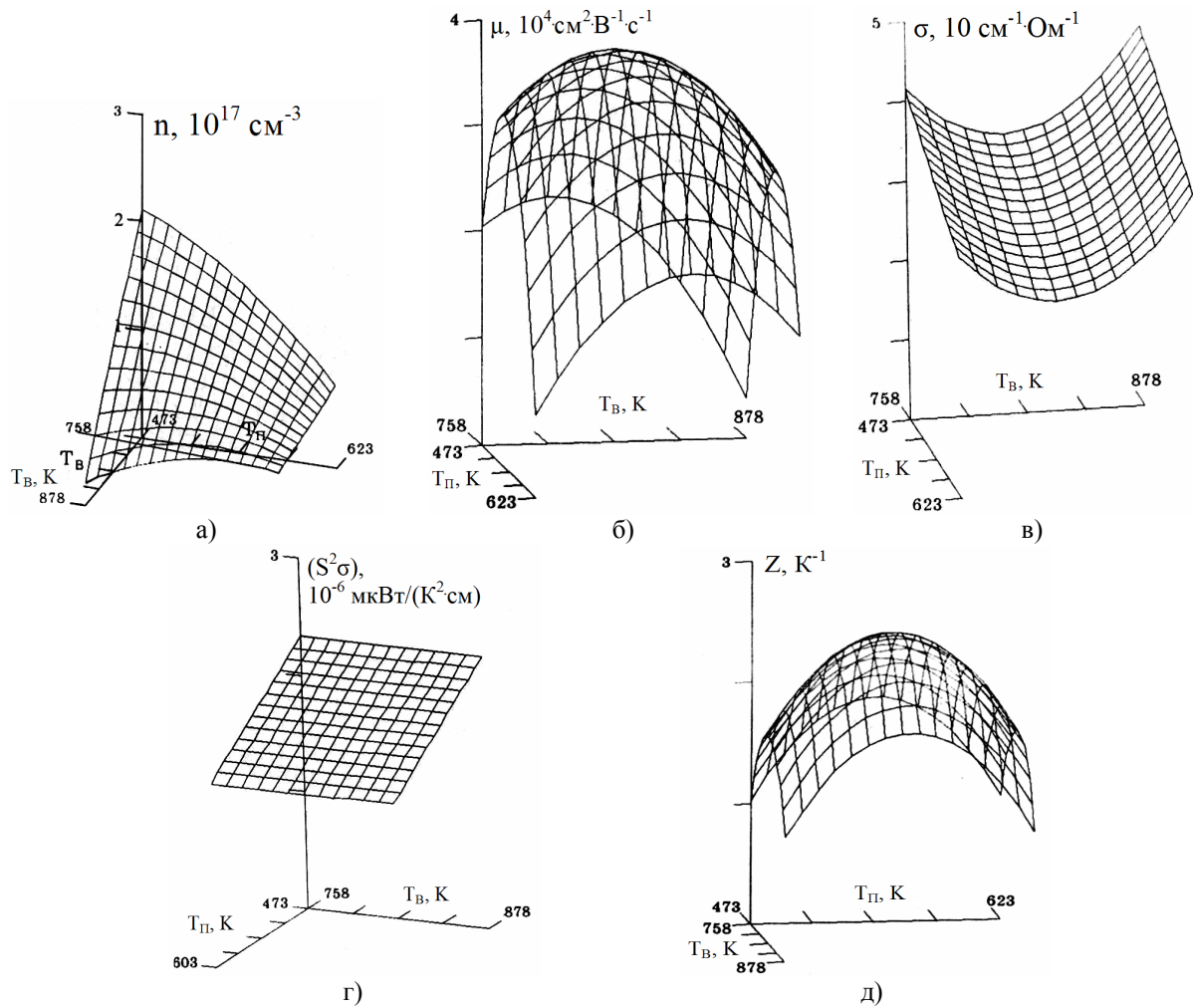


Рис. 3. Просторові залежності для концентрації (n – а) і рухливості (μ – б), носіїв заряду, питомої електропровідності (σ – в), термоефективності ($S^2\sigma$ – г), та параметра (Z – д) епітаксійних плівок $\text{PbTe}/(111)\text{BaF}_2$, отриманих методом гарячої стінки від температури випаровування (T_B) і підкладки ($T_П$) при: $T_c = 908$ К.

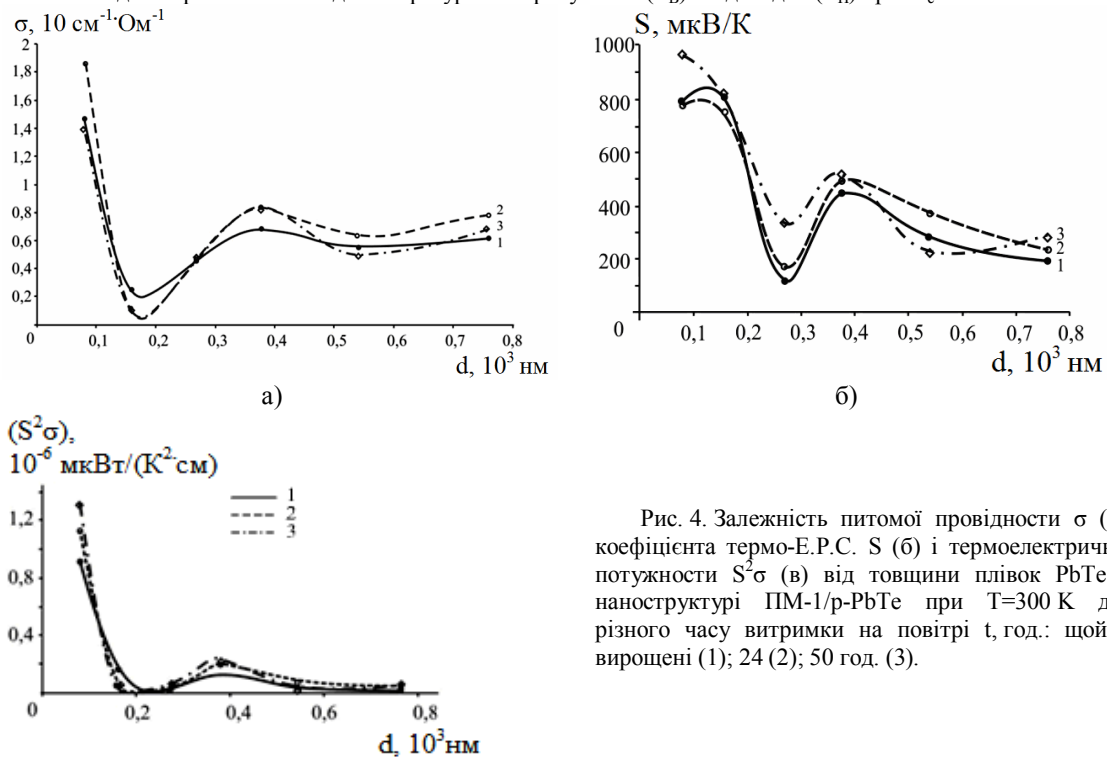


Рис. 4. Залежність питомої провідності σ (а), коефіцієнта термо-Е.Р.С. S (б) і термоелектричної потужності $S^2\sigma$ (в) від товщини плівок PbTe у наноструктурі ПМ-1/p-PbTe при $T=300$ К для різного часу витримки на повітрі t , год.: шойно вироблені (1); 24 (2); 50 год. (3).

в)

За експериментально визначеним періодом осциляцій термоелектричних параметрів розраховано енергетичні характеристики бар'єрних структур на основі халькогенідів плумбуму та телуриду олова.

4. Особливості оптичних властивостей тонких плівок та наноструктур на основі халькогенідів плумбуму. Оптичні характеристики визначаються як природою конденсату, так і його топологічними особливостями. Так, наноструктури PbTe/(0001) слюда-мусковіт, товщиною (8,3–8,5) мкм характеризуються вікном прозорості за частотою $\nu \leq 2750 \text{ см}^{-1}$, а максимум їх пропускання лежить при $\nu \approx 1500 \text{ см}^{-1}$ (рис. 5, б – крива 6). Причому, з погіршенням якості упаковки нанокристалітів, стрімкість кривої пропускання з високочастотної сторони спектра помітно послаблюється, знижується й інтегральне пропускання (рис. 5, б – крива 4). Для плівки з товщиною 4,3 мкм високочастотна межа пропускання значно зсувається у сторону великих ν (рис. 5, б – крива 3). Стрімкість смуги оптичного поглинання конденсату із сформованими нанокристалітами (рис. 5, а – крива 2) набагато більша, ніж плівок, для яких частина цих мікрочастин розташована паралельно поверхні і топологія не є періодичною (рис. 5, а – крива 4).

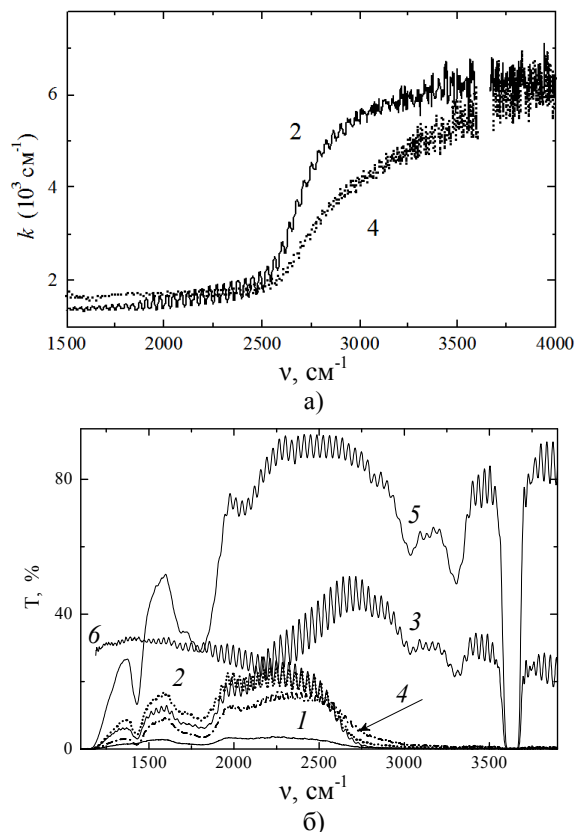


Рис. 5. Спектри оптичного поглинання (а) і пропускання (б) наноструктур PbTe/(0001) слюда-мусковіт, товщиною конденсату, мкм: 8,5 (1), 8,3 (2), 4,3 (3), 8,4 (4); 5 – спектр підкладки слюди, 6 – спектр зразка 2 з вирахуванням спектру підкладки.

Спектри оптичного відбивання PbTe – поліроване скло визначаються характерною смугою у ділянці $(1250 - 1000) \text{ см}^{-1}$, інтенсивність якої різко зростає під час зменшення температури осадження і товщини конденсату (рис. 6).

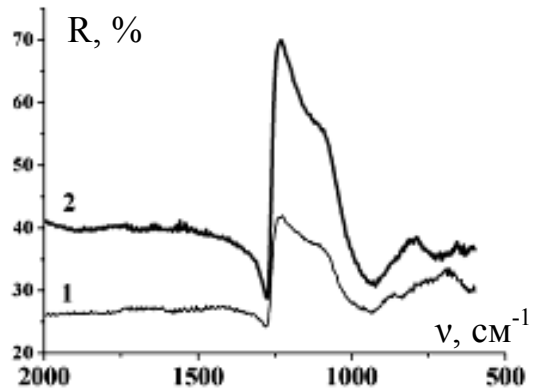


Рис. 6. Спектри оптичного відбивання наноструктур PbTe, осаджених на скляних підкладках при $T_{\text{п}}$, К: 1 – 498; 2 – 413. Товщина плівок d , мкм: 1 – 10; 2 – 0,3.

Після опромінення одинарним лазерним моноімпульсом потужністю $P \approx 20 \text{ мДж/мм}^2$ для спектрів відбивання плівок PbTe – поліроване скло має місце помітне зменшення відбивання для ділянки $\nu \sim 4000-2500 \text{ см}^{-1}$ за рахунок оплавлення мікрочастин росту та аморфізації опроміненої поверхні. Причому, в низькочастотній ділянці $(600-2500 \text{ см}^{-1})$ хід спектральної кривої прикривається інтерференцією. При стаціонарному відпалі цих наноструктур ($T = 723 \text{ К}$ протягом 5 хв.) інтенсивність відбитого світла у ділянці $1350 \text{ см}^{-1} \leq \nu \leq 3850 \text{ см}^{-1}$ значно знижується і спостерігається помітне зміщення мінімуму відбивання у низькочастотну сторону (рис. 7). Це обумовлено зміщенням краю міжзонного поглинання за рахунок суттєвого погіршення однорідності конденсату.

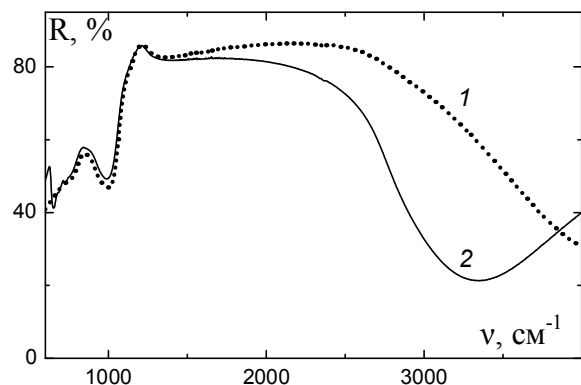


Рис. 7. Спектри відбивання плівки PbTe товщиною 0,1 мкм до (1) і після (2) термообробки при $T = 723 \text{ К}$ протягом 5 хв.

Спектри відбивання наноструктур PbTe на оксидних гелі-плівках SiO_2 , GeO_2 та HfO_2 мають схожий вигляд і характеризуються значним збільшенням для обернених довжин хвиль

менших за 1000 см^{-1} . Деякі відмінності у спектрах спричинено із поглинанням оксидами підкладок. Спостережувані піки при 1250 см^{-1} пов'язані із коливаннями Si-O-Si кварцових підкладок.

Висновки

Проведені комплексні експериментальні дослідження, теоретичні розрахунки та фізичне моделювання дозволили виявити загальні закономірності впливу парофазних технологічних параметрів газодинамічного потоку пари та гарячої стінки на процеси структуроутворення, термоелектричні та оптичні властивості тонких плівок і наноструктур на основі сполук IV – VI.

При цьому:

1. Уперше розраховано та побудовано просторові діаграми профілів газодинамічного потоку пари (пересичення (ψ), коефіцієнт конденсації (α), результуюча швидкість конденсації (ω^*), а також нормовані значення густини, тиску, витрат та швидкості потоку) для халькогенідів п्लомбуму від безрозмірної координати (ξ), градієнта температури вздовж стінок камери (dT_C/dx), температури випаровування (T_B) та розмірів циліндричної камери (L, d) за умов витратної дії та визначено фізико-технологічні умови вирощування плівок із наперед заданими структурними характеристиками.

2. Показано, що на сколах (0001) слюді-мусковіт у ділянці критичного перерізу ($x = x_{кр}$) при $dT_C/dx = -5 \cdot 10^3 \text{ К/м}$, $\psi = 1,8...6,2$; $\alpha = 0,1...0,2$; $\omega^* = 0,2...0,4$, відбувається ріст окремих структурно-досконалих тривимірних наночастинок халькогенідів п्लомбуму – тетраєдрів. При значних пересиченнях $\psi > 10^2$, $\alpha = 0,9...1,0$, $\omega^* = 0,9$ симетрія пірамід знижується і можливе утворення суцільного конденсату.

3. Встановлено, що самоорганізованим наночастинок сполук IV-VI, отриманих осадженням з парової фази (метод гарячої стінки), відповідають чітко сформовані наноструктури пірамідальної форми, висотою $h \approx 30-38 \text{ нм}$ із максимальною густиною наночастинок $(3,5-2,7) \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$ (PbTe – поліамідна стрічка); щільноупаковані шари тонких ($< 100 \text{ нм}$) пластинок, орієнтованих переважно гранями (100) паралельно до поверхні підкладок (PbTe – поліроване скло); нанокристали висотою 5-20 нм та латеральними розмірами 40-80 нм (PbTe – монокристали кремнію із оксидною плівкою SiO_2).

4. Показано, що топологія наноструктур PbTe – діелектричні підкладки $\text{SiO}_2, \text{GeO}_2, \text{HfO}_2$ пов'язана із теплопровідністю, яка зростає у ряді $\text{SiO}_2 \rightarrow \text{GeO}_2 \rightarrow \text{HfO}_2$. Причому, якщо на пластинках кварцу, покритих плівками гелю SiO_2

наноструктури PbTe, формуються переважно чотиригранної пірамідальної форми, то на гелі-плівках GeO_2 та HfO_2 – регулярні пластинчасті структури прямокутної форми за температур осадження $T_n > 473 \text{ К}$ та пірамідальної за нижчих температур.

5. Методами математичного планування та оптимізації багатофакторного експерименту отримано поліноміальні рівняння другого порядку, які описують залежність термоелектричних параметрів тонких плівок монохалькогенідів п्लомбуму від операційних технологічних факторів (температур випаровування ($T_B = 760-880 \text{ К}$) та осадження ($T_n = 420-620 \text{ К}$), температур стінок камери ($T_C = 830-980 \text{ К}$), парціального тиску парів халькогену ($P_x = 10^{-8}-1,0 \text{ Па}$)) при вирощуванні з парової фази методом гарячої стінки та визначено умови отримання тонкоплівкового матеріалу із наперед заданими характеристиками.

6. Встановлено, що спостережувані профілі осциляцій електропровідності (σ), коефіцієнта термо-Е.Р.С. (S) та термоелектричної потужності ($S^2\sigma$) для наноструктур на основі халькогенідів п्लомбуму пов'язані із розмірним квантуванням спектру енергії носіїв заряду і визначаються топологічними особливостями наноутворень та процесами їх самоорганізації. За експериментально визначеними періодами осциляцій товщинних залежностей термоелектричних параметрів розраховано енергетичні характеристики квантових ям у цих наноструктурах.

7. Показано, що оптичні характеристики (спектри пропускання, поглинання і відбивання) тонких плівок і наноструктур IV-VI визначаються як природою конденсату, так і його топологічними особливостями. Зокрема, стрімкість високо-частотного краю поглинання і величина смуги пропускання більші для впорядкованих структур PbTe на (0001) слюді-мусковіт. Для наноструктур PbTe на полірованому склі виявлено спектрально-селективний характер послаблення випромінювання видимого діапазону та різне відбивання для ділянки $(1250-1000) \text{ см}^{-1}$, а топологія наноструктур PbTe на оксидних гелі-плівках $\text{SiO}_2, \text{GeO}_2$ та HfO_2 визначається як температурою осадження, так і величиною теплопровідності підкладок, спектри відбивання характеризуються значним збільшенням для обернених довжин хвиль менших за 1000 см^{-1} .

8. Розроблені пакети прикладних програм для комп'ютерного моделювання газодинамічного потоку пари, математичного планування та оптимізації багатофакторного експерименту, експериментальні результати складають наукову основу прогнозованого отримання тонких плівок і наноструктур на основі напівпровідникових сполук IV-VI для потреб мікро- та наноелектроніки.

Наукова новизна отриманих результатів

1. На основі вперше розрахованих параметрів газодинамічного потоку пари (пересичення (ψ), коефіцієнт конденсації (α), результуюча швидкість конденсації (ω^*), тощо) і математичного планування багатофакторного експерименту визначено технологічні фактори (температура випаровування T_B , температура осадження T_P , градієнт температури вздовж стінок камери dT_C/dx , геометричні розміри камери (L, d)), що забезпечують наперед задані структурні типи та фізичні характеристики тонких плівок і наноструктур халькогенідів плюмбуму PbX ($X = S, Se, Te$), отриманих з парової фази.

2. Уперше визначено умови формування самоорганізованих наноструктур і тонких плівок халькогенідів плюмбуму із різною топологією методами газодинамічного потоку пари і гарячої стінки на монокристалічних (сколи (0001) слюди-мусковіт), аморфних (поліамідна стрічка ПМ-1, поліроване скло) підкладках, оксидних гель-плівках SiO_2, GeO_2, HfO_2 на монокристалах кварцу та на кремнію із оксидною плівкою SiO_2 , досліджено їх структуру, термоелектричні та спектральні характеристики.

3. Встановлено, що на досліджуваних підкладках, розміщених як паралельно, так і нормально потоку пари реалізується самоорганізований ріст конденсату PbX за механізмом Фольмера-Вебера, а топологія окремих наноутворень, їх розміри у латеральному і нормальному напрямках та поверхнева густина визначаються технологічними факторами вирощування.

4. Показано, що у наноструктурах на основі сполук IV–VI, вирощених парофазними методами, мають місце квантово-розмірні ефекти, які зумовлюють осциляційний характер зміни

профілів кінетичних параметрів і визначаються топологічними особливостями наноутворень та характером їх самоорганізації при рості.

5. Уперше виявлено особливості спектральних характеристик наноструктур, які пов'язані із зміною стрімкості височастотного краю поглинання і величини смуги пропускання та характеризуються вікном прозорості за частотою $\nu \leq 2750 \text{ cm}^{-1}$ з максимумом пропускання $\nu \approx 1500 \text{ cm}^{-1}$ ($PbTe/(0001)$ слюди-мусковіт), спектрально-селективним характером послаблення випромінювання і різким відбиванням у ділянці $(1250-1000) \text{ cm}^{-1}$ ($PbTe$ – поліроване скло) та менше, ніж 1000 cm^{-1} для $PbTe/SiO_2(GeO_2, HfO_2)$.

Практичне значення отриманих результатів

1. Встановлено такі технологічні фактори вирощування плівок і наноструктур з метою одержання конденсату з наперед заданими властивостями: структурна досконалість, тип провідності, концентрація носіїв струму, оптичні характеристики.

2. Складено програму для комп'ютерних розрахунків профілів термодинамічних параметрів пари халькогенідів плюмбуму, побудовано просторові діаграми їх залежностей від технологічних факторів, які відкривають нові шляхи розв'язку проблем оптимізації процесів вирощування конденсату.

3. Отримано математичні моделі у вигляді поліномів другого порядку з незалежних факторів (температури випаровування (T_B), температури підкладок (T_P), температури стінок (T_C)), які визначають наперед задані електричні параметри (концентрація (n_H) рухливості (μ_H) носіїв, термоелектрична ефективність ($S^2\sigma$)) плівок $PbTe, PbSe, PbS$.

Література

1. **Находкін М.Г.** Елементи функціональної електроніки / Находкін М.Г., Сизов Ф.Ф. – К. : УкрІНТІ, 2002. – 324 с.
2. **Абрикосов Н.Х.** Полупроводниковые материалы на основе соединений $A^{IV} B^{VI}$ / Абрикосов Н.Х., Шелимова Л.Е. – М. : Наука, 1975. – 196 с.
3. **Pichanusakorn P.** Nanostructured thermoelectrics / P. Pichanusakorn, Bandaru P. // Materials Science and Engineering R. – 2010. – №67. – P. 19–63.
4. **Шпак А.П.** Парофазні методи отримання наноструктур / А.П. Шпак, Д.М. Фреїк, Ю.А. Куницький, І.І. Чав'як // Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології. – 2009. – Т. 7, №4. – С. 1089–1111.
5. **Rogacheva E.I.** Effect of thickness on the thermoelectric properties of PbS thin films / E.I. Rogacheva, O.N. Nashchekina, Y.O. Vekhov, M.S. Dresselhaus, S.B. Croninaab // Thin Solid Films. – 2003. – №423. – P. 115–118.
6. **Вакуумное нанесение пленок** в квазизамкнутом объеме / [Бубнов Ю.З., Лурье М.С., Старос Ф.Г., Филаретов Г.А.]. – Л., 1975. – С. 161.
7. **Фреїк Д.М.** Особливості формування топології та оптичні властивості наноструктур IV-VI (Огляд) / Д.М. Фреїк, Р.І. Никируй, Г.С. Малашкевич // Фізика і хімія твердого тіла. – 2010 – Т.11, 3 – С. 539–551.

8. **Freik D.M.** Technology of nanostructures of thermoelectric semiconductor compounds IV-VI / D.M. Freik, M.A. Lopjanko, B.S. Dzundza, R.I. Nykyruy // *Thermoelectricity*. – 2010. – №3. – P. 52–61.
9. **Фреїк Д.М.** Наноструктури на основі сполук IV–VI для термоелектричних перетворювачів енергії (Огляд) / Д.М. Фреїк, І.К. Юрчишин, В.М. Чобанюк, Р.І. Никируй, Ю.В. Лисюк // *Сенсорна і мікросистемна техніка*. – 2011. – Т.2(8), №1. – С. 3–12.
10. **Harbachova A.N.** Surface microstructure and optical properties of PbTe films on semiconductor and dielectric substrates / A.N. Harbachova, G.E. Malashkevich, D.M. Freik, R.I. Nykyruy, G.P. Shevchenko // *Chemistry Metals and Alloys*. – 2010. – V.3. – №3/4. – P. 45–51.
11. **Никируй Р.І.** Газодинамічний потік пари сполук АІВВІ та АІVВVІ за умови розхідної і геометричної дії / Р.І. Никируй // *Фізика і хімія твердого тіла*. – 2009. – Т. 10, № 2 – С. 325–331.
12. **Фреїк Д.М.** Нанокристали сполук IV-VI, осаджені із газодинамічного потоку пари / Д.М. Фреїк, М.А. Лоп'янка, А.К. Школьнік, Р.І. Никируй // *Фізика і хімія твердого тіла*. – 2005 – Т.6, №1. – С. 28–33.
13. **Фреїк Д.М.** Параметри газодинамічного потоку пари халькогенідів свинцю у циліндричному каналі / Д.М. Фреїк, Р.І. Никируй, М.А. Лоп'янка, М.Я. Гриджук // *Фізика і хімія твердого тіла*. – 2008. – Т.9, №2. – С. 261–269.
14. **Никируй Р.І.** Параметри газодинамічного потоку пари халькогенідів кадмію і свинцю за умови геометричної дії / Р.І. Никируй // *Фізика і хімія твердого тіла*. – 2009. – Т. 10, № 1. – С. 101–105.
15. **Никируй Р.І.** Фізика и инженерия технологии наноструктур полупроводниковых материалов АІВВІ и АІVВVІ методом газодинамического потока пара / Р.І. Никируй // *Сборник докладов Харьковской нанотехнологической ассамблеи* – 2008. – Т. 2. – С. 81–86.
16. **Лоп'янка М.А.** Парофазне осадження тонких плівок телуриду свинцю. І. Планування та оптимізація технології / М.А. Лоп'янка, Р.І. Никируй, А.І. Ткачук // *Фізика і хімія твердого тіла*. – 2010. – Т.11, №4. – С. 876–884.
17. **Фреїк Д.М.** Технологічні аспекти вирощування нанокристалів телуриду свинцю методом осадження газодинамічного потоку пари / Д.М. Фреїк, Г.Є. Малашкевич, М.А. Лоп'янка, Р.І. Никируй, М.Я. Гриджук // *Нові технології*. 2008. – №3. – С. 3–9.
18. **Фреїк Д.М.** Топологія поверхні і оптичні властивості наногранульованих плівок телуриду свинцю / Д.М. Фреїк, Г.Є. Малашкевич, Б.С. Дзундза, І.М. Ліщинський, Р.І. Никируй // *Фізика і хімія твердого тіла*. – 2008. – Т. 9, № 3. – С. 529–533.
19. **Пат. 79638 Україна**, МПК6 С 30В 11/02. Спосіб одержання нанокристалів напівпровідників / Д.М. Фреїк, М.А. Лоп'янка, В.В. Борик, Р.І. Никируй (Україна); заявник і власник патенту Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника. – № a200503893; заявл. 25.04.2005; опубл. 10.07.2007, Бюл. № 10.
20. **Пат. 39122 Україна**, МПК (2009) С 30В 11/00. Спосіб отримання наноструктурних напівпровідникових матеріалів / Д.М. Фреїк, В.В. Борик, Б.С. Дзундза, Р.І. Никируй (Україна); заявник і власник патенту Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника. – № a200809335; заявл. 17.07.2008; опубл. 10.02.2009, Бюл. № 3.
21. **Пат. 39127 Україна**, МПК (2009) С 30В 11/02. Спосіб отримання нанокристалів А^{IV}В^{VI} на скляних підкладках / Д.М. Фреїк, В.В. Борик, Б.С. Дзундза, Р.І. Никируй (Україна); заявник і власник патенту Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника. – № a200809362; заявл. 17.07.2008; опубл. 10.02.2009, Бюл. № 3.
22. **Пат. 46030 Україна**, МПК (2009) Н 01F 41/00. Спосіб отримання квантово-розмірних структур телуриду свинцю / Д.М. Фреїк, І.М. Ліщинський, Р.І. Никируй, І.І. Чав'як, В.В. Бачук (Україна); заявник і власник патенту Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника. – № a200904831; заявл. 18.05.2009; опубл. 10.12.2009, Бюл. № 23.
23. **Никируй Р.І.** Структура плівок РbТе, вирощених із газодинамічного потоку пари / Р.І. Никируй // *Конференція молодих науковців. Хімія і сучасні технології – Дніпропетровськ, 26-28 квітня*. – 2005. – С. 62.
24. **Фреїк Д.М.** Вплив структури на транспортні явища у тонких плівках халькогенідів свинцю / Д.М. Фреїк, Р.І. Никируй, М.А. Лоп'янка // *II Міжнародна конференція “Нанорозмірні системи: будова, властивості, технології” (НАНСИС-2007)*. – Київ, 21-23 листопада 2007 р. – С. 110–111.
25. **Фреїк Д.М.** Механізми формування наноструктур телуридов свинцю і кадмію в методі газодинамічного потоку пара / Д.М. Фреїк, М.А. Лоп'янка, Р.І. Никируй, Г.Є. Малашкевич // *3-я Міжнародна конференція по фізиці електронних матеріалів ФІЕМ'08 – Калуга, 1-4 жовтня* 2008. – С. 118–122.
26. **Никируй Р.І.** Механізм масопереносу газодинамічного потоку пари халькогенідів кадмію і свинцю та їх вплив на процеси росту плівок і фізичні властивості / Р.І. Никируй // *XII Міжнародна конференція Фізика і технологія тонких плівок і наносистем*. – Івано-Франківськ, 18-23 травня 2009. – Т.2. – С. 77–79.

27. **Lopyanko M.A.** The nanostructures of combinations AIVBVI obtained presipitation of vapour gasedynamic flow / Lopyanko M.A., V.V. Bachuk, I.I. Chaviak, R.I. Nykyruy // NEET, 6-th International Conference: New Electrical and Electronic Technologies and their Industrial Implementation. – Poland, Zakopane, June 23-26 2009. – P. 29.
28. **Фреїк Д.М.** Топологічні типи і оптичні властивості наноструктур халькогенідів свинцю / Д.М. Фреїк, Г.Є. Малашкевич, Р.І. Никируй, М.А. Лоп'яно // 4-та Міжнародна науково-технічна конференція “Сенсорна електроніка та мікросистемні технології” (СЕМСТ-4) (з виставкою розробок та промислових зразків сенсорів) “СЕМСТ-4” – Одеса, – 28 червня – 2 липня 2010. – С. 119.
29. **Никируй Р.І.** Оптичні властивості наноструктур телуриду свинцю / Никируй Р.І. // Тринадцята відкрита науково-технічна конференція Інституту телекомунікацій, радіоелектроніки та електронної техніки Національного університету “Львівська Політехніка” з проблем електроніки – Львів, 13-15 квітня 2010. – С. 46.
30. **Harbachova A.N.** Surface microstructure and optical properties of PbTe films on semiconductor and dielectric substrates / A.N. Harbachova, G.E. Malashkevich, D.M. Freik, R.I. Nykyruy, G.P. Shevchenko // XI Міжнародна конференція з кристалохімії інтерметалічних сполук. – Львів, 30 травня – 2 червня 2010. – С. 156.
31. **Юрчшин И.К.** Особенности термоэлектрических свойств наноструктур на основе соединений AIVBVI / И.К. Юрчшин, Л.Т. Харун, Р.И. Никируй, Б.С. Дзундза, И.В. Горичок // II Международная научная конференция Наноструктурные материалы-2010: Беларусь-Россия-Украина – Киев, 19-22 октября 2010. – С. 222.
32. **Горбачева А.Н.** Надмолекулярная структура и оптические свойства пленок PbTe на полупроводниковых и диэлектрических подложках с наночастицами серебра и золота / А.Н. Горбачева, Г.Є. Малашкевич, Д.М. Фреїк, Р.І. Никируй, Г.П. Шевченко // 9-я всероссийская конференция с элементами молодежной научной школы “Материалы нано-, микро-, оптоэлектроники и волоконной оптики: физические свойства и применение” – Россия, Саранск, 5–8 октября 2010. – С. 106.

Никируй Р.І. – викладач катедри соціально-економічних та природничих дисциплін Коломийського інституту.

Рецензент

Сіренко Г.О. – доктор технічних наук, професор, завідувач катедри неорганічної та фізичної хемії Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника.

УДК 541.136

Б.Я. Депутат

Синтез, кристалічна структура та електричні властивості керамік $\text{Li}_2\text{O} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$ на межі метастабільних станів

*Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,
вул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, 76025, Україна*

На основі X-промінево-структурних, мессбауерівських, імпедансних, електронно-мікроскопічних та електрохімічних досліджень здійснено комплексну аналізу твердих розчинів літєвих феритів та літєвих алюмінатів у широкому концентраційному діапазоні в залежності від умов охолодження на завершальному етапі твердофазного керамічного синтезу. Встановлено зв'язок між модифікацією фазового складу, кристалічної структури та електричними властивостями. Досліджено концентраційні межі існування гетерофазності системи $\text{Li}_2\text{O} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$ у ділянках метастабільних станів, фазовий склад, особливості будови зерен отриманих зразків. Вивчено залежність електрофізичних властивостей керамік від складу та умов аналізу.

Показано, що зразки, які отримані у квазірівновагових умовах, мають високі значення йонної складової провідності з коефіцієнтом дифузії літію $0,5 \cdot 10^{-12}$ см/с. Йонна провідність реалізується у зернах шпінельної фази, що є основною. Існування сегнетоелектричного температурного діапазону зразків визначається поляризацією межі зерен за рахунок міграції йонів Li^+ . Йонна провідність загартованих шпінелей блокується на межі мезоструктурних утворень, які є ділянками, збагаченими або збідненими йонами Al^{3+} .

Електронна провідність зразків є суперпозицією електронно-стрибкового та активаційного процесів, які проявляються у різних температурних діапазонах.

Показано, що кристалічна структура та мікроструктурні утворення твердих розчинів літєвих феритів та літєвих алюмінатів на межі метастабільних станів дозволяють отримати придатну для літєвої електрохімічної інтеркаляції систему з необхідними інтеркаляційними та електрон-транспортними характеристиками. Це робить можливим побудову літєвих хемічних джерел струму із катодами на основі отриманих систем без залучення додаткових технологічних прийомів.

Отримані джерела струму з робочою напругою ~ 2 В характеризується питомим зарядом ~ 300 А·год./кг та питомою енергією ~ 625 Вт·год./кг.

Ключові слова: шпінель, катодна речовина, питома ємність, провідність, літєві джерела струму.

В. Ya. Deputat

Synthesis, Crystal Structure and Electric Properties of Ceramics $\text{Li}_2\text{O} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$ on Transition to Metastable Condition

*Vasyl Stefanyk' Precarpathian National University,
57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76025, Ukraine*

The thesis offers a comprehensive analysis of solid solutions of lithium ferrite and lithium aluminates in a wide concentration range, depending on the cooling conditions at the final stage of solid ceramic synthesis. The analysis was made on the basis of X-ray structural research, Mossbauer and impedance study, electron microscopy and electrochemical research. The interaction between modification of the phase composition, crystal structure and electrical properties has been defined. Thesis investigates the concentration frames of the hetero phase system $\text{Li}_2\text{O} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$ within metastable states, phase composition and grain structure characteristics of the samples. The impact of conditions and procedure of the analysis on ceramics electrophysical properties has been studied.

The research has proved that the samples obtained under quasiequilibrium conditions have high rate of ionic conductivity with the diffusion coefficient of lithium $0,5 \cdot 10^{-12}$ cm/sec. Ionic conductivity of the heat-

treated spinel is blocked on the edge of mesostructural formations which are areas enriched or depleted by Al^{3+} ions.

Electronic conductivity of samples is the superposition of electron-jumped and activation processes that occur in different temperature ranges.

The thesis proves that the crystal structure and microstructural units of solid solutions of lithium ferrite and lithium aluminates on transition to metastable states allows obtaining system suitable for electrochemical lithium intercalation with the necessary intercalation and electron-transport properties. This makes it possible to build a lithium chemical power sources with the cathode on the basis of the obtained system without additional technological methods.

The obtained power source with the voltage ~ 2 is characterized by the specific charge of ~ 300 A-h/kg and energy density of ~ 625 W-h/kg.

Key words: spinel, cathode material, specific capacity, conductivity, lithium current sources.

Стаття постуила до редакції 25.01.2011; прийнята до друку 25.02.2011.

Вступ

Стрімкий розвиток автономних джерел електричної енергії стимулює дослідження в напрямку пошуку нових та модифікації існуючих функціональних матеріалів хемічних джерел струму, особливо літій-йонних акумуляторів. Формування катодних підсистем таких пристроїв передбачає низку технологічних операцій, серед яких на особливу увагу заслуговує організація матрично-транспортної системи, різні компоненти якої покликані забезпечити як високу здатність накопичувати електрохімічно-інтеркальований літій, так і ефективний транспорт електронів провідності до місця електрохімічної реакції. Розв'язання цієї проблеми у сучасних дослідженнях вбачається двома способами. У першому способі, згідно з апробованою технологією, у ролі інтеркаляційної матриці – «господаря» використовується високодисперсний слабопровідний матеріал із шаруватою або каналною структурою, змішаний із високопровідним транспортним агентом та мінімальною кількістю зв'язуючої речовини. Це призводить до зменшення питомих експлуатаційних характеристик та ускладнення процесу виготовлення катодів. Другий, більш оптимальний спосіб, передбачає організацію твердої провідно-матричної колоїдної системи в одному технологічному циклі. При цьому різні структурні фрагменти такої системи виконують ту чи іншу роль у електрохімічному пристрої. У цьому способі заслуговують на увагу складні оксиди зі структурою шпінелі, в яких чутливість фазового складу, параметрів кристалічної структури, мікроструктури, а отже і властивостей, до вмісту первнів та умов твердофазного синтезу дозволяють підібрати найоптимальніші умови для формування активних речовин електродів електрохімічної системи.

У ряді робіт було показано перспективність заміни в літій-йонних акумуляторах традиційної літій-манганової шпінелі на стабільну літій-феритну оксидну шпінель, більш досліджену як

магнітний матеріал. Проте, при застосуванні стехіометричного літійового фериту у ролі катоду літійових джерел струму суттєвим недоліком є його низька електронна провідність за умови високих значень інтеркаляційних характеристик. Тому, актуальним є дослідження впливу модифікації літій-феритної шпінелі шляхом ізовалентного заміщення йонами алюмінію та різних термочасових умов синтезу на її електрофізичні та електрохімічні характеристики.

Літійовий ферит та літійовий алюмінат мають складну термоконцентраційну діаграму існування фаз та їх стабільності, що дозволяє отримати широкий діапазон функціональних матеріалів із наперед заданими властивостями, а отже, і забезпечити необхідні інтеркаляційні та електрофізичні властивості для використання цих речовин у ролі катодних систем літійових джерел струму.

Критичний огляд літературних джерел інформації дозволив розглянути проблему формування структури оксидних шпінелей та висвітлити основні підходи до опису цих структур як фаз змінного складу.

Особлива увага звертається на аналіз фазової діаграми стану літій-феритної та літій-алюмінієвої оксидних шпінелей. На даній фазовій діаграмі виокремлено існування різних термоконцентраційних ділянок, де термодинамічно рівноваговий стан передбачає наявність ділянок однофазності шпінелі, ділянок метастабільних станів (нестійкої термодинамічної рівноваги твердого розчину) та ділянки багатофазності системи (розпаду твердого розчину). Проаналізовано особливості кристалічної структури твердих розчинів фероалюмінатів літію у широкому концентраційному діапазоні, результати дослідження розподілу катіонів за підґратками у шпінелі та дефектність структури.

Проведено аналізу теорії електричної провідності літій-феритної шпінелі та вплив на неї ізо- та гетеровалентних йонних заміщень. Зазначено недостатню репрезентованість у наявній літературі інформації про електрофізичні властивості оксидних літій-фероалюмінатів,

оскільки більшість проведених у попередні роки досліджень пов'язані із вивченням магнітних властивостей цих матеріалів і практично не висвітлені питання про їх інтеркаляційні параметри.

Мета дослідження полягала у з'ясуванні впливу ізовалентного заміщення та режимів твердофазного синтезу на формування структурних фрагментів у літій-феритній шпінелі, які визначають процеси перенесення заряду.

Для досягнення поставленої мети вирішувалися такі **завдання**:

1. Встановити концентраційні співвідношення системи $\text{Li}_2\text{O} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$ для забезпечення гетерофазності синтезованого матеріалу з домінуючим вмістом фероалюмінату літію та перебування шпінельної фази на межі метастабільних станів. Визначити температурні режими синтезу зразків та методи їх охолодження для реалізації нерівновагових (гартування у воді) та квазірівновагових (повільне охолодження) форм існування системи.

2. Дослідити закономірності зміни фазового складу та особливостей структурної будови зерен і міжзеренних ділянок отриманих зразків.

3. У широкому концентраційному діапазоні вивчити залежність електрофізичних властивостей керамік $\text{Li}_2\text{O} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$ від складу та температурних умов на завершальному етапі твердофазного синтезу.

4. Встановити причинно-наслідковий зв'язок між провідністю, діелектричною проникністю та кристалічною структурою матеріалу в широкому температурному та частотному діапазонах вимірювання електрофізичних параметрів.

5. Дослідити можливість застосування та окреслити перспективи використання отриманих матеріалів у ролі електродних систем літєвих джерел струму.

I. Експериментальна частина

Об'єктом дослідження є закономірності формування твердих розчинів літєвих феритів та літєвих алюмінатів на межі існування фаз з метою забезпечення оптимальних структурних та електрофізичних параметрів, необхідних для створення електрохімічних джерел струму.

Предметом дослідження є особливості структурних перетворень та зміна електричних властивостей керамік $\text{Li}_2\text{O} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$ в умовах метастабільності.

Технологія отримання зразків. Запропонована та реалізована методика отримання низки зразків системи $\text{Li}_2\text{O} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$ на основі традиційної керамічної технології. Мотивовано вибір концентраційних точок фазової діаграми та температури ізотермічного спікання. Описано особливості застосування вибраних методів дослідження до синтезованих зразків.

Вихідними матеріалами для приготування шихти зразків загального хемічного складу (за стехіометричними розрахунками) $\text{Li}_{0,5}\text{Fe}_{2,5-y}\text{Al}_y\text{O}_4$ ($y = 0,1; 0,3; 0,6; 0,8; 1,0$) служили оксиди металів Fe_2O_3 , Al_2O_3 та гідроксид літію LiOH марки «о.ч.».

Шихта піддавалася сухому помелу, змішувалася із пластифікатором (10%-й розчин полівінілового спирту) і протиралася крізь калібрувальну сітку з отворами розміром 40–60 мкм до отримання однорідного прес-порошку. З отриманої маси пресуванням під тиском 50 МПа формувалися зразки у вигляді пігулок діаметром 20 мм і висотою $\approx 1,2$ мм. З метою видалення пластифікатора сформовані пігулки просушувалися на повітрі за температури 390 К протягом 8 год.

Завершальне спікання розмелених, після попередньої феритизації ($T=1220$ К, $t=5$ год.), і спресованих у пігулки зразків здійснювалося протягом $t=5$ год. за температури $T=1273$ К. Для забезпечення різних структурних форм зразки **серії №1** охолоджувалися повільно разом з пічкою, а зразки **серії №2** – швидким гартуванням у воді до кімнатної температури.

Методи дослідження. Для вирішення поставлених завдань застосовувався ряд взаємодоповнюючих та взаємоконтролюючих методів, таких як X-проміневоструктурна аналіза, мессбауерівська спектроскопія, електронна скануюча мікроскопія з поелементною аналізою ділянок поверхні, спектроскопія електричного імпедансу, електрохімічні дослідження, а також використано адекватні методи математичної статистики для обробки результатів експериментів, які реалізовані у відповідних програмних середовищах.

1. X-проміневі дифрактограми отримували на дифрактометрі ДРОН-3 у геометрії Брега-Брентано з використанням $\text{CrK}\alpha$ -випромінювання. Реєстрація дифрактограми проводилася автоматично на ПК з кроком $2\theta = 0,05^\circ$, час експозиції точки становив 6 с. Аналітична обробка дифрактограм здійснювалася за методом Рітвельда у програмному пакеті FullProff.

2. Мессбауерівські спектри поглинання Fe^{57} отримувалися на спектрометрі MS 1104EM. Джерелом γ -квантів служив Co^{57} у матриці хрому, активність якого складала 100 мКю, діаметр активної плями становив 8 мм. Розділення спектрів на парціальні компоненти здійснювалися програмою “UnivemMS” (версія 2.07).

Мікроскопічні дослідження проводилися за допомогою скануючого електронного мікроскопа JSM-6490LV виробництва компанії JEOL Ltd (Японія), обладнаного енергодисперсійним спектрометром (ЕДС) INCA Energy 350 Premium з кремнієвим дрейфовим детектором, спектрометром із хвильовою дисперсією INCA Wave 500 та детектором дифракції зворотно відбитих електронів HCL Channel 5 EBSD виробництва

OXFORD Instruments Analytical Ltd (Великобританія). Прискорююча напруга становила 20 кВ, струм пучка-7 нА. Розрахунок концентрацій первнів за отриманими спектрами проводився методом матричних виправлень (XPP-метод, розроблений компанією OXFORD Instruments Analytical Ltd).

Дослідження провідних та діелектричних параметрів зразків реалізовано за конденсаторною схемою на імпедансному спектрометрі Autolab PGSTAT 12/FRA-2 у діапазоні частот 0,01 Гц – 100 кГц у температурному інтервалі 298 – 648 К.

Вимірювання інтеркаляційно-розрядних характеристик електрохімічної системи |катод на основі $\text{Li}_{0,5}\text{Fe}_{2,5-y}\text{Al}_y\text{O}_4$ | органічний електроліт | металічний літій | здійснювалося за двоелектродною схемою. Електрохімічна комірка збиралася у герметичному боксі, електролітом служив 1-молярний розчин LiBF_4 в γ -бутиролактоні. Розрядні криві знімалися за допомогою спеціально сконструйованого приладу. Електро-

хімічна інтеркаляція проводилася у гальваностатичному режимі за щільності струму 20 $\text{мкА}/\text{см}^2$.

II. Результати та обговорення

1. Результати комплексного X-променевого структурного, мессбауерівського та мікρο-структурного досліджень синтезованих керамік системи $\text{Li}_2\text{O} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$. Характерні дифрактограми зразків представлені на рис. 1.

1.1. Аналіза дифрактограм вказує на наявність високого вмісту шпінельних фаз у всіх синтезованих системах (табл. 1).

Поряд із шпінельними фазами, за $y = 0,3$ спостерігається наявність у зразках $\sim 25\%$ непрореагованого $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, кількість якого зменшується із збільшенням параметра y . При $y = 0,8$ з'являється нова високодефектна шпінельна фаза $\sigma\text{-Al}_{2,667}\text{O}_4$, вміст якої зростає при переході до зразка з $y = 1,0$.

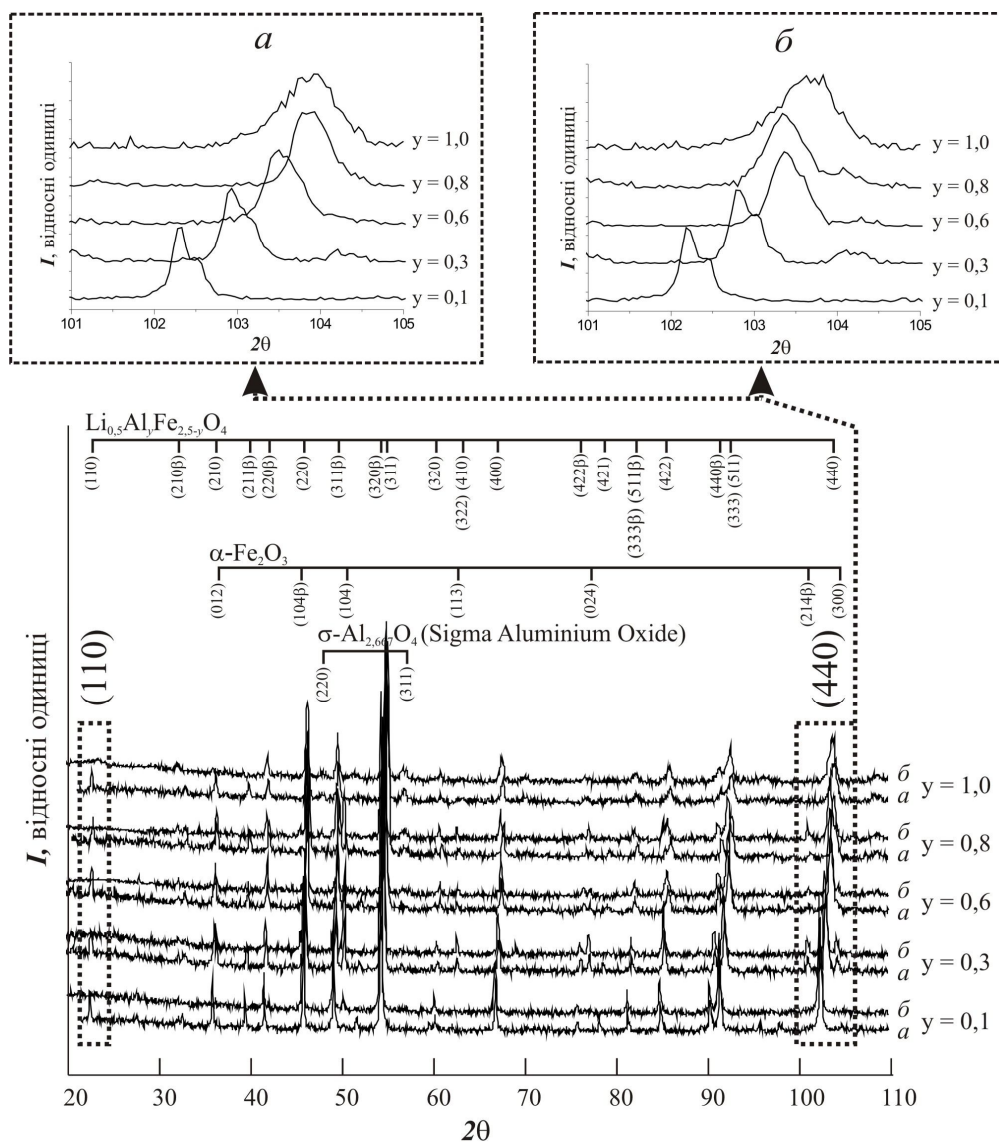


Рис. 1. Дифрактограми серій зразків. На вставках – рефлекс (440) для зразків: а – серія №1; б – серія №2.

Таблиця 1

Фазовий склад синтезованих зразків

Фаза	Ступінь заміщення, y				
	0,1	0,3	0,6	0,8	1,0
серія №1 (вміст фази, %)					
$\text{Li}_{0,5}\text{Fe}_{2,5-y}\text{Al}_y\text{O}_4$	100	78,45	93,17	94,54	92,08
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	0	21,55	6,83	5,06	0
$\sigma\text{-Al}_{2,667}\text{O}_4$	0	0	0	0,40	7,92
серія №2 (вміст фази, %)					
$\text{Li}_{0,5}\text{Fe}_{2,5-y}\text{Al}_y\text{O}_4$	93,92	73,86	90,46	78,80	92,91
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	6,08	26,14	9,54	18,54	0
$\sigma\text{-Al}_{2,667}\text{O}_4$	0	0	0	2,66	7,09

Таблиця 2

Катйонний розподіл йонів у шпінелі синтезованих зразків

Ступінь заміщення, y	Серія №1 (P_413/P_433)	Серія №2 ($Fd3m$)
0,1	(Fe)[$\text{Li}_{0,2}\text{Al}_{0,1}\text{Fe}_{1,7}$] O_4	($\text{Al}_{0,04}\text{Fe}_{0,96}$)[$\text{Li}_{0,2}\text{Al}_{0,5}\text{Fe}_{1,75}$] O_4
0,3	(Fe)[$\text{Al}_{0,23}\text{Fe}_{1,77}$] O_4	($\text{Li}_{0,05}\text{Al}_{0,02}\text{Fe}_{0,93}$)[$\text{Li}_{0,06}\text{Al}_{0,15}\text{Fe}_{1,79}$] O_4
0,6	(Fe)[$\text{Li}_{0,12}\text{Al}_{0,53}\text{Fe}_{1,35}$] O_4	($\text{Li}_{0,06}\text{Al}_{0,1}\text{Fe}_{0,85}$)[$\text{Li}_{0,05}\text{Al}_{0,35}\text{Fe}_{1,6}$] O_4
0,8	(Fe)[$\text{Li}_{0,07}\text{Al}_{0,65}\text{Fe}_{1,27}$] O_4	($\text{Li}_{0,05}\text{Al}_{0,04}\text{Fe}_{0,91}$)[$\text{Li}_{0,06}\text{Al}_{0,26}\text{Fe}_{1,68}$] O_4
1,0	(Fe)[$\text{Li}_{0,26}\text{Al}_{0,74}\text{Fe}$] O_4	($\text{Li}_{0,06}\text{Al}_{0,03}\text{Fe}_{0,91}$)[$\text{Li}_{0,06}\text{Al}_{0,31}\text{Fe}_{1,63}$] O_4

Таблиця 3

Залежність значення сталої ґратки від ступеня заміщення і способу охолодження систем зразків $\text{Li}_{0,5}\text{Fe}_{2,5-y}\text{Al}_y\text{O}_4$ ($0,1 \leq y \leq 1,0$)

Системи зразків	Значення сталої ґратки для систем зразків a , нм				
	$y = 0,1$	$y = 0,3$	$y = 0,6$	$y = 0,8$	$y = 1,0$
серія №1	0,8312	0,8276	0,8243	0,8230	0,8225
серія №2	0,8313	0,8276	0,8252	0,8244	0,8233
Абсолютна похибка	$\pm 0,0004$				

У загартованих у воді зразках спостерігається багатофазність вже за значень вмісту первня заміщення $y = 0,1$.

Зразки **серії №1** мають надструктурне впорядкування у шпінельній фазі, тобто йони Me^{3+} (Al^{3+} , Fe^{3+}) чергуються в октаедричній підґратці в напрямі $\langle 110 \rangle$ у співвідношенні $\text{Me}^{3+} : \text{Li}^+ = 3 : 1$, при цьому просторова група $Fd3m$ понижується до $P4_132/P4_32$. На дифрактограмах даний факт підтверджується наявністю додаткового рефлексу від площини (110), причому для цієї серії такий йонний порядок зберігається при всіх значеннях параметра y .

Тенденцію зміни катйонного розподілу у тетра- та октаедрично скоординованих підґратках шпінельної фази наведено в табл. 2.

Для зразків **серії №1** катйони Al^{3+} локалізовані тільки в октапорожнинах лігандів O^{2-} , тоді як у зразках **серії №2** розподіл катйонів характерний для високотемпературного стану системи (за температури синтезу), в якому фактор переваги йонів до певного типу кисневого оточення нівелюється високотемпературним статистичним розподілом катйонів. Відхилення

відносного вмісту йонів Li^+ від закладених при формуванні шихти значень можна пояснити втратою атомів літію при синтезі, що зумовлене їх високою леткістю.

Параметр кубічної ґратки шпінелі a для всіх систем зменшується зі збільшенням y зразках вмісту алюмінію (табл. 3). Для загартованих зразків параметр a є дещо вищим, що спричинено, найвірогідніше, наявністю локальних, заморожених від температури синтезу кластерів.

Порівняння зміни зі складом сталої ґратки, визначеної експериментально та обчисленої за правилом Вегарда свідчить, що для систем зразків при $y \geq 0,6$ настає насичення твердого розчину. При цьому утворюються ряд близьких за складом збагачених чи збіднених алюмінієм шпінельних фаз, параметр ґратки яких відрізняється в межах $\pm 0,0008$ нм. Граничним випадком такого розвпорядкування є поява ($y = 0,8; 1,0$) фази близької до шпінелі $\sigma\text{-Al}_{2,667}\text{O}_4$ ($Fd3m$), частково заміщеної ферумом.

Усереднені значення ділянки когерентного розсіювання і напруг другого роду, визначені за методом Вільямсона-Хола, становлять 110 нм для

зразків **серії №1** та 150 нм для зразків **серії №2**, а відповідні напруги другого роду приблизно рівні 0,10% та 0,15%. В якості еталону застосовувався відпалений $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

1.2. Дані електронної мікроскопії із аналізою ділянок поверхні для зразків з $y = 0,8$ за первнями наведені на рис. 2. За умовами дослідження для зразка **серії №1** ділянок поверхні порядку ~ 10 мкм спостерігається катйонна стехіометрія за основними первнями, яка закладена при формуванні шихти зразка. Розгляд невеликих ділянок ($\sim 0,1$ мкм), розмір яких має порядок величин ділянок когерентного розсіювання показує на існування локальних значень концентрацій первнів, тобто існує слабо ідентифіковане на дифрактограмах просторове розділення ізоструктурних утворень, що мають різний склад первнів у межах однієї фази. Менш помітні такі мезоструктурні утворення спостерігаються у зразках **серії №2**, оскільки тут заморожений статистично рівноваговий для цієї температури стан.

1.3. На рис. 3 приведені характерні приклади месбауерівських спектрів поглинання Fe^{57} при $y = 0,8$. Параметри їх компонент наведені в табл. 4.

Спектри для обох серій зразків є складними

Зесманівськими секстиплетами, утвореними в результаті накладання секстиплетів із різними значеннями параметрів від нееквівалентних положень Fe^{57} у ґратках шпінелі, а також $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, причому ширина лінії цієї компоненти близька до природної ширини лінії ($\omega \approx 0,20$ мм/с). Це свідчить про структурну досконалість фази $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ і вказує на той факт, що відповідна кількість вихідного оксиду феруму ($2,5 \div 13\%$ у різних системах) не бере участі в реакції синтезу.

Аналіза параметрів магнітних компонент месбауерівських спектрів дала змогу ідентифікувати їх за локалізацією йонів феруму в межах окремих фаз та підґратках шпінелі. Так, підспектри з параметром наведеного поля на ядрі $H_{\text{эф}} \approx 51,4$ Тл і невисоким від'ємним значенням квадрупольного розщеплення ΔQ характерні для Fe^{57} у $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, виявленого за допомогою X-променевої фазової аналізи.

Крім того, у вигляді дублетної компоненти встановлено наявність вкладу частково заміщеної ферумом фази $\sigma\text{-Al}_{2,667}\text{O}_4$ у зразках з $y \geq 0,8$. Слід відзначити кореляцію отриманих двома методами (X-променевим та γ -резонансним) тенденцій зміни зі складом кількісного вмісту фаз (рис. 4).

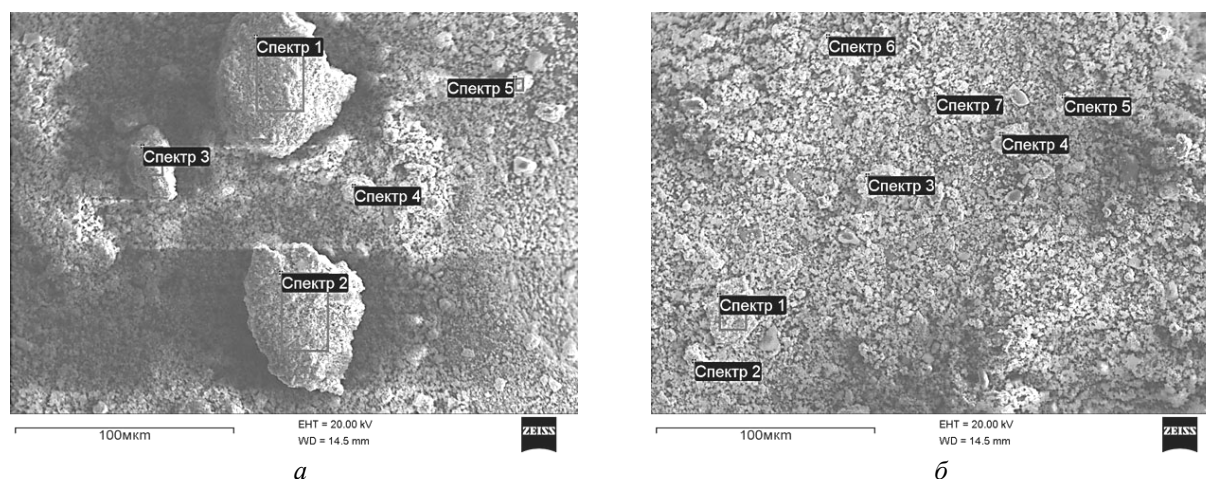


Рис. 2. Зображення поверхні синтезованих зразків, що отримані на скануючому електронному мікроскопі JSM-6490LV при $y = 0,8$ для зразків: *a* – **серія №1**; *б* – **серія №2**.

Таблиця 4
Параметри месбауерівських спектрів знятих за кімнатної температури для обох систем зразків складу $\text{Li}_{0,5}\text{Fe}_{2,5-y}\text{Al}_y\text{O}_4$ ($0,1 \leq y \leq 1,0$)

Матеріал	Параметри парціальних компонент розкладу									
	серія №1					серія №2				
	I_s , мм/с	ΔQ_s , мм/с	H , Тл	S , %	G , мм/с	I_s , мм/с	ΔQ_s , мм/с	H , Тл	S , %	G , мм/с
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	0,358	-0,227	51,40	4,7	0,21	0,366	-0,226	51,41	9,3	0,23
Шпінель (В)	0,340	-0,009	48,89	31,6	0,50	0,334	-0,013	49,15	34,2	0,46
Шпінель (А)	0,271	-0,011	46,64	33,5	0,57	0,275	0,003	47,14	29,0	0,47
Шпінель (В)	0,243	0,004	43,43	22,2	0,77	0,268	-0,010	44,85	16,1	0,51
Шпінель (В)	-	-	-	-	-	0,291	-0,002	41,56	6,4	0,66
Fe^{2+}	0,276	2,264	-	4,5	0,41	0,331	2,452	-	1,1	0,20
$\sigma\text{-Al}_{2,667}\text{O}_4 + \text{Fe}$	0,189	0,614	-	3,7	0,29	0,187	0,618	-	4,0	0,29

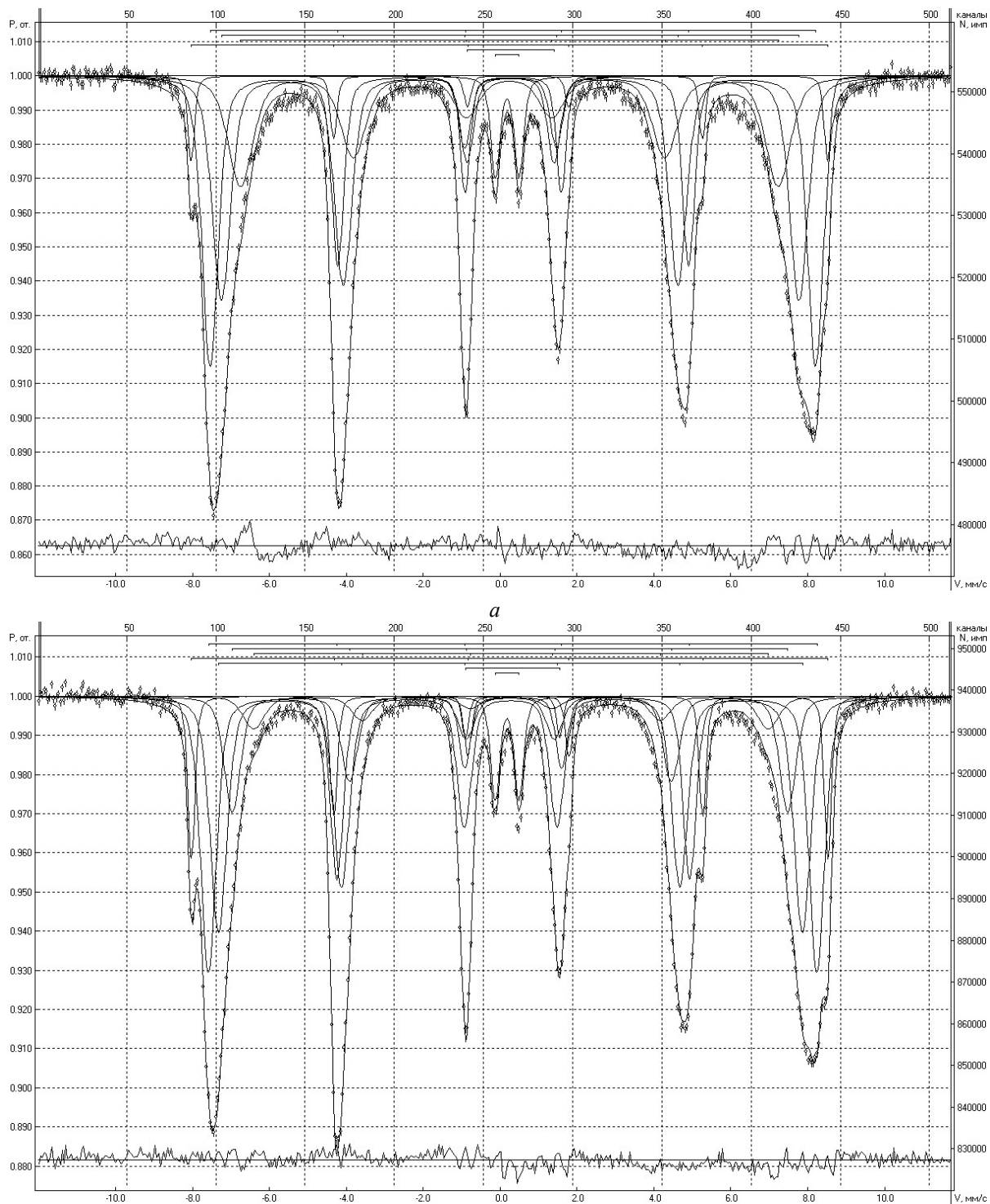


Рис. 3. Мессбауерівські спектри поглинання Fe^{57} від досліджуваних зразків при $y = 0,8$ для зразків: *а* – серія №1; *б* – серія №2.

1.4. Компоненту γ -спектру поглинання, отриману від Fe^{57} в тетраоточенні, можна ідентифікувати за її парціальним вмістом, тому решта компонент відповідають йонам феруму в різних нееквівалентних октаедрично скоординованих позиціях шпінелі. Визначений тип оточення октайдона, а отже, і розподіл катіонів за кристалографічними позиціями, формується як суперпозиція стохастично

впорядкованих станів.

Динаміка зміни середньозважених значень N_{ef} шпінельної фази для обох систем зразків із $0,1 \leq y \leq 1,0$ узгоджується із даними структурної аналізи щодо реального вмісту йонів Al^{3+} . Відмінність параметрів хемічного зсуву I_s та квадрупольного розщеплення ΔQ пов'язана із різним локальним оточенням ядер Fe^{57} , що вказує на високу дефектність матеріалу.

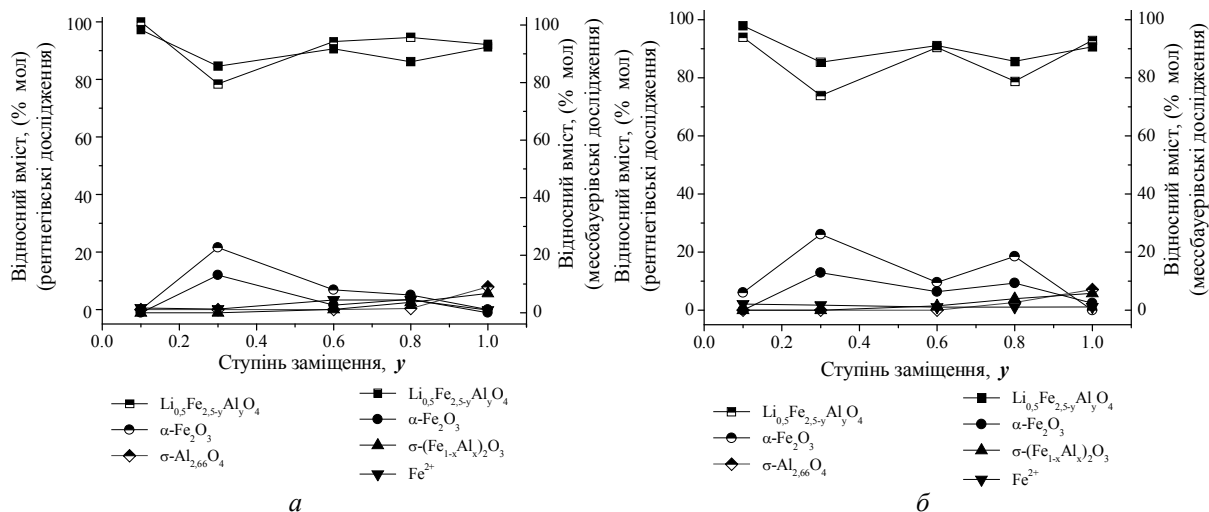


Рис. 4. Фазовий склад синтезованих зразків, визначений X-проміневим та мессбауєрівським методами для зразків: *a* – серія №1; *б* – серія №2.

На всіх отриманих від системи зразків γ -спектрах присутній квадрупольний дублет ($1 \div 2\%$) від йонів Fe^{2+} в октаедричних комплексах. Наявність в катодному матеріалі йонів Fe^{2+} забезпечує додатковий вклад в електронну провідність за рахунок обміну електронами в октапідгратці шпінелі.

2. Результати досліджень електрофізичних властивостей сполук $Li_2O - Fe_2O_3 - Al_2O_3$ та можливості їх використання як активних катодних речовин літєвих джерел струму.

2.1. На рис. 5 наведено характерні приклади діаграм Найквіста синтезованих систем, що приведені до питомих значень дійсної та уявної частин опору в діапазоні частот 0,01 Гц-100 кГц.

Імпедансні спектри зразків серії №1 є суперпозицією дугових арок, кількість і радіус яких змінюється зі зміною складу і температури, та яскраво вираженої поляризаційної вітки, що є свідченням наявності в зразках серії №1 йонної складової провідності.

Відсутність поляризаційної вітки у спектрах від зразків серії №2 свідчить про блокування йонів провідності Li^+ внаслідок «замороження» високотемпературного стану. Підняття високо-частотної ділянки спектрів даної серії пояснюється домінуючим вкладом електронного типу провідності, зумовленого відносно високим вмістом йонів Fe^{2+} .

2.2. Проведені температурні дослідження електричного імпедансу систем показали, що в загальному зі зростанням температури провідність збільшується, однак залежності Ареніуса для систем зразків серії №1 і серії №2 (рис. 6) вказують на домінування різних механізмів провідності в певних температурних діапазонах. Так, для системи зразків серії №2 всі криві Ареніуса характеризуються зміною нахилу апроксимуючої прямої за температури $T_k \approx 360$ К. При $T > T_k$ переважаючим є активаційний механізм провідності, а при $T < T_k$ – стрибковий.

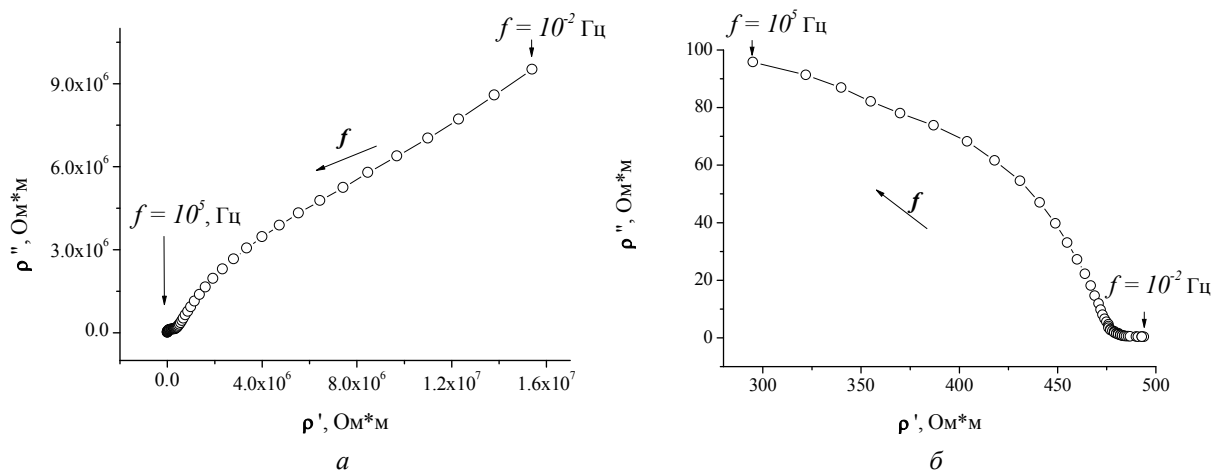


Рис. 5. Діаграми Найквіста для питомих значень комплексного імпедансу досліджуваних зразків при $y = 0,8$ для зразків: *a* – серія №1; *б* – серія №2.

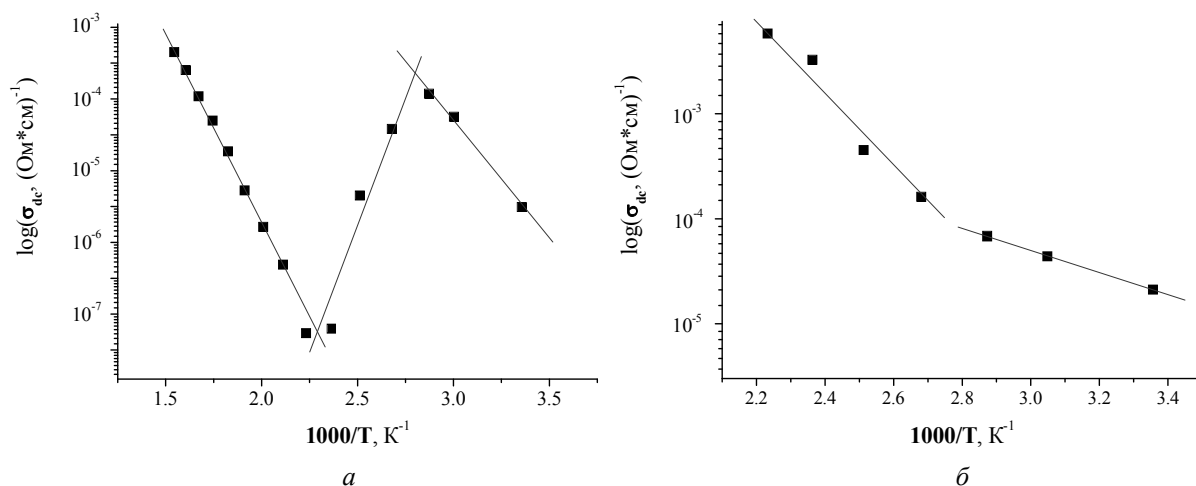


Рис. 6. Криві Ареніуса для систем зразків $\text{Li}_{0,5}\text{Fe}_{2,5-y}\text{Al}_y\text{O}_4$ при $y=0,6$ для зразків: *a* – **серія №1**; *б* – **серія №2**.

Таблиця 5

Залежність енергії активації провідності ΔE від вмісту алюмінію y (**серія №2**)

y	0,1	0,3	0,6	0,8	1,0
ΔE_1 , eV	0,14	0,33	0,30	0,33	0,43
ΔE_2 , eV	0,09	0,14	0,09	0,13	0,12

Зі збільшенням вмісту алюмінію в системах значення температури зміни механізму провідності зміщується в бік вищих температур за рахунок зростання ширини забороненої зони при збільшенні вмісту алюмінію.

Значення величин енергії активації провідності, розраховані з температурних залежностей провідності, наведено в табл. 5.

Для зразків **серії №1** на кривих Ареніуса спостерігається ділянка апроксимуючої кривої з додатним нахилом до осі температур (рис. 6*a*), подібної до металічної, що вказує на існування в температурному діапазоні (350-400 K) сегнетоелектричних властивостей, які підтвержені температурними залежностями дійсної частини діелектричної проникності (рис. 7) з яскраво вираженим піком при температурі переходу до сегнетоелектричного стану.

2.4. Для зразків **серії №1** (рис. 7) температурна ділянка існування сегнетоелектричного стану обмежується двома точками фазового переходу. Додатний нахил залежності кривих Ареніуса зразків **серії №1** ($y = 0,6; 0,8; 1,0$) у ділянці температур, що відповідають сегнетоелектричному стану, пояснюється залишковою поляризацією мікроділянок під дією зовнішнього поля. Оскільки в структурному відношенні зразки із вмістом Al ($y = 0,6; 0,8; 1,0$) мають ділянки розшарування, то в певній локальній ділянці відрізняються і температури фазового переходу.

2.5. Частотні залежності дійсної частини діелектричної проникності за кімнатної температури наведено на рис. 8.

Високі значення діелектричної сталої ($\epsilon' \cdot 10^4\text{-}10^8$) в усіх системах викликані, головним

чином, механізмом поляризації міжзеренних меж, що є домінуючим у гетерогенних структурах. У діапазоні частот $\omega \geq 10^4$ Гц $\epsilon'(\omega)$ не залежить від частоти, що є наслідком домінування дипольного вкладу в процеси поляризації.

Зразки Серії №2 характеризуються високим значенням діелектричної сталої при низьких частотах завдяки впливу дефектів, оксигенових вакансій та вищої кількості іонів Fe^{2+} у порівнянні з квазірівноваговим станом. У гартованій системі, внаслідок нерівновагових умов синтезу, мезоструктурні утворення, які здатні спонтанно поляризуватися, практично не формуються. Механізм поляризації зводиться до суперпозиції дипольно-релаксаційної, міграційної, а також міжзеренної поляризації, вклад яких виокремити неможливо.

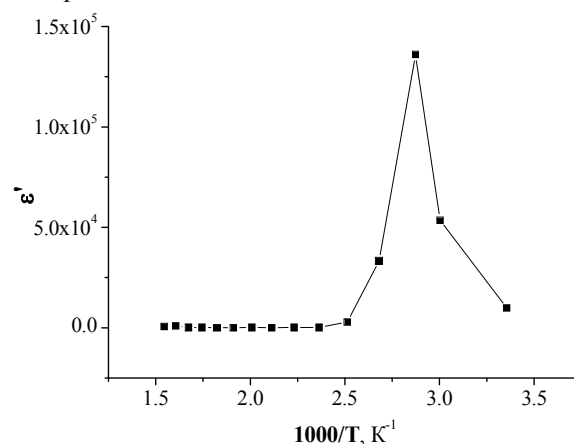


Рис. 7. Температурна залежність дійсної частини діелектричної проникності ϵ' для зразка $y=0,6$ **серії №1**.

Визначені з положення максимумів на кривих залежностей $\text{tg}\delta$ від частоти (рис. 9) часи релаксації приведені в табл. 6.

Так, зразки **серії №1** характеризуються двома значеннями часу релаксації поляризації, що зумовлено вкладом дипольно-релаксаційної (τ_1) та міграційної (τ_2) поляризації.

Великі значення часу релаксації (8 с) зразків **серії №2** свідчать на користь міграційного механізму поляризації.

Наявність мезоструктури визначає складну поведінку частотної залежності провідності зразків (**серія №1**, рис. 10, а), що зумовлено відмінностями в механізмах електропереносу в

різних частотних діапазонах та, можливо, більшим проявом літєвої йонної провідності у кристаліті. Так, наявність такої поведінки пояснюється існуванням кластерних зон з різною провідністю на сталому струмі: низькочастотний діапазон ($\omega \leq 10$ Гц) можна віднести до слабководної алюмінійзбагаченої шпінелі; високочастотний ($\omega \geq 10^2$ Гц) – до залізозбагаченого літєвого фероалюмінату з вищими провідними характеристиками, що добре узгоджується з результатами, отриманими з X-променевої та мессбауерівської аналізи. Водночас, зростання провідності з частотою в низькочастотній ділянці свідчить про літєву йонну провідність матеріалу.

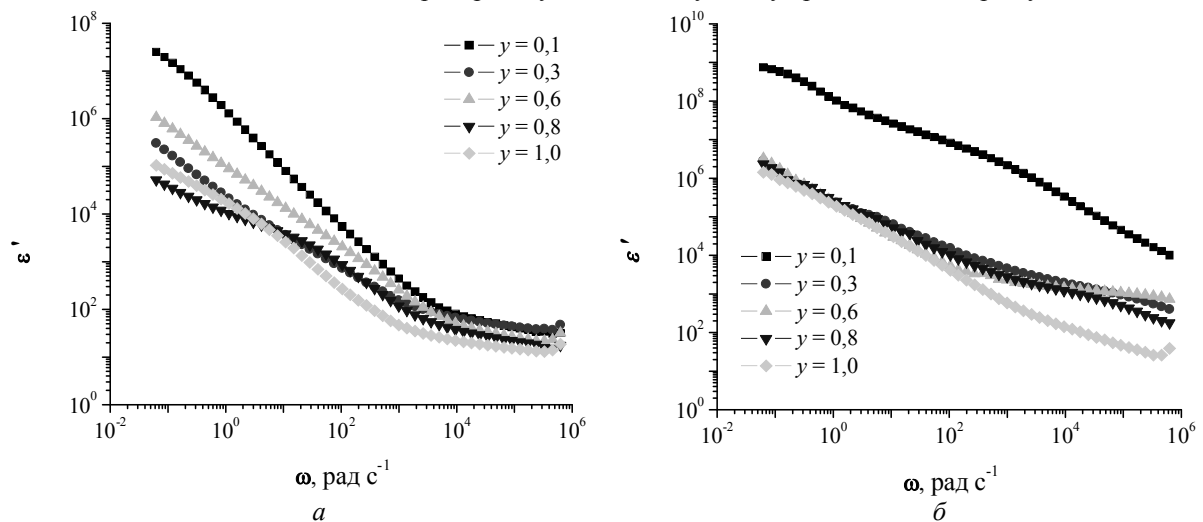


Рис. 8. Частотні залежності дійсної ϵ' частини діелектричної проникності для зразків: а – **серія №1**; б – **серія №2**.

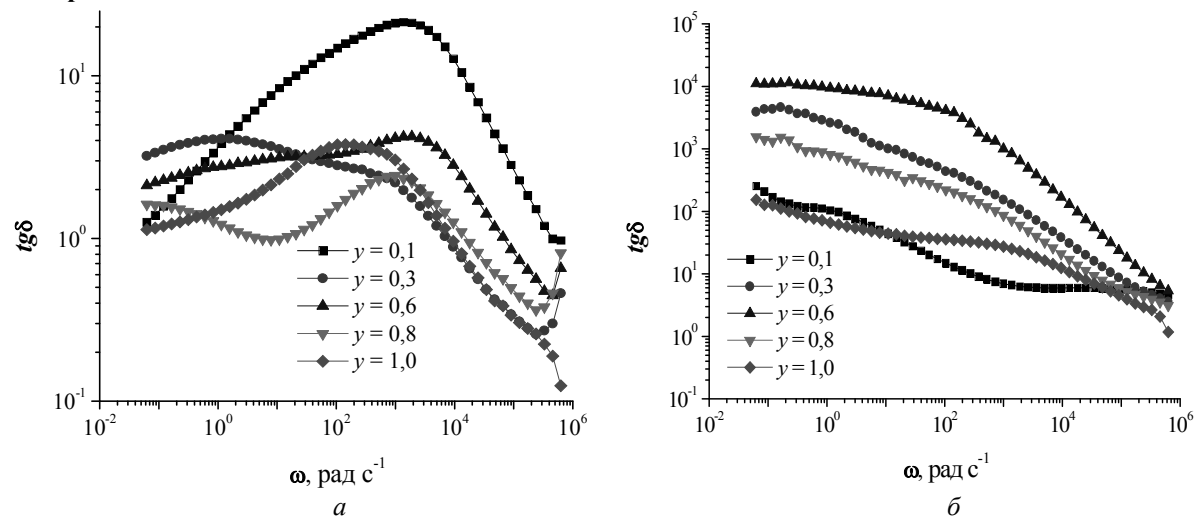


Рис. 9. Частотні залежності діелектричних втрат $\text{tg}\delta$ системи для зразків: а – **серія №1**; б – **серія №2**.

Таблиця 6

Час релаксації поляризації зразків досліджуваних систем

y	Серія №1		Серія №2
	τ_1, c	τ_2, c	τ_1, c
0,1	0,0007		1,667
0,3	0,0026	0,634	8,359
0,6	0,0010	0,066	4,385
0,8	0,0014	11,547	2,302
1,0	0,0096		1,210

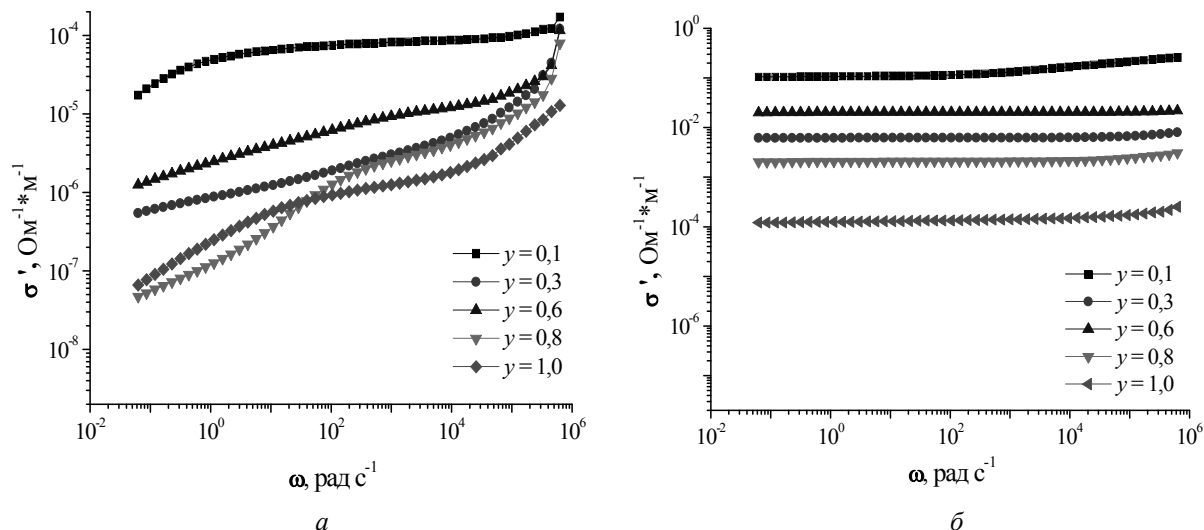


Рис. 10. Частотні залежності провідності σ' системи зразків: *a* – серія №1; *б* – серія №2.

Дещо інший характер частотної залежності провідності проявляється для системи зразків серії №2 (рис. 10, б), де статистичний характер розподілу катyonів Al^{3+} та Fe^{3+} за підкатками не дозволяє виділити вклад у загальну провідність окремих її складових. Частотна залежність провідності має той самий характер, що й для однофазного полікристалічного матеріалу. Величина значення $\sigma(\omega)$ на постійному струмі для різних зразків серії №2 залежить від кількості допійованого алюмінію в літій-ферумну шпінель.

2.6. Результати досліджень гальваностатичного розряду електрохімічної комірки з катодом на основі сполуки $Li_{0,5}Fe_{2,5-y}Al_yO_4$ ($y = 0,8$) наведено на рис. 11.

Розраховані питомі значення накопичуваного заряду та енергії становлять: для зразків серії №1 $C = 257$ А·год./кг та 563 Вт·год./кг; для зразків серії №2 $C = 283$ А·год./кг та 624 Вт·год./кг відповідно.

Напруга відкритого кола електрохімічної комірки становить $3,2$ В, робоча розрядна напруга коливається у допустимих для практичного

використання межах – $2,0-2,2$ В у широкому діапазоні навантаження літєм, що робить можливим створення 2-х вольтового елемента струму з катодом на основі досліджуваної речовини. Діаграми Найквіста від електрохімічної комірки, які відповідають стану системи за певних значень залишкового заряду катоду (точки позначені на розрядній кривій), наведені на рис. 12.

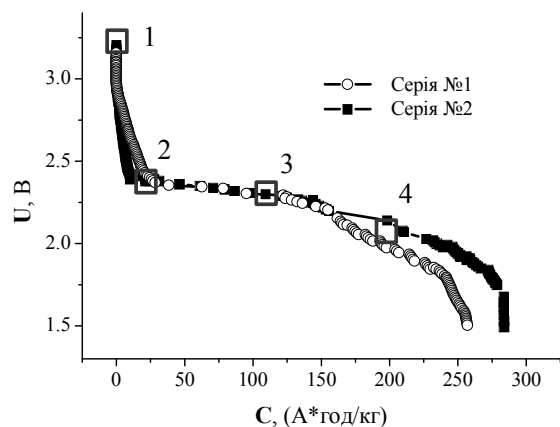


Рис. 11. Експериментальні розрядні криві електрохімічних комірок з катодами на основі синтезованих систем при $y = 0,8$.

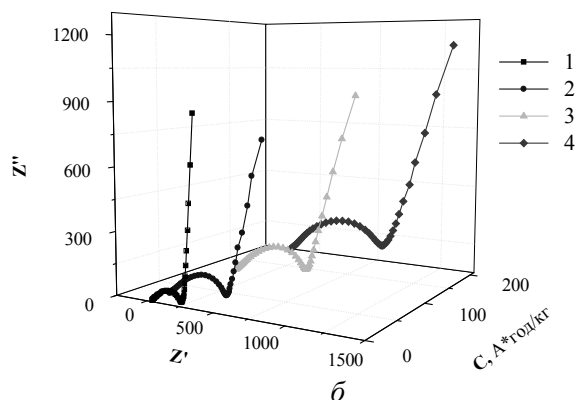
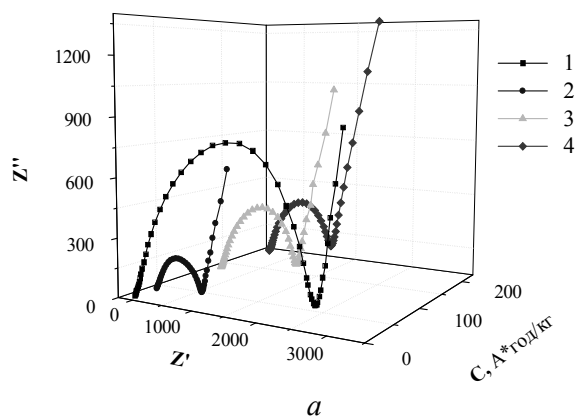


Рис. 12. Діаграми Найквіста від електрохімічної комірки при $y = 0,8$ для зразків: *a* – серія №1; *б* – серія №2.

Опір стадії перенесення заряду для зразків **серії №2** змінюється монотонно, що є прямим підтвердженням інтеркаляції літію без зміни структури матриці. Поведінка імпедансних спектрів комірки на основі зразків **серії №1** вказує на немонотонний характер зміни опору стадії перенесення заряду: на початкових стадіях накопичення літію опір різко зменшується, що свідчить про генерацію носіїв заряду на міжфазних і міжзеренних утвореннях (поляризаційна вітка різко піднімається). Далі система стабілізується і процес інтеркаляції набуває традиційного характеру. Найвірогіднішою причиною такої поведінки може бути структурне розпорядкування в октаедричній підґратці на початкових інтеркаляційних етапах. Таким чином, більш стабільною у практичному використанні можна вважати катодну систему на основі загартованих від температури синтезу речовин, у структурі яких спостерігається заморожений рівномірний розподіл фаз та внутріфазних утворень.

Висновки

1. Кераміки $\text{Li}_{0,5}\text{Fe}_{2,5-y}\text{Al}_y\text{O}_4$ ($0 \leq y \leq 1$) є багатофазними системами, співвідношення фаз яких залежить від складу та умов охолодження від температури твердофазного синтезу (1273 К). Основною у всіх зразках є шпінельна фаза, вміст якої змінюється в межах 78 – 100 % для повільно охолоджених та 74 – 94 % для загартованих зразків. У системах з ділянок метастабільних високотемпературних станів наявні непрореагований $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ та високодефектна шпінель $\sigma\text{-Al}_{2,667}\text{O}_4$, яка частково заміщена йонами феруму.

2. Шпінельна фаза зразків, синтезованих у квазірівновагових умовах, характеризується надвпорядкуванням йонів у октаедричній підґратці, за якого у кристалографічному напрямі $\langle 110 \rangle$ йони Fe^{3+} або Al^{3+} чергуються з йонами Li^+ у співвідношенні 3:1. Встановлено наявність у структурі шпінелі йонів феруму в низько-спіновому стані (Fe^{2+}), вміст яких змінюється із зростанням заміщення феруму алюмінієм у межах 0,9 – 4,5 % для систем, що перебувають в квазірівноваговому стані та 1,1 – 2,1 % для швидко охолоджених зразків. Полікристалічні зерна шпінелі мають розміри $\sim 80 - 150$ нм і є суперпозицією мезоутворень, що проявляються як просторово розділені ділянки, що збагачені або збіднені первнем заміщення.

3. Йонна Li^+ складова провідності є характерною для квазірівновагових систем. Коефіцієнт електростимульованої дифузії літію у зразках складає $0,5 \cdot 10^{-12}$ см/с. Блокування йонів провідності у загартованих зразках здійснюється у межах зерен та на межі внутрізеренних мезоскопічних утворень. До того ж, відсутність

надупорядкування в октапідґратці шпінелі є однією з причин зменшення кількості можливих транспортних каналів літію.

4. Провідність твердих розчинів літєвих феритів та літєвого алюмінату є термозалежною суперпозицією стрибкового та активаційного механізмів. Енергії активацій високотемпературного (345 – 400 К) та низькотемпературного (300 – 340 К) діапазонів складають значення $\sim 0,43$ еВ і $0,12$ еВ відповідно. Для зразків **серії №1** в околі температур $\sim 350 - 400$ К виявлено прояв сегнето-електричних властивостей, викликаних механізмами поляризації міжзеренних меж та між внутрізеренних утворень за рахунок електро-стимульованої міграції йонів Li^+ .

5. Кристалічна структура та мікроструктурні утворення твердих розчинів літєвих феритів та літєвих алюмінатів на межі метастабільних станів дозволяють отримати сприятливу для літєвої електрохімічної інтеркаляції систему з необхідними інтеркаляційними та кластерно-транспортними характеристиками. Це робить можливим побудову літєвого хемічного джерела струму з катодом на основі отриманої системи без залучення додаткових технологічних прийомів. Отримане джерело струму з робочою напругою ~ 2 В має властивість до накопичення питомого заряду ~ 300 А год./кг та питомої енергії ~ 625 Вт год./кг.

Наукова новизна отриманих результатів

1. Досліджено синтезовані кераміки $\text{Li}_{0,5}\text{Fe}_{2,5-y}\text{Al}_y\text{O}_4$ ($0 \leq y \leq 1$) на межі метастабільних станів існування систем, отриманих у різних термочасових режимах, причому при формуванні шихти використано замість карбонату літію більш активний гідроксид літію, що дозволило зменшити час ізотермічного спікання до 5 год. Виявлено, що спосіб синтезу на його завершальному етапі суттєво впливає як на особливості структурної будови, так і на частотну поведінку електрофізичних параметрів системи. Підтверджено збереження надупорядкування ($\text{Al}^{3+}, \text{Fe}^{3+}$) : $\text{Li}^+ = 3 : 1$ в октаедричній підґратці шпінельної фази у випадку квазірівновагових умов синтезу.

2. Показано, що у ділянці концентрацій твердих розчинів літєвого фериту та літєвого алюмінату $(1-y)\text{Li}_{0,5}\text{Fe}_{2,5}\text{O}_4 - y\text{Li}_{0,5}\text{Al}_{2,5}\text{O}_4$ на межі метастабільних станів $y = 0,6$, незалежно від способу охолодження, залишається непрореагованою частина оксиду феруму $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, а за концентрацій алюмінію $y > 0,8$ з'являється високодефектна шпінельна фаза $\sigma\text{-Al}_{2,667}\text{O}_4$, частково заміщена ферумом.

3. Вперше X-промінеоструктурним і мессбауерівським методами доведено існування мезоскопічної структури в шпінельній фазі

алюміній-заміщеного літєвого фериту, що проявляється в наявності в межах одного кластера просторово розділених ділянок існування фериту, збагаченого або збідненого ферумом; таким чином, підтверджено **стохастичний розподіл** первнів у октаедричній підґратці шпінелі.

4. Вперше досліджено електрофізичні властивості твердих розчинів на основі керамік $\text{Li}_2\text{O} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$ у широкому концентраційному, температурному та частотному діапазонах. Виявлено існування активаційного та стрибкового механізмів електронної провідності у досліджуваних системах. Показано наявність високих значень йонної складової провідності йонами Li^+ у системах, синтезованих за квазірівновагових умов, та блокування цієї провідності у загартованих зразках внаслідок утворення запірних поляризаційних шарів як на межах зерен, так і утворення додаткових меж розділу внаслідок розтріскування зерен у процесі швидкого охолодження. Обчислені коефіцієнти електростимульованої дифузії Li^+ у зразках складають величини $0,5 \cdot 10^{-12}$ см/с.

5. Показано, що у електрофізичному відношенні синтезовані системи є рядом твердих колоїдних розчинів, де в матриці утворень із межі зерен, фаз та мезоструктурних формувань з високою електронною провідністю існують ділянки з високими значеннями йонної провідності. Квазірівновагові умови синтезу забезпечують контакт таких ділянок, а отже, і електростимульовану дифузію Li^+ у всьому об'ємі зерна.

6. Вперше на основі аналізу температурних залежностей провідності доведено існування сегнетоелектричного ефекту у синтезованих зразках, встановлено температури Кюрі-Вейса

фазового переходу у сегнетоелектричний стан та температурні діапазони існування сегнетоелектричної фази.

7. Вперше показано можливість застосування складної кераміки $\text{Li}_2\text{O} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$ у ролі катоду літєвого елемента струму з робочою напругою 2,3 В, що працює в широкому діапазоні концентрації інтеркальованого Li^+ . При цьому доведено, що формування йонно- та електронно-транспортної системи можливе в запропонованому циклі керамічного синтезу матеріалу.

Практичне значення отриманих результатів

1. Запропоновано метод отримання в одному технологічному циклі катодного матеріалу для первинних літєвих джерел струму. Даний синтезований матеріал здатний до інтеркаляції літію в структуру «господаря», є стабільним в органічному розчині електроліту і може застосовуватися у ролі активної речовини в електрохімічних системах.

2. У процесі дослідження розроблено ряд експериментальних методик, які можна використовувати для діагностики електрохімічних властивостей катодних матеріалів на основі аналізу їх провідних та діелектричних властивостей.

3. Отримано лабораторні макети первинних літєвих хемічних джерел струму, які мають стабільну розрядну напругу протягом тривалого часу розряду ($t \approx 585$ год.) за щільності струму 20 мкА/см^2 і володіють питомими значеннями накопиченого заряду та енергії $C \approx 280 \text{ А} \cdot \text{год./кг}$ та $E \approx 620 \text{ Вт} \cdot \text{год./кг}$ відповідно.

Література

1. **Остафійчук Б.К.** Mg - заміщені $\text{Li}_{0,5}\text{Fe}_{2,5}\text{O}_4$ шпінелі. Електричні та електрохімічні дослідження / Б.К. Остафійчук, І.М. Гасюк, Л.С. Кайкан, Б.Я. Депутат, О.М. Морушко // Фізика і хімія твердого тіла. – 2006. – Т. 7, № 2. – С. 202-206.
2. **Остафійчук Б.К.** Провідні та діелектричні властивості Mg-заміщених літій-залізних шпінелей / Б.К. Остафійчук, І.М. Гасюк, Л.С. Кайкан, Б.Я. Депутат // Фізика і хімія твердого тіла. – 2007. – Т.8, №3. – С. 471-476.
3. **Пат. 27493 (Україна)**, МПК Н 01 М 4/00. Високопровідна катодна речовина літій-іонного електричного акумулятора / І.М. Гасюк, В.В. Угорчук, Б.Я. Депутат; Прикарпатський національний університет ім. В. Стефаника. Опубл. 12.11.07. – № u 200700034.
4. **Остафійчук Б.К.** Рентгеноструктурні дослідження літій-залізної шпінелі $\text{Li}_{0,5}\text{Fe}_{2,5}\text{O}_4$ допованої йонами алюмінію / Б.К. Остафійчук, І.М. Гасюк, Б.Я. Депутат, І.П. Яремій, Л.С. Кайкан, Т.В. Грабко / Фізика і хімія твердого тіла. – 2008. – Т.9, №1. – С. 24-29.
5. **Остафійчук Б.К.** Розвпорядкування структури твердих розчинів літій-залізної та літій-алюмінієвої шпінелі / Б.К. Остафійчук, І.М. Гасюк, В.В. Мокляк, Б.Я. Депутат, І.П. Яремій // Металлофізика и новейшие технологии. – 2010. – Т.32, №2. – С. 209-224.
6. **Гасюк І.М.** Структурне моделювання процесу розряду в літій-іонних джерелах живлення / І.М. Гасюк, В.В. Угорчук, Л.С. Кайкан, Б.Я. Депутат // Фізика і хімія твердого тіла. – 2010. – Т.11, №2. – С. 493-498.

7. **Угорчук В.В.** Особенности импедансных исследований катодных систем, полученных с использованием керамически синтезированных Li-Ti-Fe шпинелей / В.В. Угорчук, Б.Я. Депутат, Л.С. Кайкан // *Фундаментальные проблемы преобразования энергии в литиевых электрохимических системах: Материалы IX Международной конференции.* – Россия, Уфа: Реактив, 2006. – С. 104-106.
8. **Гасюк І.М.** Структурні особливості заміщення літій-залізної шпінелі алюмінієм / І.М. Гасюк, Б.Я. Депутат, І.П. Яремій // *Фізика і технологія тонких плівок та наносистем: XI Міжнародна конференція (МКФТТПН-XI).* – м. Івано-Франківськ, 2007. – Т. 2. – С. 172–173.
9. **Кайкан Л.С.** Влияние концентрации ионов магния и скорости охлаждения на проводимость Mg-замещенной литий железной шпинели / Л.С. Кайкан, В.В. Угорчук, Б.Я. Депутат // *New Electrical and Electronic Technologies and their Industrial Implementation (NEET-2007): 5th International Conference.* – Zakopane, Poland, 2007. – P. 48.
10. **Гасюк И.М.** Структура и мессбаэровские исследования литий-железной шпинели легированной алюминием / И.М. Гасюк, В.В. Мокляк, Б.Я. Депутат, И.П. Яремий // *Мёссбаэровская Спектроскопия и ее Применения: XI Международная конференция, Россия, Екатеринбург, 2009.* – С. 30.

Депутат Б.Я. – викладач кафедри фундаментальних дисциплін Івано-Франківського інституту менеджменту Тернопільського національного університету.

Рецензент

Сіренко Г.О. – доктор технічних наук, професор, завідувач кафедри неорганічної та фізичної хемії Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника.

УДК 540.143

О.М. Верста-Ядлош

Вплив метильного замісника в β -положенні хінолінового ядра на величини порядків зв'язків індолінових похідних четвертинних солей 1-Алкіл(Арил)-3,4-диметилхінолінію

*Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,
вул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, 76025, Україна*

Вивчена реакційна здатність четвертинних солей 3,4-диметилхінолінію активної 4-метильної групи в присутності 3-метильної групи, розраховано кванто-хімічну основу – електронні параметри цих сполук методом Хюккеля на основі програми НМО.

Ключові слова: піридин, хінолін, індолін, хіноціаніни, індохінокарбоціаніни, порядки зв'язків, ефективна довжина, ефективний заряд.

O.M. Versta-Yadlosh

Influence of Methyl Substitute in β -position of Quinoline Nucleus on the Values of Orders Bonds of Indoline Derivatives of Quaternary Salts of 1-Alk(Ar)-3,4-dimethylquinoline

*Vasyl Stefanyk' Precarpathian National University,
57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76025, Ukraine*

The reactivity of quaternary salts of 3,4-dimethylquinoline of active 4-methyl group in the presence of 3-methyl group has been studied, the quantum-chemical base – electronic parameters of these compounds have been calculated using the Hukel method on the base of NMO program.

Key words: pyridine, quinoline, indoline, quinocyanines, indoquinocarbocyanines, orders of bonds, effective length, effective charge.

Стаття поступила до редакції 25.01.2011; прийнята до друку 25.02.2011.

Вступ

У роботах [1-7] приведено синтез хіноліну та деяких його похідних. Раніше [5-7] було розроблено синтез четвертинних солей хінолінію методом Дебнера-Міллера та введено замісник у 3-малоактивне β -положення хінолінового ядра.

Метою даної роботи є виявлення активності 4-метильної групи, тобто γ -метильної групи, реакційна здатність якої доведена правилом Порай-Кошиця [3-5] та Хромова-Борисова [4-5]. У результаті експериментальних досліджень було синтезовано сполуки Сп. 31-40 при взаємодії четвертинних солей хінолінію 1-10 [1-2] з альдегідом Фішера – 1,3,3-триметил-2-формілін-доліном.

I. Експериментальна частина

Синтезовані триметиніндохінокарбоціаніни – триметинові барвники несиметричної будови виявились високоактивними протимікробними препаратами [6-8], вони були досліджені на протимікробну активність на таких штаммах мікроорганізмів як золотистий стафілокок, кишкова паличка, сenna паличка та інші, також виявлено високу протигрибкову активність цих препаратів. Варто було виявити вплив введеного метильного замісника на розподіл π -електронної густини в триметиновому угрупованні. На основі кванто-хімічних розрахунків [2-9] було встановлено порядки цих зв'язків, які приведені в табл. 1, та порядки зв'язків сполук-аналогів без

метильного замісника в β -положенні піридинового ядра – табл. 2. На рис. 1 зображені сполуки Сп. 33-42, що охарактеризовані в табл. 1, а на рис. 2 – сполуки-аналоги барвників Сп. 33-42, що охарактеризовані в табл. 2.

II. Результати та обговорення

Проведена аналіза результатів кванто-хемічних розрахунків показує, що для сполук Сп. 30-41 порядок зв'язку ρ_1 , прилеглого до піридинового ядра, має такі значення: в основному стані – 0,4810-0,5175; а в збудженому стані – 0,5446-0,6007. Як видно, у збудженому стані порядок зв'язку зростає від 0,06 – 0,08, проте найважливіше порівняння цього порядку зв'язку із порядком зв'язку аналогів без 3-метильного замісника. У цих сполуках ρ_1 має дещо вищі значення: в основному стані – 0,5378-0,5582, а в збудженому стані – 0,5327-0,5828. Тут різниця у величині порядку зв'язку в основному і

збудженому стані становить лише 0,005-0,03 і в збудженому стані величини порядків зв'язків не вищі, а навпаки нижчі, як в основному, приблизно на 0,005-0,03.

Отже, введення метильного замісника в сусіднє орто-положення до триметинового угруповання приводить до зниження порядку першого зв'язку ρ_1 триметинової групи, що зв'язує хінолінове та індолінове ядро [9-12]. Очевидно, що позитивний індукційний ефект 3-метильної групи не проявляється через переважання стеричного ефекту 3-метильного замісника, який перебиває можливість проходження позитивного індукційного ефекту на систему спряження і навіть зменшує величину порядку зв'язку ρ_1 на 0,05 в основному стані, і на 0,02 – у збудженому стані. Це досить дивний стеричний ефект для такої невеликої за розмірами групи як метильна, який не лише перевищує позитивний індукційний ефект 3-метильного замісника, але й знижує порядок сусіднього з ним триметинового зв'язку.

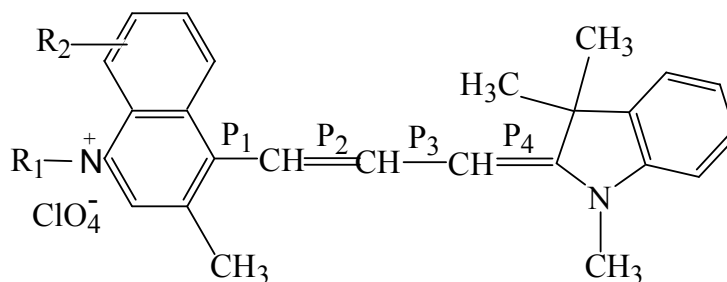


Рис. 1. Триметинове угруповання сполук Сп. 33-42.

Таблиця 1

Порядки π -зв'язків у триметиновому угрупованні сполук Сп. 33-42

№	R ¹	R ²	Кванто-хемічний стан	P ₁	P ₂	P ₃	P ₄	ΔP
33	CH ₃	H	0	0,4810	0,7295	0,5629	0,6535	0,16
			3	0,5919	0,5672	0,6888	0,5140	0,08
34	CH ₃	6-OH	0	0,4879	0,7244	0,5693	0,6484	0,13
			3	0,5977	0,5963	0,6660	0,5504	0,05
35	C ₂ H ₅	H	0	0,4814	0,7307	0,5596	0,6563	0,14
			3	0,5885	0,5682	0,6891	0,5112	0,06
36	CH ₂ C ₆ H ₅	H	0	0,4814	0,7307	0,5596	0,6563	0,14
			3	0,5885	0,5682	0,6894	0,5112	0,09
37	CH ₂ C ₆ H ₅	6-CH ₃	0	0,5175	0,6012	0,6875	0,5430	0,07
			3	0,5642	0,6513	0,6390	0,5802	0,05
38	CH ₂ C ₆ H ₅	6-OCH ₃	0	0,4906	0,7230	0,5692	0,6485	0,12
			3	0,5794	0,6354	0,6452	0,5757	0,04
39	C ₆ H ₅	H	0	0,4874	0,7263	0,5640	0,6530	0,13
			3	0,6007	0,5692	0,6855	0,5227	0,08
40	C ₁₀ H ₇	H	0	0,4909	0,7234	0,5671	0,6506	0,13
			3	0,5994	0,6015	0,6625	0,5571	0,05
41	C ₆ H ₅	бензо-[f]	0	0,4989	0,7171	0,5738	0,6973	0,13
			3	0,5446	0,6357	0,6318	0,5920	0,05
42	1-o-C ₆ H ₄ -S-8		0	0,5007	0,7144	0,5796	0,6402	0,11
			3	0,5824	0,6329	0,6444	0,5764	0,04

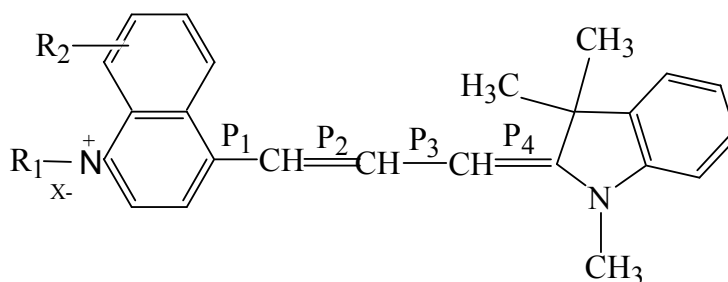


Рис. 2. Триметиновий ланцюг сполук-аналогів барвників Сп. 33-42.

Таблиця 2

Порядки π -зв'язків у триметиновому ланцюзі сполук-аналогів барвників Сп. 33-42

R ¹	R ²	Кванто-хемічний стан	P ₁	P ₂	P ₃	P ₄	ΔP
CH ₃	6-OH	0 3	0,5378 0,5492	0,7073 0,6153	0,5773 0,6043	0,7185 0,6259	0,1120 0,0422
CH ₂ C ₆ H ₅	6-CH ₃	0 3	0,5532 0,5381	0,6951 0,6265	0,5871 0,5977	0,7096 0,6273	0,0962 0,0491
CH ₂ C ₆ H ₅	6-OCH ₃	0 3	0,5542 0,5407	0,6944 0,6263	0,5876 0,5978	0,7081 0,6291	0,0953 0,0490
C ₆ H ₅	H	0 3	0,5582 0,5367	0,6909 0,6317	0,5902 0,5966	0,7060 0,6303	0,0907 0,0532
C ₆ H ₅	бензо-[f]-	0 3	0,5426 0,5327	0,7026 0,6322	0,5811 0,6008	0,7147 0,6272	0,1063 0,0542
1-o-C ₆ H ₅ -S-8		0 3	0,5475 0,5828	0,7001 0,6298	0,5818 0,5929	0,7143 0,6750	0,1031 0,0523

Що ж до порядку зв'язку p_2 тут, як і сподівалось, порядок зв'язку сполук з 3-метильним замісником вищий, як їх аналогів: в основному стані – на 0,02-0,03, а в збудженому стані – на 0,02. Проте для деяких сполук в збудженому стані спостерігаються нижчі значення порядків зв'язків на 0,04 для сполук з 3-метильним замісником, як для їх аналогів. Це явище спостерігається для речовин, які мають алкільний чи арильний замісник біля азоту і не містять замісника в іншому положенні хінолінового ядра. Проте порядок зв'язку p_2 для сполук з 3-метильним замісником на 0,02-0,03 вищий, порівняно з аналогами, і на 0,22-0,37 вищий, порівняно з p_1 . Для сполук-аналогів різниця між порядками зв'язків p_1 і p_2 значно нижча і становить 0,07-0,016 і це є проявом відсутності впливу орто-метильного замісника в аналогах.

Коли розглянути порядок зв'язку p_3 , синтезованих нами сполук, то цей зв'язок на 0,08-0,09 вищий, як p_1 і на 0,08-0,16 нижчий, як p_2 . Розгляд цього ж зв'язку (p_3) сполук-аналогів показує, що він на 0,03-0,04 вищий, як p_1 і на 0,1-0,12 нижчий, як p_2 .

Введення метильного замісника в орто положення до поліметинового спряження приводить до меншого вирівнювання порядків зв'язків і до загального підвищення порядку зв'язку в триметиновому ланцюгу. Розглянувши

зв'язок p_4 , що знаходиться поряд з індоленіновим ядром, треба відмітити, що для сполук Сп. 31-42 він значно вищий в основному стані, як у збудженому, а саме – на 0,1-0,14; у сполук-аналогів ця різниця дещо нижча і становить 0,07-0,08, проте тут спостерігаються вищі значення порядків зв'язків p_4 , як синтезованих нами сполук Сп. 33-42 з 3-метильним замісником на 0,05-0,07 як в основному, так і в збудженому стані. Значить введений метильний замісник вносить електронну густину перш за все в подвійні зв'язки триметинового ланцюга [1, 12].

Явище вирівнювання порядків зв'язків 3-метилзаміщених індоотриметинхінолінієвих солей в основному стані має значення 0,07-0,16, а в збудженому стані 0,04-0,09. Що ж до аналогів без метильної групи в піридиновому ядрі – тут вирівнювання порядків зв'язків в основному стані 0,09-0,11, а в збудженому 0,04-0,05. Таким чином, можна стверджувати, що введення метильного замісника в малоактивне 3-положення хінолінового ядра приводить до підвищення явища вирівнювання порядків зв'язків в основному стані молекул на 0,05 і на 0,04 – в збудженому стані молекул.

У роботі [1] вказується, що для несиметричних поліметинів (індохінокарбоціанів) спостерігається гіпсохромний зсув, порівняно з їх аналогами без 3-метильного замісника (-3- 21 нм), що не узгоджується з правилом Ферстера-Дьюара-

Нотта. Значить, поворот частини молекули відносно зв'язку близького до одинарного приводить до гіпсохромного зсуву і стеричний ефект тут переважає над електронним ефектом. Проте у випадку сполук з об'ємними замісниками ми маємо батохромний зсув. Це сполуки з бензо-*f*- і фентіозамісниками.

Для виявлення впливу електроннодонорної метильної групи отримані сполуки [5], порівняно з їх аналогами без метильного замісника, які були розраховані аналогічним методом. Порівняння проведено для сполук як в основному, так і в збудженому стані.

При порівнянні спектральних характеристик симетричних триметинів спостерігається батохромний зсув (100-130 нм), порівняно з несиметричними індохінокарбоціановими барвниками.

Приведені результати спектральної аналізи синтезованих поліметинів та їх аналогів

симетричної та несиметричної будови показують, що у випадку симетричних триметинів введення 3-триметильного замісника приводить до батохромного зсуву (6-48 нм), а це узгоджується з правилом Ферстера-Дьюара-Нотта.

Висновки

1. Явище вирівнювання порядків зв'язків у поліметиновому ланцюзі симетричних триметинів веде до повороту частини молекули за зв'язками, близькими до подвійного і, як наслідок, до батохромного зсуву.

2. Найбільш явище вирівнювання порядку зв'язків виявляється у сполучі Сп. 31 з найдовшою системою спряження (табл. 1), при цьому для сполук-аналогів значення порядків зв'язків нижчі (табл. 1, 2). Цей факт доводить позитивний індукційний ефект 3-CH₃ групи у триметинах.

Література

1. **Верста О., Гуцуляк Б., Ганущак М.** Електронна будова та спектральні параметри молекул похідних хіноліну з поліметиновим ланцюгом // Вісник Львівського університету. Серія "хімічних наук", вип. 41. – Львів, 2002. – С. 145-151.
2. **Верста О.М., Гуцуляк Б.М., Мельник М.В., Новицький З.Л.** Влияние заместителей в пиридиновом кольце на максимумы поглощения хиноцианиновых красителей. – В кн.: Тезисы 5-Всесоюзного симпозиума "Физика и химия полиметиновых красителей" – Москва, 1989. – С. 83-84.
3. **Lunch B.N., Huckel M.O.** Calculations Correlating Amino Proton Shifts Basis Strengths and Hammett Substituent Anilines / Tetrahedron Letters. 1969, – N 17, – p. 1350-1360.
4. **Стрейтвизер Э.** Теория молекулярных орбит для химиков-органиков. – Москва: Мир, 1965. – С. 435-440.
5. **Качковский А.Д.** Строение и цвет полиметиновых красителей. – Київ: Наукова думка, 1989.
6. **Гуцуляк Б.М., Новицький З.Л., Мельник М.В., Верста О.М., Петровский Р.С., Чучина В.М.** Полиметиновые красители из 3-замещенных солей хинолиния. – В кн.: 4-Всесоюзный симпозиум "Физика и химия полиметиновых красителей" – Москва, 1985. – С. 44-45.
7. **Корнилов М.Ю., Гуцуляк Б.М., Туров О.В., Верста О.М.** Взаимодействие ароматических аминов с формальдегидом и метилэтилкетеном в присутствии хлорной кислоты // Журнал органической химии. – 1982. – Т.17. – №6. – С. 1295-1303.
8. **Верста О.М., Гуцуляк Б.М., Дзюбак С.Т. та ін.** // Протимікробна активність перхлоратів триметинхіноціанінів симетричної і несиметричної будови // Фармацевтичний журнал. – Київ, 2001. – № 3. – С. 64-67.
9. **Верста О.М., Луцишин Н.І.** Синтез пара-диметиламінофеніл заміснених похідних ксантену і акридину і термохромних спіропіранів // Вісник Прикарпатського університету. Серія «Хімія». Випуск II. – Івано-Франківськ: Плай, 1999. – С. 145-154.
10. **Верста О.М.** Квантовохімічні параметри метиленових основ четвертинних солей 4-метилхінолінію // Вісник Прикарпатського університету. Серія "Хімія", Випуск I. – Івано-Франківськ: Плай, 2001. – С. 44-47.
11. **Верста О.М.** Синтез стирилових барвників на основі п-ДМАБА і четвертинних солей хінолінію // Вісник Прикарпатського університету. Серія «Хімія». Випуск I. – Івано-Франківськ: Плай, 2001. – С. 14-18.
12. **Гуцуляк Б.М., Дзюбак С.Т., Верста О.М., Кинина Е.С.** Противомикробная активность перхлоратов триметинхиноцианинов симметричного и несимметричного строения // Деп. Хим.-фарм. Журнал. – Москва, 1988. – №4794.

Верста-Ядлош О.М. – кандидат хімічних наук, доцент кафедри неорганічної та фізичної хемії.

Рецензент

Лучкевич Є.Р. – кандидат хімічних наук, доцент кафедри неорганічної та фізичної хемії Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника.

УДК 661.311.1

М.І. Артус¹, І.Ю. Костів¹²

Дослідження реакцій конверсії хлоридних калійних і калійно-магнієвих мінералів із натрій сульфатом

¹*Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,
вул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, 76025, Україна*
²*Державний науково-дослідний інститут галургії, м. Калуш*

Робота присвячена вивченню термодинамічної ймовірності перебігу реакцій конверсії мінералів полімінеральної калійної сировини з натрій сульфатом. Розрахована зміна ентальпії реакцій конверсії кайніту в шеніт з натрій сульфатом і калій хлоридом та лангбейніту з натрій сульфатом та калій хлоридом.

Ключові слова: полімінеральна калійна руда, кайніт, лангбейніт, шеніт, калій хлорид, магній хлорид, натрію сульфат, конверсія.

M.I. Artus¹, I.Yu. Kostiv¹²

Research Reactions Conversion of Chloride, Potassium and Potassium-Magnesium Minerals from Sodium Sulphate

¹*Vasyl Stefanyk' Precarpathian National University,
57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76025, Ukraine*
²*The State Scientific Research Institute of Gallurgy, Kalush*

The work is devoted to the study of thermodynamics probability run of reactions conversion minerals of poliminerals potassium materials from sodium sulphate. Calculate the change enthalpy of reactions conversion kainite in a shenite from sodium sulphate and potassium chloride and langbeynite from sodium sulphate and potassium chloride in a shenite.

Key words: poliminerals potassium ore, kainite, langbeynite, shenite, potassium chloride, magnesium chloride, sodium sulphate, conversion.

Стаття постуила до редакції 25.01.2011; прийнята до друку 25.02.2011.

Вступ

Перероблення полімінеральних калійних солей на безхлоридний шеніт ($K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 6H_2O$) і калімагнезію супроводжується реакціями конверсії і утворенням магній хлориду, який у вигляді надлишкового шенітового розчину з метою зменшення втрат цінних компонентів, направляють на багатостадійне випаровування [1]. Це спричиняє значні додаткові капітальні та енергетичні витрати і зниження економічної ефективності виробництва. Уникнути утворення магній хлориду можна шляхом контактування вихідної сировини, що містить хлоридні калійні

(сильвін KCl) і калійно-магнієві (каїніт $KCl \cdot MgSO_4 \cdot 3H_2O$, карналіт $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$) мінерали, з натрій сульфатом або його мінералами (мірабіліт $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$, тенардит Na_2SO_4 , вантгоффіт $3Na_2SO_4 \cdot MgSO_4$). У результаті перебігу реакцій конверсії утворюються сульфатні калійні і калійно-магнієві солі і натрій хлорид.

Підставу для очікування такого напрямку перебігу реакції дає той факт, що в покладах полімінеральних калійних руд хлорид калію і мінерали, які його містять, одночасно з мінералами натрій сульфату не виявлені [2]. Крім того, у довідниковій літературі [3-5] поля кристалізації цих мінералів на діаграмах

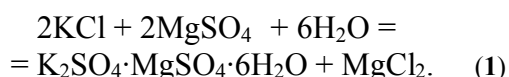
розчинності не мають спільної границі і спільних фігуративних точок, а в твердих фазах немає одночасної їх присутності.

Підготовлену таким чином вихідну сировину направляють на змішування з нагрітим зворотнім шенітовим розчином, шеніт розчиняється, розчин відділяють від нерозчинних мінералів і глинистих домішок і охолоджують для кристалізації продукційного шеніту. Останній фільтрують і висушують з одержанням калімагнезії, а розчин, у якому концентрація магній хлориду залишається постійно, повертається на розчинення вихідної конвертованої із натрій сульфатом сировини. У результаті цього відпадає необхідність випаровування шенітового розчину і значно спрощується технологія перероблення полімінеральної сировини.

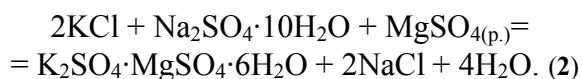
Метою цієї роботи було вивчення термодинамічної ймовірності перебігу реакцій конверсії мінералів полімінеральної калійної сировини з натрій сульфатом.

I. Теоретична частина

Сильвін у середовищі насиченого розчину конвертує в шеніт за реакцією:

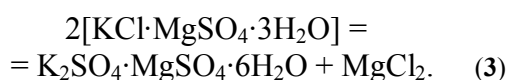


У присутності натрій сульфату реакція конверсії протікає без утворення магній хлориду:

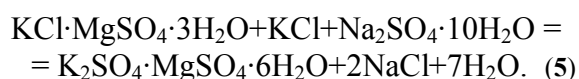
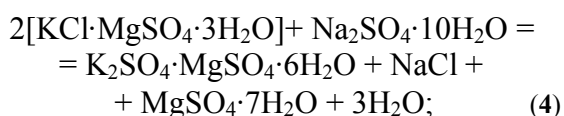


За надлишку натрій сульфату і нормальної температури може утворюватись астраханіт $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, а в нагрітому розчині, вище 343 К – вантгоффіт $3\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4$.

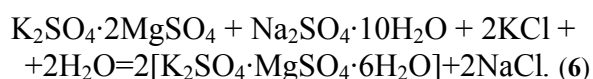
Каїніт у середовищі шенітового розчину конвертує в шеніт за рівнянням реакції:



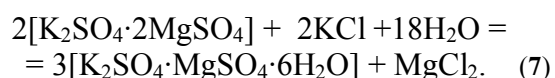
У присутності натрій сульфату конверсія каїніту з утворенням шеніту протікає без утворення магній хлориду:



Гідратація важкорозчинного лангбейніту в присутності калій хлориду і натрій сульфату протікає за рівнянням реакції:



Із наведеного рівняння реакції видно, що кристалізаційна вода натрій сульфату бере участь у конверсії лангбейніту в шеніт. Без натрій сульфату гідратація лангбейніту в присутності калій хлориду протікає за рівнянням реакції:



Для визначення термодинамічної ймовірності перебігу реакцій конверсії хлоридних мінералів із натрій сульфатом у шеніт важливо встановити зміну їх ентальпії.

За ентальпіями утворення мінералів розрахований тепловий ефект реакції згідно закону Гесса [6]:

$$\Delta H_{p-цїї} = \sum \Delta H_{пр.р-цїї} - \sum \Delta H_{вих.р-н}, \quad (8)$$

де $\sum \Delta H_{пр.р-цїї}$ – сума ентальпій утворення продуктів реакції;

$\sum \Delta H_{вих.р-н}$ – сума ентальпій утворення вихідних речовин.

До чисто хемічних реакцій можна віднести і процес розпаду йонних кристалів на йони газу:

$$\Delta H_k = K^+_{(r)} + A^-_{(r)} + (-\Delta H^0_{298}), \quad (9)$$

де ΔH_k – ентальпія утворення йонного кристалу;

ΔH^0_{298} – тепловий ефект реакції.

Тепловий ефект таких процесів називається енергією кристалічної ґратки, яка дорівнює теплоті розчинення цієї речовини з протилежним знаком « $-\Delta H_p$ »:

$$\Delta H_k = K^+_{(r)} + A^-_{(r)} + \Delta H_p, \quad (10)$$

де ΔH_p – теплота розчинення.

II. Результати та обговорення

Розраховуємо зміну ентальпії для реакції (4) і (5) конверсії каїніту (Ka) з натрій сульфатом та калій хлоридом у шеніт (She).

Ентальпії утворення мінералів, які беруть участь у реакції (5):

$$\Delta H_{kShe} = 2K^+_{(r)} + SO_4^{2-}_{(r)} + Mg^{2+}_{(r)} + SO_4^{2-}_{(r)} + 6H^+_{(r)} + 6OH^-_{(r)} + \Delta H_{pShe}; \quad (11)$$

$$\Delta H_{kKa} = K^+_{(r)} + Cl^-_{(r)} + Mg^{2+}_{(r)} + SO_4^{2-}_{(r)} + 3H^+_{(r)} + 3OH^-_{(r)} + \Delta H_{pKa}; \quad (12)$$

$$\Delta H_{kMir} = 2Na^+_{(r)} + SO_4^{2-}_{(r)} + 10H^+_{(r)} + 10OH^-_{(r)} + \Delta H_{pMir}; \quad (13)$$

$$\Delta H_{kEp} = Mg^{2+}_{(r)} + SO_4^{2-}_{(r)} + 7H^+_{(r)} + 7OH^-_{(r)} + \Delta H_{pEp}; \quad (14)$$

$$\Delta H_{kLa} = 2K^+ + SO_4^{2-} + 2Mg^{2+} + 2SO_4^{2-} + \Delta H_{pLa}; \quad (15)$$

$$\Delta H_{kNaCl} = Na^+_{(r)} + Cl^-_{(r)} - \Delta H^0_{298NaCl}; \quad (16)$$

$$\Delta H_{kKCl} = K^+_{(r)} + Cl^-_{(r)} - \Delta H^0_{298KCl}; \quad (17)$$

Теплоти розчинення мінералів [6] будуть дорівнювати:

$$\begin{aligned}\Delta H_{p\text{Ep}} &= -15,71 \text{ кДж/моль [5];} \\ \Delta H_{p\text{She}} &= -42,61 \text{ кДж/моль [6];} \\ \Delta H_{p\text{Ka}} &= 6,21 \text{ кДж/моль [6];} \\ \Delta H_{p\text{Mir}} &= 78,5 \text{ кДж/моль [5];} \\ \Delta H_{p\text{La}} &= 86,88 \text{ кДж/моль [6];} \\ \Delta H_{298\text{NaCl}}^0 &= 5,13 \text{ кДж/моль [7];} \\ \Delta H_{298\text{KCl}}^0 &= 18,67 \text{ кДж/моль [7];} \\ \Delta H_{298\text{MgCl}_2}^0 &= -12,31 \text{ кДж/моль [5].}\end{aligned}$$

Зміна ентальпії реакції (5) дорівнює:

$$\begin{aligned}\Delta H_{p\text{-yii}} &= [(2\text{K}^+_{(r)} + \text{SO}_4^{2-}_{(r)} + \text{Mg}^{2+}_{(r)} + \text{SO}_4^{2-}_{(r)} + \\ &+ 6\text{H}^+_{(r)} + 6\text{OH}^-_{(r)} + \Delta H_{p\text{She}}) + 2(\text{Na}^+_{(r)} + \\ &+ \text{Cl}^-_{(r)} - \Delta H_{298\text{NaCl}}^0) + 7(\text{H}^+_{(r)} + \text{OH}^-_{(r)})] - \\ &- [(K^+_{(r)} + \text{Cl}^-_{(r)} + \text{Mg}^{2+}_{(r)} + \text{SO}_4^{2-}_{(r)} + 3\text{H}^+_{(r)} + \\ &+ 3\text{OH}^-_{(r)} + \Delta H_{p\text{Ka}}) + (K^+_{(r)} + \text{Cl}^-_{(r)} + \Delta H_{298\text{KCl}}^0) + \\ &+ (2\text{Na}^+_{(r)} + \text{SO}_4^{2-}_{(r)} + 10\text{H}^+_{(r)} + 10\text{OH}^-_{(r)} + \Delta H_{p\text{Mir}})].\end{aligned}$$

Після скорочення однакових доданків одержуємо:

$$\begin{aligned}\Delta H_{p\text{-yii}} &= \Delta H_{p\text{She}} + 2\Delta H_{298\text{NaCl}}^0 - (\Delta H_{p\text{Ka}} + \\ &+ \Delta H_{298\text{KCl}}^0 + \Delta H_{p\text{Mir}}) = -42,61 + 2 \times 5,13 - \\ &- (6,21 + 18,67 + 78,5) = -135,73 \text{ кДж/моль.}\end{aligned}$$

При взаємодії каїніту з натрій сульфатом з утворенням шеніту зміну ентальпії реакції (4) на одну молекулу каїніту розраховують аналогічно:

$$\begin{aligned}\Delta H_{p\text{-yii}} &= [(2\text{K}^+_{(r)} + \text{SO}_4^{2-}_{(r)} + \text{Mg}^{2+}_{(r)} + \text{SO}_4^{2-}_{(r)} + \\ &+ 6\text{H}^+_{(r)} + 6\text{OH}^-_{(r)} + \Delta H_{p\text{She}}) + (\text{Na}^+_{(r)} + \text{Cl}^-_{(r)} + \\ &+ \Delta H_{298\text{NaCl}}^0) + (\text{Mg}^{2+}_{(r)} + \text{SO}_4^{2-}_{(r)} + 7\text{H}^+_{(r)} + \\ &+ 7\text{OH}^-_{(r)} + \Delta H_{p\text{Ep}}) + 3(\text{H}^+_{(r)} + \text{OH}^-_{(r)})] - \\ &- [2(\text{K}^+_{(r)} + \text{Cl}^-_{(r)} + \text{Mg}^{2+}_{(r)} + \text{SO}_4^{2-}_{(r)} + 3\text{H}^+_{(r)} + \\ &+ 3\text{OH}^-_{(r)} + \Delta H_{p\text{Ka}}) + (2\text{Na}^+_{(r)} + \text{SO}_4^{2-}_{(r)} + \\ &+ 10\text{H}^+_{(r)} + 10\text{OH}^-_{(r)} + \Delta H_{p\text{Mir}})].\end{aligned}$$

Після скорочення подібних доданків одержуємо:

$$\begin{aligned}\Delta H_{p\text{-yii}} &= \Delta H_{p\text{She}} + \Delta H_{298\text{NaCl}}^0 + \Delta H_{p\text{Ep}} - \\ &- (2\Delta H_{p\text{Ka}} + \Delta H_{p\text{Mir}}) = -42,61 + 5,13 - 15,71 - \\ &- (2 \times 6,21 + 78,5) = -144,11 \text{ кДж/моль.}\end{aligned}$$

На одну молекулу каїніту ентальпія реакції дорівнює $-72,055$ кДж/моль.

Результати розрахунку показують, що теплота розчинення – величина від’ємна, це вказує на екзотермічність процесу конверсії та термодинамічну ймовірність самовільного її протікання.

Для реакції (6) зміна ентальпії дорівнює:

$$\begin{aligned}\Delta H_{p\text{-yii}} &= [2(2\text{K}^+_{(r)} + \text{SO}_4^{2-}_{(r)} + \text{Mg}^{2+}_{(r)} + \\ &+ \text{SO}_4^{2-}_{(r)} + 6\text{H}^+_{(r)} + 6\text{OH}^-_{(r)} + \Delta H_{p\text{She}}) + \\ &+ 2(\text{Na}^+_{(r)} + \text{Cl}^-_{(r)} + \Delta H_{298\text{NaCl}}^0)] - [(2\text{K}^+_{(r)} + \\ &+ \text{SO}_4^{2-}_{(r)} + 2\text{Mg}^{2+}_{(r)} + 2\text{SO}_4^{2-}_{(r)} + \Delta H_{p\text{La}}) + \\ &+ (2\text{Na}^+_{(r)} + \text{SO}_4^{2-}_{(r)} + 10\text{H}^+_{(r)} + 10\text{OH}^-_{(r)} + \\ &+ \Delta H_{p\text{Mir}}) + 2(\text{K}^+_{(r)} + \text{Cl}^-_{(r)} + \Delta H_{298\text{KCl}}^0) + \\ &+ 2(\text{H}^+_{(r)} + \text{OH}^-_{(r)})].\end{aligned}$$

Після скорочення подібних доданків одержуємо:

$$\begin{aligned}\Delta H_{p\text{-yii}} &= 2\Delta H_{p\text{She}} + 2\Delta H_{298\text{NaCl}}^0 - (\Delta H_{p\text{La}} + \\ &+ \Delta H_{p\text{Mir}} + 2\Delta H_{298\text{KCl}}^0) = -2 \times 42,61 + 2 \times 5,13 - \\ &- (86,88 + 78,5 + 18,67) = -259,01 \text{ кДж/моль.}\end{aligned}$$

Зміна ентальпії реакції (7) дорівнює:

$$\begin{aligned}\Delta H_{p\text{-yii}} &= [3(2\text{K}^+_{(r)} + \text{SO}_4^{2-}_{(r)} + \text{Mg}^{2+}_{(r)} + \text{SO}_4^{2-}_{(r)} + \\ &+ 6\text{H}^+_{(r)} + 6\text{OH}^-_{(r)} + \Delta H_{p\text{She}}) + (\text{Mg}^{2+}_{(r)} + 2\text{Cl}^-_{(r)} + \\ &+ \Delta H_{298\text{MgCl}_2}^0)] - [2(2\text{K}^+_{(r)} + \text{SO}_4^{2-}_{(r)} + 2\text{Mg}^{2+}_{(r)} + \\ &+ 2\text{SO}_4^{2-}_{(r)} + \Delta H_{p\text{La}}) + 2(\text{K}^+_{(r)} + \text{Cl}^-_{(r)} + \\ &+ \Delta H_{298\text{KCl}}^0) + 18(\text{H}^+_{(r)} + \text{OH}^-_{(r)})].\end{aligned}$$

Після скорочення подібних доданків одержуємо:

$$\begin{aligned}\Delta H_{p\text{-yii}} &= 3\Delta H_{p\text{She}} + \Delta H_{298\text{MgCl}_2}^0 - (2\Delta H_{p\text{La}} + \\ &+ 2\Delta H_{298\text{KCl}}^0) = -3 \times 42,61 - 12,31 - \\ &- (2 \times 86,88 + 2 \times 18,67) = -351,24 \text{ кДж/моль.}\end{aligned}$$

За реакцією (6) зміна ентальпії дорівнює $-259,01$ кДж/моль. На одну молекулу лангбейніту в реакції (7) зміна ентальпії дорівнює $-175,62$ кДж/моль.

Реакція конверсії лангбейніту в шеніт з натрій сульфатом протікає з виділенням більшої кількості тепла на одну молекулу лангбейніту, ніж без нього. Це дає підставу очікувати, що кристалогідрат натрій сульфату сприятиме перебігу реакції конверсії лангбейніту в шеніт. Кристалізаційна вода натрій сульфату переходить у кристалогідрат шеніту. В присутності кристалогідрату натрій сульфату протікає реакція конверсії каїніту в шеніт. Отже, наведені теоретичні розрахунки підтверджують можливість переведення мінералів руди – важкорозчинного лангбейніту, а також хлоридного мінералу каїніту – в шеніт і натрій хлорид, що дасть змогу переробляти полімінеральну калійну сировину без утворення надлишкових магнійхлоридних розчинів. Одержані результати теоретичних розрахунків доцільно перевірити на полікомпонентній природній сировині в лабораторних умовах.

Висновки

1. Розрахована зміна ентальпії реакції конверсії каїніту з натрій сульфатом у шеніт показує від’ємне її значення, що свідчить про термодинамічну ймовірність перебігу процесу.

2. Для лангбейніту в присутності кристалогідрату натрій сульфату перебіг реакції конверсії має високу ймовірність.

3. У середовищі шенітового розчину і в присутності натрій сульфату зміна ентальпії реакції конверсії на одну молекулу лангбейніту в шеніт більша, ніж без натрій сульфату (відповідно $-259,01$ та $-175,62$ кДж/моль), що вказує на позитивний вплив натрій сульфату на процес.

Література

1. **Грабовенко В.А.** Производство бесхлорных калийных удобрений / В.А. Грабовенко. – Ленинград: Химия, 1980. – 256 с.
2. **Лазаренко Є.К.** Мінералогія осадових утворень Прикарпаття / Є.А. Лазаренко, М.П. Габінет, О.П. Сливко. – Львів: Видавництво Львівського університету, 1962. – 482 с.
3. **Справочник по растворимости** солевых систем / Под ред. А.Д. Пельша. – Т.2, книга первая, вторая. – Ленинград: Химия, 1975. – 1064 с.
4. **Справочник по растворимости** / Под ред. В.В. Кафарова. Т. III, Книга первая. – Ленинград: Наука, 1969. – 944 с., Т III, книга вторая. – Ленинград: Наука, 1969. – 1172 с., Т.III, книга третья. – Ленинград: Наука, 1970. – 1222 с.
5. **Переработка природных солей** и рассолов. Справ очник / Под ред. И.Д. Соколова. – Ленинград: Химия, 1985. – 208 с.
6. **Кондратьев В.Н.** Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и средство к электрону / Л.В. Гурвич, Г.В. Карачевцев, В.Н. Кондратьев, Ю.А. Лебедев, В.А. Медведев, В.К. Погапов, Ю.С. Ходеев. – Москва: Наука, 1974. – 154 с.
7. **Карапетьянц М.Х.** Общая и неорганическая химия / М.Х. Карапетьяну, С.И. Дракин. – Москва: Химия, 1981. – 168 с.
8. **Галургия.** Теория и практика / Под ред. И.Д. Соколова. – Ленинград: Химия, 1983. – 368 с.
9. **Гороновський І.Т.** Краткий справочник по химии / И.Т. Гороновський, Ю.П. Назаренко, Е.Ф. Некряч. Под ред. О.Д. Куриленка. – Київ: Наукова думка, 1974. – 992 с.

Артус М.І. – магістрант кафедри органічної та аналітичної хемії.

Костів І.Ю. – кандидат технічних наук, доцент кафедри органічної та аналітичної хемії, директор державного підприємства «Науково-дослідний інститут галургії».

Рецензент

Сіренко Г.О. – доктор технічних наук, професор, завідувач кафедри неорганічної та фізичної хемії Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника.

МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

УДК 536 + 539.2

Л.В. Базюк, Н.В. Мещерякова

Методи визначення ентальпії металів та сплавів (огляд)

*Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,
вул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, 76025, Україна*

У роботі розглянуто основні методи визначення ентальпії та її зміни для металів та сплавів на їх основі.

Ключові слова: метали, стопи, ентальпія, теплофізичні властивості, теплоємність, калориметри.

L. V. Bazyuk, N. V. Meshcheryakova

Methods of Determination the Enthalpy of Metals and Alloys (Review)

*Vasyl Stefanyk' Precarpathian National University,
57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76025, Ukraine*

The general methods of definition of enthalpy and its change for metals and alloys based on them have been considered.

Key words: metals, alloys, enthalpy, thermophysical properties, thermocapacity.

Стаття постуила до редакції 21.01.2011; прийнята до друку 25.02.2011.

I. Калориметрія

Якщо визначено температурну залежність істинної $c_p(T)$ або середньої $\bar{c}_p(T)$ теплоємностей, то відповідна зміна ентальпії металу визначається таким чином [1]:

$$\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} c_p dT = c_p (T_2 - T_1). \quad (1)$$

Дана формула досить точна, якщо в досліджуваному металі або стопі не відбувається будь-який процес, наприклад фазове перетворення. Деякі методи визначення теплоємності дозволяють оцінити й тепловий ефект процесу, однак точність цих оцінок не завжди задовільна. У такому випадку необхідне безпосереднє визначення теплового ефекту процесу. Калориметри для безпосереднього визначення ентальпії та її зміни в основному зводяться до двох типів [2]:

- калориметри зі змінною температурою, у яких кількість тепла визначається за зміною температури калориметра;

- калориметри зі сталою температурою, у яких кількість тепла визначається за кількістю речовини, що змінює свій агрегатний стан (тверде тіло, яке топиться або рідина, що випаровується).

Калориметри першого типу засновані на використанні методу зсуву [2]. Цей метод застосовується у двох випадках. Перший з них полягає у визначенні зміни температури калориметра, якщо зразок, попередньо нагрітий до більш високої температури (*пряма калориметрія*) [2]. Зворотна калориметрія полягає у визначенні зміни температури калориметра, якщо калориметр нагрітий до більш високої температури. Кількість виділеного (поглиненого) при цьому тепла обчислюється за формулою [1]:

$$\Delta U = \int_{T_1}^{T_2} c_p dT = c_p (T_2 - T_1), \quad (2)$$

де c_p – теплоємність калориметричного середовища;

T_1 і T_2 – початкова та кінцева температура цього середовища.

При цьому передбачають, що відсутній теплообмін із зовнішнім середовищем. Для цієї мети поміщають калориметричну речовину, наприклад воду, в оболонку з великим термічним опором. Повної адіабатності домогтися не вдається, і виправлення на теплообмін здійснюють графічно (рис. 1).

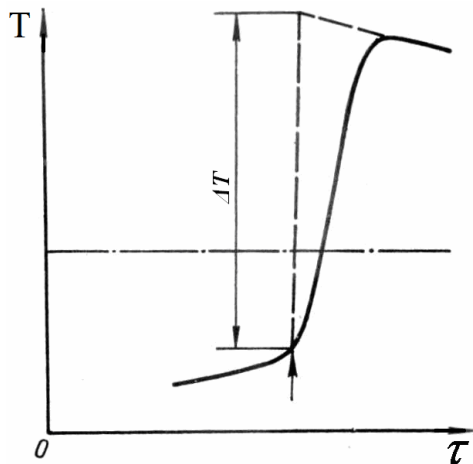


Рис. 1. Зміна температури калориметричної речовини при визначенні зміни внутрішньої енергії (стрілкою вказаний момент введення зразка, а крискованою лінією – температура навколишнього середовища) [1].

Водяний калориметер застосовують під час нагрівання досліджуваних зразків у вузькому інтервалі температур. Для розширення цього інтервалу в масивних калориметрах застосовують тверде калориметричне середовище, наприклад мідь, теплові властивості якої добре вивчені. Зразок нагрівають попередньо в печі, поміщеної над калориметром, і скидають у конусоподібне поглиблення масивного блоку. У масивному калориметрі можна виміряти значення ентальпії навіть за температури 3100 К.

Своєрідним зворотним калориметром зсуву (калориметром другого типу) є прилад Бівера [1], у якому деформований зразок розчиняється в розтопленій цині. При цьому тепло розчинення компенсує тепло, необхідне для розігріву зразка до температури рідкої цини. Менш достовірний спосіб базується на розчиненні деформованого й відпаленого металу у водних розчинах натрій бромід й броду, тому що малу приховану енергію деформації доводиться визначати як різницю двох більших теплот розчинення. Похибка у визначенні останніх перевищує шукану величину.

Прикладом калориметра другого типу є льодяний калориметер [1], у якому визначається маса льоду, що розтопився на початку досліду під

впливом теплового ефекту досліджуваного процесу. Ізотермічний калориметер не акумулює енергію у формі тепла, а забезпечує дуже швидкий теплообмін. Для такого калориметра характерна деяка термічна інертність, що заважає вивченню процесів, які відбуваються у вузькому часовому інтервалі.

Таким чином, метод змішування, який застосовується для визначення сумарної кількості тепла при оборотних і необоротних процесах, і є класичним багаторазовим виміром за різних температур для визначення ентальпії металів [1]. Після математичної обробки результатів вимірів температурна залежність ентальпії часто має вигляд поліному [2]. Основна перевага методу полягає в тому, що температура калориметра залишається близькою до кімнатної, тому що нагріванню до високих температур піддається лише зразок. Для виміру малих теплових ефектів метод змішування не застосовують, тому що теплоємність калориметру значно перевищує теплоємність зразка й температура калориметру змінюється недостатньо для забезпечення точності вимірів [1].

Мікрокалориметер Тіана–Кальве ґрунтується на вимірюванні теплового потоку. Тепло, що виділяється в зразку, швидко розсіюється в калориметрі з великою кількістю термопар, розташованих у просторі навколо зразка так, що теплообмін між зразком і масою речовини калориметра здійснюється в основному лише через термопари (рис. 2). Це дозволяє вимірювати невеликі теплові потоки. Величина, яка при цьому реєструється представляє не загальну кількість тепла, а теплову потужність.

Таким чином, мікрокалориметер Тіана–Кальве дозволяє в певній мірі вивчати теплові ефекти та їх тимчасовий розподіл; крім того, вимірювати диференціально, що значно підвищує їхню чутливість [1].

Розроблено автоматизований варіант мікрокалориметра з повною компенсацією теплового ефекту за допомогою ефекту Пельтьє (рис. 3). Його застосовують для досліджень екзотермічних і ендотермічних процесів, що протікають у часі (рис. 4) [1].

Широко застосовується в металофізиці мікрокалориметер Бореліуса [1]. Теплообмін між зразком і термостатом з постійною температурою здійснюється через термобатарею, що відіграє роль термічного опору [1]. Реєструється різниця температур між зразком і термостатом. Швидкість виділення тепла визначається за формулою [1]:

$$\frac{1}{M} \frac{dQ}{d\tau} = \frac{r}{W} f(\tau) = \left[1 + Wc_p \frac{d \ln f(\tau)}{d\tau} \right], \quad (3)$$

де r – чутливість приладу, що реєструє термо-ЕРС батареї;

W – термічний опір.

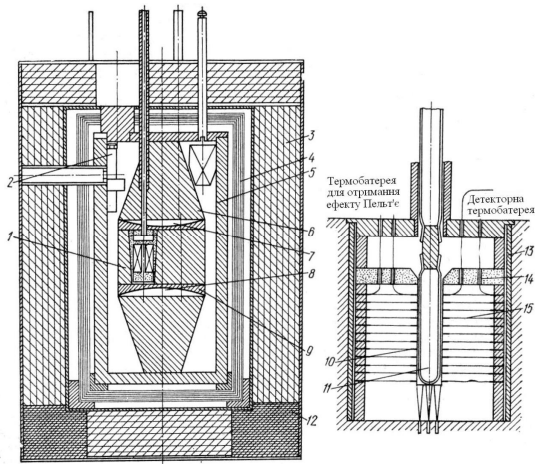


Рис. 2. Схема мікрокалориметра Тіана-Кальве [1]: 1 – термостатований блок; 2 – гальванометр; 3 – теплоізоляційний кожух; 4 – система радіаційних екранів; 5 – теплопровідний блок; 6 – теплопровідний корпус; 7, 8 – теплові лінзи; 10 – калориметрична комірка; 10 – спаї терморпарі; 11 – ампула зі зразками; 12 – опора; 13 – теплопровідний циліндр; 14 – теплоізолятор; 15 – термобатерея.

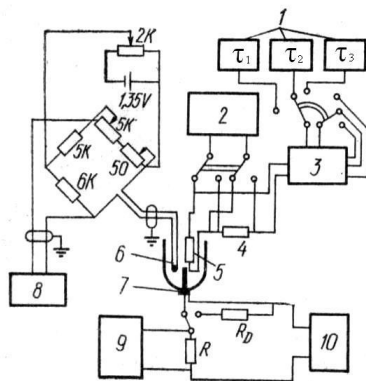


Рис. 3. Електрична схема мікрокалориметра Канбура і Джонсона [1]: 1 – таймери; 2 – потенціометр; 3, 10 – кулонометричні джерела струму; 4 – еталонний опір; 5 – нагрівач; 6 – термістор; 7 – охолоджувач; 8 – нульдетектор; 9 – цифровий вольтметр.

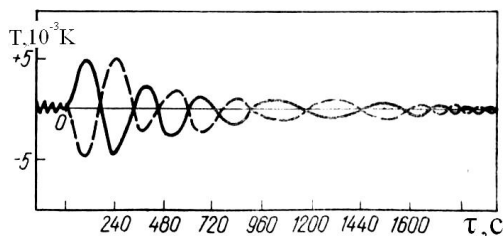


Рис. 4. Зміна температури всередині мікрокалориметра [1] (суцільні лінії – екзотермічний процес; кришковані лінії – ендотермічний процес).

Висока чутливість мікрокалориметру дозволяє використати його для вивчення кінетики повернення та рекристалізації міді й алюмінію при відпалі після пластичної деформації [1].

Основні труднощі при цьому полягають в дотриманні сталості температури термостату. У калориметрі Бореліуса застосовується термостат, що використовує сталість температури кипіння рідин за постійного тиску [1]. Найменші коливання температури термостата будуть зареєстровані як зміни $f(\tau)$. Тому для спрощення методики Вефером розроблений диференціальний варіант [1].

Мікрокалориметри дозволяють точно визначити часовий спектр теплових ефектів процесів, що повільно протікають за температур, близьких до кімнатної. Загальним недоліком квазіізоермічних калориметрів є необхідність дотримуватися сталості температур. Тому устава для кондиціонування повинна бути надійною. певні труднощі виникають при вивченні початкових стадій процесів, що протікають за логарифмічними, експоненціальними або гіперболічними законами, коли швидкість процесу спочатку максимальна [1]. Обмежена і температурна межа зазначених приладів.

Точність і чутливість калориметрів підвищується зведенням до мінімуму впливу калориметричного середовища. Для цього зразок поміщають у вакуум, оточивши його так званою калориметричною піччю, температура якої підтримується рівною температурі зразка. За однакової швидкості нагрівання калориметричної печі й зразка, наприклад, за рахунок внутрішнього нагрівача, тепло, виділене в результаті протікання процесу, майже повністю витрачається на нагрівання зразка й лише незначна його частина відводиться на розігрів деталей кріплення зразка. Невелика частина енергії спрямовується на нагрівання самого нагрівача і його підкладки, але ця частина незначна й становить не більше 2% загальної підведеної енергії. Для вивчення теплового ефекту необоротного процесу виробляється дворазове нагрівання зразка й реєструється залежність $T = f(\tau)$. Тепловий ефект оцінюється за різницею температур, визначених під час першого й другого нагрівання. Для розрахунку кількості тепла, що виділяється, необхідно знати масу зразка і його середню теплоємність, тобто розрахунок проводять за формулою (1), але точність визначення зростає внаслідок значного зменшення невеликих теплових втрат. Для вивчення малих теплових ефектів такі способи також мало придатні, тому що шукана величина залишається значно меншою за вимірювані. Крім того, з'являються додаткові похибки, пов'язані з викривленням кривих $T = f(\tau)$ за рахунок зміни швидкості нагрівання зразка.

Серед нестационарних методів калориметрії особливе місце займають методи, що здійснюються за допомогою скануючих калориметрів [1]. Інтенсивний розвиток скануючої калориметрії викликано її надзвичайною швидкістю та інформативністю. До цього слід додати й дуже

широкий вибір обладнання: від найпростіших приладів, що дозволяють визначити температурні інтервали та знак зміни ентальпії, до досконалих устав, що забезпечують високу точність виміру малих теплових ефектів при відпалі кристалічних дефектів у металах.

II. Напівкількісні методи

Найбільше поширення при дослідженні розподілу теплових ефектів одержали термографічні методи. Характерною рисою цих методів є реєстрація температурних змін досліджуваного зразка при безперервній зміні температури. Термографічні методи покладені в основу більшості сучасних видів термічної аналізи (ТА) і полягають у дослідженні характеру змін температури тіла внаслідок внутрішніх перетворень. Термічна аналіза дозволяє виявляти незначні теплові ефекти й допомагає розширити уявлення про природу багатьох процесів.

Метод диференціальної термічної аналізи (ДТА) [1] дозволяє реєструвати залежність $\Delta T = f(\tau)$. ДТА добре описує спектр розподілу теплових ефектів, але має неповну інформативність у визначенні характеру процесу. ДТА дозволяє оцінити тепловий ефект. Він має високу чутливість до змін температури і застосовується для виявлення малих теплових ефектів, а також для вивчення розподілу теплових ефектів за температурами $\Delta T = f(\tau)$. В останньому випадку зразки нагріваються за заздалегідь заданою програмою (в основному нагрівання зі сталою швидкістю).

Метод Осмонда [1] реєструє залежність $T = f(\tau/T)$, де τ/T – величина, обернена швидкості нагрівання. Цей метод дозволяє детально вивчати розподіл теплових ефектів, визначити їхній знак, варіантність і швидкість протікання процесу, проводити напівкількісне визначення теплоємностей матеріалів.

Термічна аналіза за похідною температури dTA [1] реєструє залежність $dT = f(\tau)$ і, зберігаючи всі переваги прямого запису, дозволяє підсилити зміни нахилу кривих, тобто підвищити чутливість методу й більш строго визначити інтервал теплових ефектів.

Термічна аналіза, що реєструє залежність $T = f(dT)$ [1]. Вона відрізняється високою чутливістю й дозволяє досліджувати температурний розподіл теплових ефектів.

Інформативність термічної аналізи підвищується при заданні певного закону зміни температури, наприклад, під час нагрівання з постійною швидкістю. Сучасні установи для термічної аналізи мають програмне керування й зміна температури реєструється автоматично, що робить термічну аналізу оперативним засобом вивчення важливих фізичних властивостей матеріалів. На рис. 5 приведено схему автоматичного приладу Руперта [1].

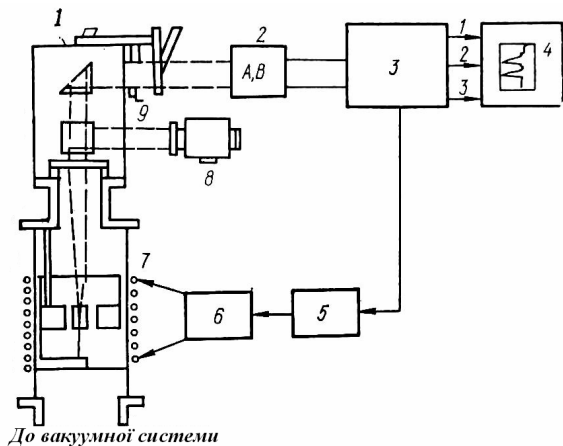


Рис. 5. Блок-схема автоматичного приладу Руперта [1]: 1 – оптична система; 2 – фотодіоди; 3 – блок термічної аналізи; 4 – двопроменевий запам'ятовуючий осцилограф; 5 – регулятор потужності; 6 – індукційний нагрівач; 7 – піч; 8 – пірометр; 9 – ірисова діафрагма.

Важливу роль у підвищенні чутливості термічної аналізи відіграють сучасні способи визначення температури: термопари, термометри опору, фотоелектричні давачи та ін. Визначення температури за ДТА на обох зразках поперемінно за допомогою одного фотоелектричного давача значно розширює можливості термічної аналізи, особливо в інтервалі високих температур.

Груба оцінка теплових ефектів при фазовому перетворенні проводиться на основі формули (1) за максимальною різницею температур, фіксованих на термограмі, якщо відомо середню теплоємність C_p зразка. Така оцінка дає занижене значення ΔH , тому що зовсім не враховує теплові втрати. Оцінка певною мірою поліпшується, якщо екстраполювати запис ΔT на термограмі до початку тепловиділення, приймаючи за основу закон охолодження Ньютона. Теплові ефекти оцінюються і за площами термограм. Наприклад, якщо при диференціальному записі нехтувати різною теплоємністю зразка й еталону і теплообміном між ними, то всі відхилення диференціальної кривої від прямолінійного напрямку можна віднести до теплового ефекту за рахунок протікання процесу. Отримане відхилення із установленим ступенем точності може бути прийняте пропорційним тепловому ефекту [1]:

$$Q = \int_{\tau_1}^{\tau_2} k_{np} ds, \quad (4)$$

де τ_2, τ_1 – проміжок часу протікання процесу;
 k_{np} – коефіцієнт пропорційності, встановлений вимірюванням на об'єкті з відомим тепловим ефектом: $k_{np} ds = dQ/ds$;
 ds – елементарна площа, утворена відхиленням диференціального запису за час dT .

Абсолютне відхилення диференціальної кривої сильно залежить від зовнішніх факторів і результати значно кращі при порівнянні двох

різних ефектів (відомого й невідомого) на одній і тій же термограмі. Однак, величини, якими доводиться нехтувати, досить великі, і такого роду оцінки носять лише напівкількісний характер.

Об'єктивні дані про кількість теплоти, поглиненої або виділеної внаслідок протікання певного процесу, дають тільки калориметричні методи дослідження. Для зближення ДТА з калориметрією зразки міді, деформовані волочинням, а еталонні дроти обмотують навколо мікронагрівачів. До зразка й еталону прикріплюють спаї диференціальної терморпари (рис. 6) і визначають потужність додаткового обігріву еталону для підтримки його температури, рівній температурі досліджуваного зразка.

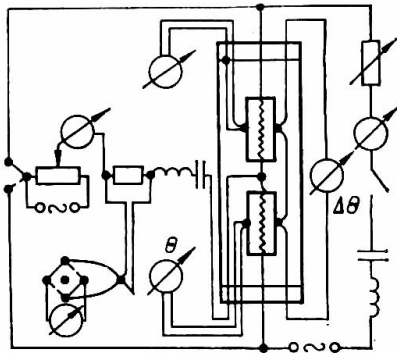


Рис. 6. Схема устави Люке.

Однак у цьому випадку не реалізуються адиабатичні умови нагрівання. Цей недолік певною мірою усунений у схемі (рис. 7), що ґрунтується на вимірі енергії, яка витрачається на додатковий обігрів еталонного зразка за умови підтримки нульової різниці температур між

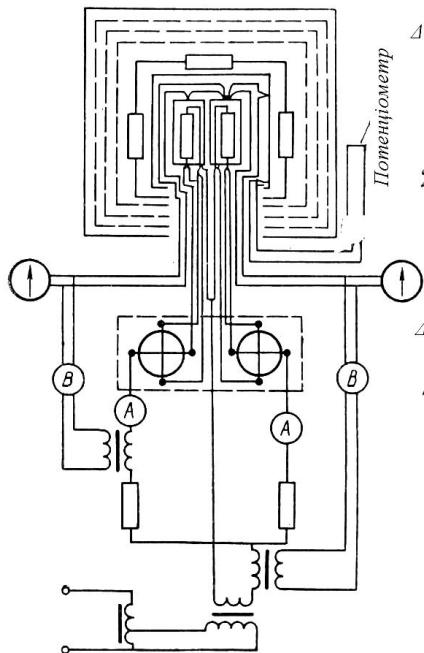


Рис. 7. Схема диференціального скануючого калориметра Клербро.

еталонним і досліджуваним зразками, поміщеними в адиабатичні умови (теплообмін між зразками зведений до мінімуму). Тепловий ефект приймається рівним інтегралу потужности додаткового обігріву. Досить точно визначається сумарний тепловий ефект. За зміною положення першого піку теплового ефекту для ніколу була визначена енергія активації процесу анігіляції вакансій. Цей спосіб менш достовірний при вивченні спектру процесів, тому що безумовними є переключування розподілу теплових ефектів за рахунок неоднакового обігріву зразків: досліджуваний зразок нагрівається рівномірно й одночасно по всьому об'єму за рахунок енергії, виділеної в результаті процесу, що протікає, а додатковий обігрів еталонного зразка виробляється поступово з перепадом температури. Тому, необхідно форсувати додаткове нагрівання для дотримання нульової різниці температур на поверхні зразка й еталону.

Якщо зразок обігрівается за допомогою внутрішнього нагрівача джоулевым теплом, то тепловим потоком через верхні й нижні основи нагрівача можна знехтувати. Еквіпотенціальні поверхні, для яких температура одноманітна, являють собою циліндри, віссю яких служить вісь зразка. Нехай тепловий потік від нагрівача проходить через два циліндри з радіусами r і $r+dr$ і довжиною L (напрямок потоку перпендикулярно осі циліндрів). Відповідно до закону Фур'є:

$$J = \lambda_s d(\Delta T)/dr, \quad (5)$$

де s – поверхня нескінченно близьких циліндрів; $d(\Delta T)$ – різниця температур між циліндрами; $S = 2\pi rL$, тоді $J = 2\lambda\pi L d(\Delta T)/dr$.

Відповідно,

$$\frac{2\lambda\pi L}{J} dT = \frac{dr}{r}, \quad (6)$$

$$\frac{2\lambda\pi L}{J} dT = \int_{r_1}^{r_2} \frac{dr}{r} = \ln \frac{r_2}{r_1}, \quad (7)$$

де ΔT – різниця температур між внутрішньою й зовнішньою стінками зразка;

r_1 і r_2 – відповідно внутрішній і зовнішній радіуси зразка.

Між ΔT та внутрішнім і зовнішнім радіусом зразка існує така залежність:

$$\Delta T = \frac{J}{2\lambda\pi L} \ln \frac{r_2}{r_1} \quad (8)$$

На рис. 8а показано температурну залежність ΔT для зразків з міді й ніколу при $r_1 = 0,2$ см, $r_2 = 1$ см, $L = 5$ см і теплової потужности, виробленої нагрівачем, $Q/\tau = 12$ кал/с. Для зразків із кварцу варто враховувати похибки, пов'язані з теплопровідністю кварцового чохла, у який поміщений нагрівач. Ця похибка (рис. 8б) для кварцового чохла з товщиною стінки 0,5 мм досить істотна. При вимірах не враховувалися похибки, обумовлені несиметричним розташуванням зразків. Вони визначаються при повторному нагріванні.

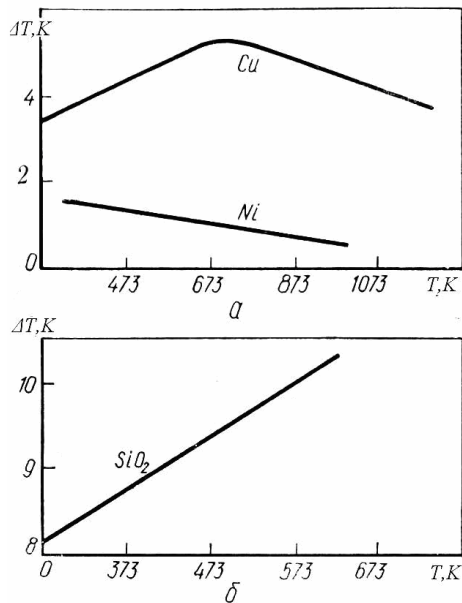


Рис. 8. Температурна залежність зміни температури для зразків: а – з міді та ніколу; б – із кварцу.

Таким чином, термографічні методи досить об'єктивні при вивченні розподілу теплових ефектів, але недостатньо надійні в їхній оцінці. Калориметрія дозволяє досить точно визначати теплові ефекти, але температурні або тимчасові спектри при цьому перевернуті. Природним виходом для кількісного вивчення спектру теплових ефектів є сполучення калориметричних і термографічних методів. Однак вимірювання теплових ефектів роздільно на калориметричній і термографічній апаратурі не дає добре співставлених результатів, оскільки експерименти проводяться в різних умовах. Для усунення цього недоліку калориметричне дослідження проводять у два етапи. *Перший етап* – кількісна диференціальна термічна аналіза (реєструється залежність $\Delta T = f(\tau)$ під час квазіадіабатних умов, що дозволяє одержати об'єктивну картину розподілу теплових ефектів за температурами). *Другий етап* – визначаються теплові ефекти відтворенням під час повторного нагрівання залежності $\Delta T = f(\tau)$ за рахунок додаткового обігріву еталонного зразка. Тепловий ефект дорівнює енергії, витраченої на додатковий обігрів. Повторне нагрівання виробляється з тією ж швидкістю, що й при одержанні термограми. Якщо відтворити тільки найбільш характерний пік, то загальний тепловий ефект оцінюється порівнянням площ термограм. Точність визначення у такому випадку $\pm 30\%$.

Таким чином, у результаті двох етапів вимірів інформація про теплові ефекти отримується у вигляді двох залежностей: $\Delta T = f(\tau)$ і $\Delta(W/\tau) = f(\tau)$. Кінцевий результат виходить при спільній оцінці цих кривих, тобто приведенням до кількісної відповідності теплових ефектів, що описуються термограмою.

На рис. 9 показана термограма, що відтворена при повторному нагріванні досліджуваного й еталонного зразків, і графік, що зображує витрачену при цьому енергію постійного струму. Для побудови об'єктивної калориметричної кривої необхідно привести скалю кожної ділянки термограми у відповідність із графіком $\Delta(W/\tau) = f(\tau)$.

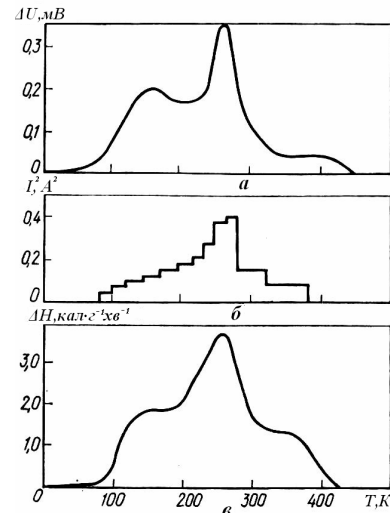


Рис. 9. Теплові ефекти під час нагрівання загартованої сталі Ст 60 [1].

Створено високочутливу калориметричну апаратуру, що дозволила значною мірою автоматизувати трудомісткий процес одержання інформації про теплові ефекти (рис. 10).

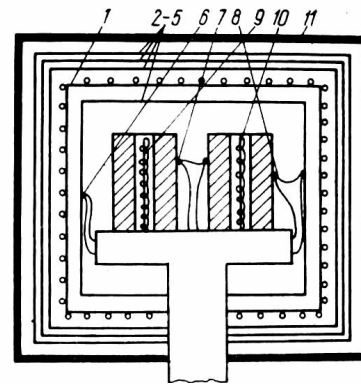


Рис.10. Схема диференціального вакуумного калориметру для визначення малих значень теплових ефектів: 1 – нагрівач; 2 – 5 – відбиваючі екрани; 6 – 8 – термопари; 9 – 10 – мікронагрівачі; 11 – водне охолодження [1].

Недоліками способу є необхідність проведення дослідження у два етапи, значні витрати часу та зіставлення залежностей і одержання функцій dQ/dT , що описують теплові ефекти та їх правильний розподіл у температурному інтервалі. Термограма може спотворюватися при недостатньо симетричному розташуванні зразків. У цьому випадку для оцінки теплових ефектів необхідно зробити третє нагрівання, визначити експериментальний нуль і внести розрахунковим шляхом відповідні корекції у функцію $Q(T)$.

III. Автоматична обробка експериментальних даних

Для визначення теплових ефектів і їхнього розподілу безпосередньо в ході одного експерименту виміри виконуються одночасно на трьох зразках (одному досліджуваному й двох еталонних), які розміщені в термостаті, що підтримує квазіадіабатні умови.

Між досліджуваним і одним з еталонних зразків підтримується постійно нульова різниця температур і вимірюється потужність додаткового обігріву еталонного зразка, тобто різниця потужностей обігріву досліджуваного й даного еталонного зразка. Між досліджуваним й другим еталонним зразками підтримується рівність потужностей обігріву й вимірюється різниця температур. Схема вимірів представлена на рис. 11.

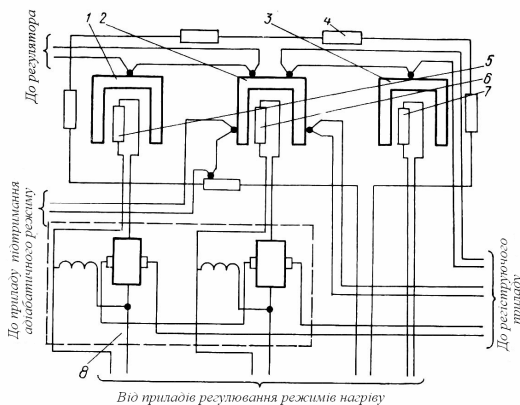


Рис. 11. Схема приладу для одночасного дослідження теплових ефектів і їх розподілу: 1 – 3 – зразки; 4 – нагрівач; 5 – 7 – мікронагрівачі; 8 – вимірник потужності [1].

Так як вимірювання обох параметрів, що моделюють значення й розподіл теплових ефектів, відбувається одночасно, то реєструється дві залежності: $\Delta T = f(\tau)$ і $\Delta(W/\tau) = f(\tau)$, що несуть повну інформацію про теплові ефекти. Спосіб зберігає диференціальний принцип вимірювання, тому він застосовується для вивчення малих теплових ефектів і за чутливістю не поступається перед іншими диференціальними методами. Крім того, цей спосіб дозволяє побудувати повністю автоматичне обладнання для дослідження теплофізичних властивостей металів і сплавів. Для виміру різниці потужностей обігріву використовується диференціальний ваттметр. Але автоматична реєстрація істинних значень dQ/dT при цьому незначна.

Таким чином, автоматична реєстрація залежностей $\Delta T = f(\tau)$ і $\Delta(W/\tau) = f(\tau)$ дозволяє досліджувати одночасно дві різні величини, що моделюють шукану величину (зміну ентальпії).

Для досить чіткого безперервного порівняння розглянутих величин необхідно ввести змінне

запізнювання однієї з них, тобто синхронізацію вимірюваних величин. Змінне запізнювання може бути модельоване й коректуватися безупинно в ході експерименту. Але запізнювання в багатьох випадках можна прийняти постійним. Похибки, що пов'язані з таким припущенням, незначні – похибки другого порядку. Таким чином, автоматичною апаратурою реєструється одна результуюча крива dQ/dT , отримана під час автоматичного порівняння залежностей $\Delta T = f(\tau)$ і $\Delta(W/\tau) = f(\tau)$. Форма цієї кривої відповідає істинному розподілу теплових ефектів, а масштаб пропорційний їхньому значенню.

При дослідженні малих теплових ефектів істотними стають похибки, обумовлені не цілком симетричним розташуванням зразків у термостаті, тобто не цілком однаковими умовами обігріву. Ці похибки, а також «нуль» приладу й апаратний нуль визначаються при проведенні експериментів з трьома еталонними зразками з того самого матеріалу. Виконується кілька експериментів при різному розташуванні зразків у термостаті. Тимчасова або температурна залежність похибок моделюється за допомогою функціонального приладу й безупинно алгебраїчно сумується з результатом вимірів. Процес визначення похибок аналогічний виміру теплових ефектів у тому розумінні, що вимірюється одночасно і різниця температур між однією парою зразків і різниця потужностей між іншою парою зразків.

Таким чином, даний спосіб дозволяє повністю автоматизувати дослідження й одержувати інформацію про теплові ефекти з високою точністю, тобто результати вимірів правильно відбивають не тільки значення, але й розподіл теплових ефектів. На основі цього способу створено автоматичне обладнання для визначення одночасно й інших теплофізичних властивостей, наприклад теплоємності або теплопровідності. Таке обладнання дозволяє одержати також термограму високої якості за кожним з описаних вище варіантів.

У диференціальних калориметрах зразки являють собою циліндри; їх нагрівають одночасно за допомогою введених у внутрішні порожнини ідентичних мікропечей. У процесі нагрівання між зразком і еталоном виникає деяка різниця температур, яка характеризує кількісно температурну залежність швидкості процесів, що відбуваються при цьому.

Таким чином, існує зв'язок між різницею температур зразків і різницею їхніх внутрішніх енергій [1]:

$$W(\tau) = A \left[\Delta T(\tau) + \alpha \frac{d\Delta T(\tau)}{d\tau} \right]. \quad (9)$$

Рівняння (9) є рівнянням, що аналогічне рівнянню Тіана [1].

Отже, вимірюючи різницю температур зразків у кожний момент часу, за формулою (9) знаходять

розподіл потужності теплового ефекту за часом (температурою). Інтегруючи рівняння (9), одержують значення теплового ефекту в деякому часовому інтервалі [1]:

$$Q \int_{\tau_1}^{\tau_2} W(\tau) d\tau \quad (10)$$

На рис. 12 показано зміну швидкості тепловиділення ніколу (99,6%) залежно від температури нагрівання зі швидкістю 6 К/хв. і дійсний розподіл швидкості виділення прихованої енергії деформації за температурою. Стрілкою зазначений перепад температур на зовнішній і внутрішній поверхні еталону.

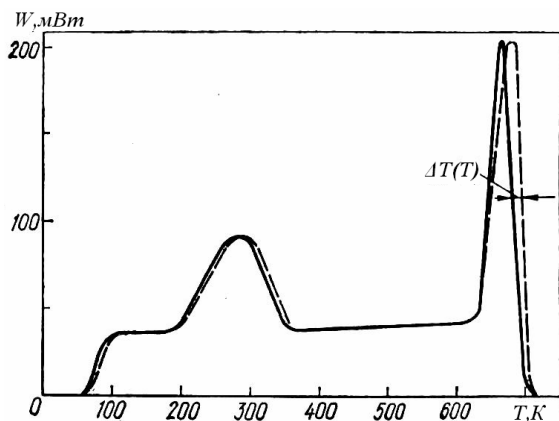


Рис. 12. Температурна залежність швидкості виділення енергії під час нагріву ніколу, деформованого крученням ($nd/L=1,87$): n – число обертів; d – діаметр; L – довжина (суцільні лінії – за даними роботи [1]; крисковані лінії – перерахунок за формулою (9)).

Обробка експериментальних даних є досить важким завданням. Тому на практиці зручні мікрокалориметри, до керуючих та реєструючих систем яких введено пристрої, що забезпечують автоматичну корекцію результатів протягом експерименту. Так, низькотемпературний скануючий мікрокалориметер містить калориметер, а також системи автоматичного керування й реєстрації теплових ефектів. Власне калориметер (рис. 13) складається з масивної мідної посудини, оточеної термостатуючими екранами та поміщеної під вакуумний ковпак, де створюється розрідження до $133,3 \times 10^{-6}$ Па. У середині калориметричної посудини на теплоізоляційних підставках містяться циліндричні еталонний і досліджуваний зразки із внутрішніми мікронагрівачами. Як одне ціле з калориметричною посудиною виконаний масивний мідний стрижень, вільний кінець якого через сільфонне ущільнення виводиться з-під вакуумного ковпака й занурюється в посудину з рідким азотом. Ця посудина за допомогою виконавчого механізму може переміщатися уздовж стрижня й у такий спосіб змінювати глибину його занурення в азот,

чим забезпечується регулювання заданого температурного режиму експерименту. Для цього ж служить піч опору, встановлена безпосередньо на поверхні калориметричної посудини, у якій містяться давачи температури, різниці температур еталонного й досліджуваного зразків і різниці температур адіабатної оболонки й еталонного зразка, що служать джерелами сигналів для відповідних систем керування й реєстрації процесів.

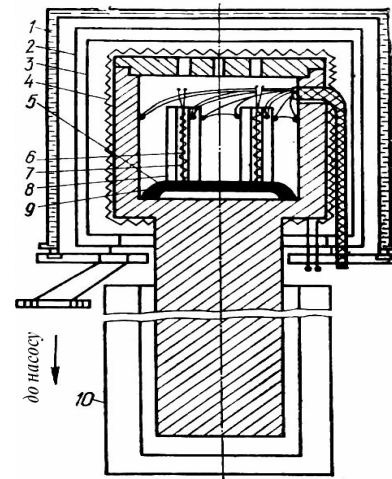


Рис. 13. Схема низькотемпературного калориметра [1]: 1 – вакуумний ковпак; 2, 3 – захисні екрани; 4 – піч опору; 5 – теплоізоляційна підставка; 6 – зразок; 7 – еталон; 8, 9 – мікронагрівачі; 10 – кріостат.

Автоматичний калориметер АКДС-1300 для визначення малих теплових ефектів містить термостат, програмні задаючі і реєструючі пристрої, пристрій додаткового обігріву зразків, блок підсумовуючої схеми, блок вимірювача температури й потужності додаткового обігріву, що реєструє пристрій. Відмінною рисою калориметра є те, що в нього з метою підвищення точності вимірювання додатковий давач різниці температур, підключений до входу блоку виміру температур та корелятор, до входів якого підключені блоки вимірювача різниці температур і блоки вимірювача потужності, причому вихід корелятора паралельно з виходом потенціометра підключений до входу блоку підсумовуючої схеми. Це дозволяє автоматично вводити в результати вимірів виправлення $\Delta T(\tau)$, тобто автоматично одержувати дійсний розподіл швидкості виділення енергії за температурою в зразку, не використовуючи досить трудомістких обчислень.

Автоматичний калориметер АКДС-1300 дозволяє одночасно з реєстрацією теплових ефектів проводити реєстрацію температурної залежності теплоємності еталонного зразка.

Калориметер АКДС-1300 дозволяє робити експеримент у вакуумі або в інертному газі. Передбачено програмне нагрівання еталонного й досліджуваного зразків зі швидкостями 0,0167;

0,021; 0,042; 0,083; 0,167 К/с в інтервалі робочих температур від кімнатної до 1300 К або здійснення ізотермічної витримки. Роздільна здатність калориметра АКДС-1300 дозволяє вимірювати мінімальні теплові ефекти порядку 40 Дж/кг.

Автоматичний термоаналізатор дозволяє одночасно визначати зміну ентальпії, об'єму та їхніх похідних: теплоємності, $c_p = dH/dT$, коефіцієнта термічного розширення, $\beta_\tau = \frac{1}{V} \frac{dV}{dT}$, коефіцієнта стиску χ_m та проводити їх автоматичну аналізу.

В основному термодинамічні величини й види процесів у матеріалах визначаються за допомогою нескладних перетворень та логічних схем, що широко застосовуються в автоматичних пристроях для дослідження матеріалів.

Висновки

Для безпосереднього визначення теплового ефекту процесу використовують калориметри зі змінною та постійною температурою. Найбільш поширеними сучасними методами визначення ентальпії є термографічні методи аналізу.

Література

1. **Лариков Л.Н.** Структура и свойства металлов и сплавов. Справочник: Тепловые свойства металлов и сплавов [для научн. работников, инжен. и констр., работ. в области физики тв. тела, физ. металлург., механики, физикохимии, технологии неорг. материалов, а также для препод. и студ. старших курсов техн. факультетов] / Л.Н. Лариков, Ю.Ф. Юрченко. – Київ: Наук. думка, 1985. – 438с.: 75 ил., 294 табл., приложения: с. 400–413. – Библ. список: с. 414–430 (317 назв).
2. **Мозберг Р.К.** Материаловедение: учеб. пособие [для студ. техн. вузов] / Рудольф Карлович Мозберг. – [2-е изд. перераб.]. – Москва: Высш. шк., 1991. – 448с.: 188 ил., 43 табл. – ISBN 5-06-001909-8.

Базюк Л.В. – викладач кафедри неорганічної та фізичної хемії.

Мещерякова Н.В. – магістрант кафедри неорганічної та фізичної хемії.

Рецензент

Сіренко Г.О. – доктор технічних наук, професор, завідувач кафедри неорганічної та фізичної хемії Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника.

УДК 539.193 + 541.65 + 661.721.42

О.Б. Целіщев

Аналіза енергетичних та економічних показників процесу прямої конверсії метану в метанол у «м'яких» умовах

Технологічний інститут Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля, пр-кт Радянський, 59^а, м. Северодонецьк, Луганська обл., 93400, Україна

Приведена аналіза прямих матеріальних витрат на виробництво метанолу за методом прямої конверсії метану в «м'яких» умовах. На прикладі напівпромислової устави потужністю 2 т за метанолом на добу проведені розрахунки енергетичних показників устави. Для покращення економічних показників запропоновано здійснити рециркуляцію газу та нітратної кислоти, а холодильник продукуючої суміші використовувати в якості економайзера. Показано, що витрата ~22% циркуляційного газу є цілком достатньою для забезпечення енергетичних потреб устави на підігрів реагентів та пароутворення. Прямі матеріальні витрати на виробництво 1 т метанолу за новим методом складають ~1860 грн.

Ключові слова: метан, пряма конверсія, УФ-випромінювання, технологічна схема, енергетичні витрати, прямі матеріальні витрати.

A.B. Tselishchev

Analysis Energy and Economic Factors of the Process to Direct Conversion of the Methane in Methanol in "Soft" Condition

The Technological institute East of Ukraine National University of the name of Volodymyra Dalya, 59^a, Soviet Str., Severodoneck, Lugansk of reg., 93400, Ukraine

Analysis of the direct material expenses is executed in work on production methanol method to direct conversion of the methane in methanol in "soft" condition. On example floor industrial installation by power 2000 kgs methanol in day is organized calculation of the energy factors of the installation. For improvement of the economic factors is offered realize recirculation of gas and nitrate acid, but refrigerator grocery mix to use as heater. It is shown that consumption ~ 22% circulation gases wholly sufficient for ensuring the energy necessities of the installation on heating reagent and vaporizations. The direct material expenses on production 1 tone methanol offered by method form ~1860 UAH.

Key words: methane, straight line conversion, UF-radiation, technological scheme, energy expenses, direct material expenses.

Стаття поступила до редакції 21.01.2011; прийнята до друку 25.02.2011.

Вступ

Природний газ є основною сировиною для цілого ряду виробництв, у тому числі й для виробництва метанолу. Основна складність роботи з природним газом є відносна «пасивність» метану в «м'яких» умовах (наприклад, атмосферний тиск, температура 373 К), який є

його основним компонентом (до 98%). Метанол у сучасних виробничих технологічних схемах одержують із природного газу за температури 493 – 553 К і тиску 5 – 8 МПа у декілька стадій: природний газ спочатку перетворюють у синтез-газ шляхом риформінгу із парою, який потім на мідно-алюмо-цинковому каталізаторі перетворюється на метанол.

Сучасні виробництва метанолу являють собою складні багатостадійні технологічні схеми, для яких характерним є наявність значної кількості обладнання, складні умови протікання процесів (високий тиск та температура) і, як наслідок цього, технологічні процеси за цими схемами є енерго- та матеріалоемними. Технологія, що покладена в основу сучасних виробництв метанолу, передбачає отримання на початкових стадіях процесу синтез-газу, вартість якого складає 50-75% вартості метанолу. Крім того, цей процес є достатньо складним, а будівництво сучасного виробництва метанолу вимагає величезних капіталовкладень [1].

«Пряме» перетворення метану в метанол при нормальних умовах давно є предметом пильної уваги дослідників тому, що низькотемпературні процеси є менш енергоємними й більш селективними. Отже, метанол, що отримано шляхом прямого перетворення метану в «м'яких» умовах повинен мати меншу собівартість і, відповідно, бути значно конкурентоспроможним у порівнянні із метанолом, що отримано за відомими способами.

У [2, 3] запропоновано та теоретично обґрунтовано процес прямої фото-автокаталітичної конверсії метану в метанол у «м'яких» умовах.

Метою даної роботи є оцінка енергетичних і прямих матеріальних витрат на виробництво метанолу за методом прямої конверсії метану в метанол у «м'яких» умовах.

I. Устава для виробництва метанолу

У роботах [4, 5] запропоновано уставу та реактор для здійснення нового способу виробництва метанолу [2, 3].

Схему устави, яка дозволяє отримувати до 2 т метанолу на добу за прямою конверсією метану до метанолу в «м'яких» умовах, приведено на рис. 1.

До складу технологічної схеми (рис. 1) входить: система регулювання тиску газу (редуктор) (1), блок підготовки води (2), регулюючий клапан подачі води (3), дозатор нітратної кислоти (4), газова топка (5), гібридний паровий казан (6) (може працювати як від електрики, так і на газі), реактор конверсії (7), що обладнано електропідігрівачем (8) та джерелом (джерелами) УФ – випромінювання (9), холодники (10), (12), сепаратори (11), (13), збірник метанолу (14), компресор газу (15), регулюючий клапан витрати паливного газу (16). Ступень конверсії вуглеводневої сировини до метанолу досягає ~10,0 %.

Важливою умовою роботи устави є якість води, що використовується для отримання пари, тому що карбонати кальцію та магнію, які містяться в ній, забруднюють устаткування. Процес є неперервним з поверненням на вхід устави газу, що не прореагував, та оберненої води. Останні процеси значно впливають на ступінь конверсії вуглеводневої сировини, і, в першу чергу, за рахунок забруднення кварцових стекол, через які відбувається опромінювання газової

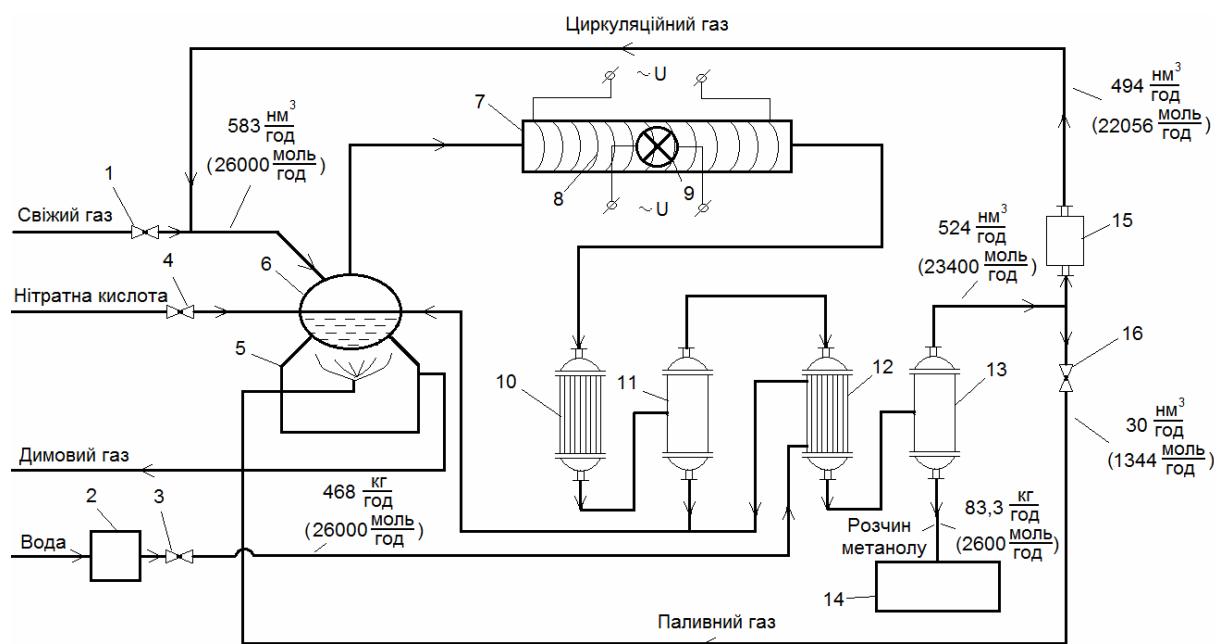


Рис. 1. Схема устави отримання метанолу за методом прямої конверсії метану до метанолу в «м'яких» умовах

суміші. В якості блока підготовки води може бути використаний порожній циліндричний апарат, заповнений йонообмінними смолами.

II. Технологія виробництва метанолу

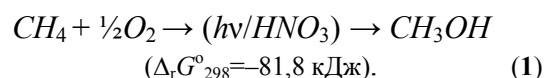
Устава працює в такій спосіб. Природний газ через систему регулювання тиску (1) після змішування із оберненим газом подається у гібридний паровий казан (6). Також у гібридний паровий казан (6) подається вода із блоку підготовки води (2). Процес пароутворення відбувається за рахунок роботи електротену або за рахунок тепла спалювання газу в топці казана (5). Із казана парогазова суміш трубопроводом потрапляє в реактор конверсії (7). З реактору парогазова суміш потрапляє на охолодження та конденсацію. Процес роздільної конденсації запропоновано проводити в апаратах (10)–(13). Перший холодник (10) може бути повітряним. Його завдання охолодити парогазову суміш до температури ~ 373 К, при цьому відбудеться конденсація пари нітратної кислоти та частинна конденсація водяної пари. Конденсат водяної пари та пари нітратної кислоти відділяється від газової суміші, що містить метанол, у сепараторі (11) і потрапляє у паровий казан (6). Такий технологічний прийом дозволить значно скоротити витрату тепла (електроенергії або газу) на підігрів води до температури кипіння, забезпечити циркуляцію води та нітратної кислоти. З виходу з сепаратора (11) газ, що не вступив у реакцію, водяна пара та метанол, що утворилися в реакторі, потрапляють на охолодження та конденсацію у холодник (12). Холодник (12) може бути як повітряним, так і водяним. Якщо холодник (12) є водяним, то охолодження та конденсація відбувається за рахунок підігріву води, яка потрапляє в холодник (12) із станції підготовки води (2). Підігріта до температури ~ 323 К вода з холодника (12) може подаватися у гібридний паровий казан (6). У цьому випадку холодник (12) буде виконувати функцію економайзера. Це також дозволить зменшити енерговитрати на переробку вуглеводневої сировини. Суміш із холодника (12) потрапляє в сепаратор (13), в якому відбувається відділення метанолу, що утворився в результаті конверсії, та води, яка не сконденсувалась після охолодження у холоднику (12). Водний розчин метанолу з виходу сепаратора (13) подається в ємність зберігання метанолу (14), з якої розчин метанолу потрапляє в дистиляційний апарат (на схемі не показано). Газ, що не вступив у реакцію, та диоксид азоту, який не перетворився на нітратну або нітритну кислоту, подаються на вхід газового компресору (15). Компресор може приводитися в рух, наприклад, за рахунок електричної енергії. Під час компресування в компресорі (15) циркуляційний газ потрапляє на

вхід гібридного парового казана (6), де він змішується зі свіжим газом, що надходить в уставу через регулюючий клапан (1). У паровому казані газ змішується з водяною парою та парою нітратної кислоти, нагрівається до температури процесу та подається в реактор конверсії, де суміш опромінюється УФ-проміннями від джерела (9). Рівень у паровому казані підтримується на заданому рівні за рахунок подачі до нього води зі станції (2).

Для зменшення витрат на виробництво метанолу, частину циркуляційного газу після сепаратора (13) відбирають у якості паливного газу для функціонування парового казана. У такому випадку свіжий газ необхідно подавати у кількості, що відповідає кількості газу, що перетворився на метанол, та паливного газу.

Нітратна кислота, яка в цьому процесі виконує функцію каталізатора, під час пуску уставу у відповідній кількості подається у паровий казан (6). У процесі роботи технологічна схема забезпечує циркуляцію нітратної кислоти. У разі виносу нітратної кислоти із продуктами синтезу, її концентрація підтримується на заданому рівні шляхом дозування кислоти в казані (6) через дозатор кислоти (4).

У загальному вигляді рівняння утворення метанолу за новим методом має вигляд:



Квантово-хемічними розрахунками обґрунтовано автокаталітичний механізм утворення метанолу, який включає такі стадії [3]:

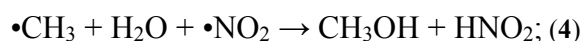
1) фото-дисоціацію пари нітратної кислоти з генерацією радикалів $\bullet OH$ і $\bullet NO_2$:



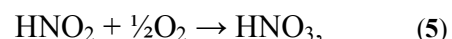
2) активацію метану OH -радикалом з утворенням метильного радикалу:



3) реакцію взаємодії метильного радикалу з водою під час каталітичної дії $\bullet NO_2$:



4) реакцію окиснення нітритної кислоти в нітратну:



яка завершує автокаталітичний цикл конверсії метану в метанол.

III. Розрахункова частина

Визначимо витрату природного газу, яку необхідно подавати до уставу в якості сировини. Для цього знайдемо кількість молей метанолу, що утворюється за 1 год.:

$$V_{CH_3OH} = \frac{2000}{24} \cdot \frac{1}{32 \cdot 10^{-3}} \frac{\text{моль}}{\text{год}} \approx 2600 \frac{\text{моль}}{\text{год}}. \quad (6)$$

Відповідно до механізму реакції, кількість метану, що необхідна для здійснення цієї реакції складає:

$$V_{CH_4} = V_{CH_3OH} \approx 2600 \frac{\text{моль}}{\text{год}}, \quad (7)$$

що відповідає витраті природного газу

$$F_{CH_4} \approx 58 \frac{\text{нм}^3}{\text{год}}. \quad \text{З урахуванням того, що ступінь}$$

конверсії метану до метанолу складає ~10%, витрата газу на вході устави має складати

$$F_{CH_4} \approx 580 \frac{\text{нм}^3}{\text{год}}.$$

Значна кількість природного газу (~90%) не вступає в реакцію. На виході з сепаратора (13) цей газ має практично такий самий склад, як і на вході в уставу, тому він може бути використаний в якості сировини повторно та в якості палива для отримання водяної пари та електроенергії.

Об'ємне співвідношення газ:водяна пара при здійсненні процесу складатиме від 10:1 до 1:1. Для розрахунку візьмемо найдорожчий варіант, коли співвідношення складає 1:1. Тобто витрата

$$\text{води на пароутворення має бути } F_{H_2O} = 1,45 \frac{\text{м}^3}{\text{год}}.$$

Для отримання водяної пари використовується вода, що конденсується після охолодження реакційної суміші у холодильнику (10) (температура ~368 К), та вода, що використовується у якості холодоагенту в холодильнику (12) (температура ~323 К). У середньому температура води, що подається в казан складатиме ~353 К.

Витрата тепла, що необхідно для нагрівання води до температури кипіння складатиме:

$$Q_1 = F_{H_2O} c_{H_2O} \Delta T_{H_2O} = 1450 \cdot 4190 \cdot 20 = 122 \frac{\text{МДж}}{\text{год}}, \quad (8)$$

де $F_{H_2O} = 1450 \frac{\text{кг}}{\text{год}}$ – витрата води в казані;

$$c_{H_2O} = 4190 \frac{\text{Дж}}{\text{кг} \cdot \text{К}} \text{ – теплоємність води;}$$

$$\Delta T_{H_2O} = 20 \text{ К} \text{ – зміна температури води.}$$

Для того щоб перетворити цю кількість води на пару необхідне тепло:

$$Q_2 = F_{H_2O} \lambda_{H_2O} = 1450 \cdot 2,26 \cdot 10^6 = 3277 \frac{\text{МДж}}{\text{год}}, \quad (9)$$

де $\lambda_{H_2O} = 2,26 \cdot 10^6 \frac{\text{Дж}}{\text{кг}}$ – теплота випаровування води.

Температура природного газу на вході до казану становитиме 303 К. Для того, щоб нагріти газ, що подається у реактор до температури процесу, слід витратити таку кількість тепла:

$$Q_3 = F_{CH_4} c_{CH_4} \Delta T_{CH_4} = 26000 \cdot 50,3 \cdot 70 = 91,5 \frac{\text{МДж}}{\text{год}}, \quad (10)$$

де $F_{CH_4} = 26000 \frac{\text{моль}}{\text{год}}$ – витрата газу;

$$c_{CH_4} = 50,3 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}} \text{ – теплоємність газу;}$$

$$\Delta T_{CH_4} = 70 \text{ К} \text{ – зміна температури газу.}$$

Таким чином, загальна витрата кількості тепла (без врахування втрат у навколишнє середовище), що необхідна для здійснення процесу, становить:

$$Q = Q_1 + Q_2 + Q_3 \approx 3500 \frac{\text{МДж}}{\text{год}}. \quad (11)$$

Якщо врахувати коефіцієнт корисної дії казана на рівні ~70%, то можна визначити витрату тепла, яку необхідно отримати в топці казана. Вона дорівнюватиме ~5000 МДж/год.

Кількість газу, що необхідно спалити для отримання такої кількості тепла, можна визначити за формулою:

$$V_n = \frac{Q}{r} = \frac{5000000000 \text{ моль}}{894000 \text{ год}} = 5600 \frac{\text{моль}}{\text{год}}, \quad (12)$$

де $r = 894000 \frac{\text{Дж}}{\text{моль}}$ – теплота згоряння газу, що

відповідає витраті паливного газу $F_n \approx 125 \frac{\text{нм}^3}{\text{год}}$.

З наведеного розрахунку можна зробити висновок, що витрата ~22 % оберненого газу на опалення казана є цілком достатньою і повністю задовольняє енергетичним витратам устави на пароутворення та підігрів реагентів.

Для функціонування устави потрібна електрична енергія. Споживана потужність для освітлення та обігріву реактора, а також на забезпечення циркуляції газу складає 5 кВт/год.

Зведемо показники прямих матеріальних витрат за 1 год. роботи запропонованої устави в таблицю. При розрахунках було використано тарифи на воду та електроенергію для промислових виробництв станом на 01.04.2010 р. Вартість газу українського видобутку складає 85 дол. США/тис. н.м³ або 680 грн./тис. н.м³.

Так як за одну годину устава дозволяє отримати 83,3 кг метанолу, то за даними табл. 1 можна знайти вартість прямих матеріальних витрат на виготовлення 1 т метанолу. Вона складатиме 1859,06 грн./тона. Враховуючи, що ринкова вартість метанолу на українському ринку складає 4000 – 4500 грн./тона, отримані економічні показники нової устави є цілком задовільними.

Прямі матеріальні витрати на 1 год. роботи устави з газовим котлом

Найменування	Кількість	Вартість одиниці, грн.	Сума, грн.
Газ на конверсію	0,058 тис. н.м ³	680	39,44
Електроенергія на освітлювальну уставу	5 кВт/год.	0,7714	3,86
Газ на пароутворення	0,125 тис. н.м ³	680	85,00
Вода	1,45 м ³	2,18	3,16
Кислота нітратна	0,015 т	1560	23,40
Всього	–	–	154,86

Висновки

Запропонована устава характеризується незначною кількістю апаратів, малою метало- та енергоємністю, тому може бути розміщена навіть на автоплатформі. Це дозволить використати такі устави на малих родовищах, до яких недоцільно проводити магістральні газопроводи, на родовищах із малим тиском, наприклад, зі

свердловин вже непридатних для промислового видобування. Крім того, в якості сировини можна використовувати вугільний метан.

На підставі проведеної аналізи, можна зробити висновок, що метанол, який отримано за методом прямої конверсії метану до метанолу в «м'яких» умовах, є цілком конкурентоспроможним, а метод вартий подальшого вдосконалення та впровадження.

Література

1. **Арутюнов В.С.** Окислительная конверсия метана / В.С. Арутюнов, О.В. Крылов // Успехи химии. – 2005. – Т. 74. – № 12. – С.1216-1245. – Библиогр.: с. 1241 - 1245 (296 назв.).
2. **Целищев А.Б., Захарова О.И., Лория М.Г., Захаров И.И.** Физико-химические основы процесса конверсии метана в метанол в «мягких» условиях // Сучасні проблеми фізичної хімії: Матеріали IV Міжнар. Конф. (MODERN PROBLEM OF PHYSIKAL CHEMISTRY 2009). – Донецьк, 2-6 вересня. – 2009. – С.106-107.
3. **Целищев А.Б.** Физико-химические основы фото-автокаталитического процесса окисления метана в метанол / А.Б. Целищев, О.И. Захарова, М.Г. Лория, И.И. Захаров // Вопросы химии и химической технологии. – 2009. - №4. - С. 43-55. Библиогр.: с. 54-55 (30 назв.).
4. **Установка для переробки** вуглеводневої сировини: Пат. 4102 Україна, МКІ В01J12/00. / В.В. Мілоцький, О.Б. Целищев, М.Г. Лорія. - №20031213131; Заявл. 30.12.2003; Опубл. 17.01.2005; Бюл.№1. -8 с.
5. **Целищев О.Б.** Реактор для проведення процесу фото-автокаталітичної конверсії метану у метанол / О.Б. Целищев // Хімічна промисловість України. – 2010. - №4 (99). – С. 8-11. Библиогр.: с. 11 (6 назв.).

Целищев О.Б. – кандидат технічних наук, доцент кафедри комп'ютерно-інтегрованих систем управління.

Рецензент

Кудюков Ю.П. – доктор технічних наук, професор, завідувач кафедри технології переробки полімерів Технологічного інституту Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля.

ТРИБОПОВЕРХНЕВІ ЯВИЩА

УДК 621.891+621.89+621.567; 539.62

Л.М. Солтис, Г.О. Сіренко, Л.Я. Мідак

Вплив орієнтації волокнистих наповнювачів полімерного композиту на зношування та параметри мікрошорсткості поверхонь тертя

*Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,
вул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, 76025, Україна*

Досліджено вплив схем армування волокнистими вуглецевими матеріалами полімерних композитів та схем контактування зразків таких композитів з поверхнею металевого контртіла на інтенсивність зношування пари тертя та на зміну параметрів мікрошорсткості металевої поверхні. Показано, що топографія поверхні металевого контртіла змінюється в процесі тертя карбопластиків з орієнтованими волокнами, але розподіл висот та кривин вершин мікронерівностей поверхні тертя значно віддалений від гауссовського розподілу і наближений до релеевського.

Ключові слова: карбонові волокна, шорсткість, інтенсивність зношування, ізотропна поверхня, тертя, композиційний полімерний матеріал, спектральна щільність, металеве контртіло, кривина поверхні, розподіл Гаусса.

L.M. Soltys, H.O. Sirenko, L.Ya. Midak

The Influence of Orientation of Fibrous Fillers of Polymer Composite on the Wear and Microroughness Parameters of Friction Surfaces

*Vasyl Stefanyk' Precarpathian National University,
57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76025, Ukraine*

The influence of schemes reinforcing by fibrous carbon materials of polymer composites and schemes contacting of samples of these composites with the surface of metal counterface on the intensity of wear of friction pair and on the changing of microroughness parameters of metal surface have been researched. It has been shown that the topography of metal counterface surface changes in friction carbon plastics with oriented fibers, but the allocation of heights and curvatures of microroughness peaks of friction surface far removed from the Gaussian allocation and close to Rayleigh allocation.

Key words: carbon fibers, roughness, intensity of wear, isotropic surface, friction, composite polymer material, spectral density, metal counterface, curvature of surface, Gaussian allocation.

Стаття поступила до редакції 21.01.2011; прийнята до друку 25.02.2011.

Вступ

1. Схеми армування шаруватих композитів та їх контактування зі спряженими поверхнями.

1.1. Для шаруватих композитів необхідне введення чотирьох літер: перша і друга літери позначають орієнтацію шару волокон відносно

поверхні тертя і вектора швидкості відповідно; третя і четверта – орієнтацію волокна шару відносно поверхні тертя і вектора швидкості відповідно [1, 2].

Так, сполучення індексів **RRRR** характеризує схему армування композиту з короткими волокнами, які хаотично розташовані в просторі. Такий композит можна виготовити, якщо до

зразка не прикладати спрямоване зусилля формування [1, 2].

1.2. Шаруваті композити з хаотичним розташуванням коротких або довгих волокон у шарі можна виготовити також при спрямованому зусиллі формування відносно шарів. Наприклад, при пресуванні композицій короткі волокна розташовуються хаотично в шарі, який перпендикулярний зусиллю пресування. Такі схеми реалізуються при армуванні матриці вуглецевим або синтетичним папером.

Для таких композитів можливі три схеми армування (тут літера **R** вказує на випадковий кут нахилу волокон відносно поверхні тертя і вектора швидкості) [1, 2]:

LLLR – шари волокон спрямовані паралельно поверхні тертя (**L**) і вектору швидкості (**L**), а самі волокна шару – рівнобіжно поверхні тертя (**L**) і не мають певної спрямованості до вектора швидкості (**R**);

NNRR – шари волокон спрямовані перпендикулярно поверхні тертя (**N**) і вектору швидкості (**N**), а самі волокна хаотично розташовані відносно поверхні тертя (**R**) і вектора швидкості (**R**);

NLRR – шари волокон спрямовані перпендикулярно поверхні тертя (**N**) і паралельно вектору швидкості (**L**), але самі волокна не мають певної орієнтації відносно поверхні тертя (**R**) і вектора швидкості (**R**).

1.3. Для односпрямованих шаруватих композитів, які виготовляють із стрічок, можливі такі схеми армування [1, 2]:

LLLL – шари волокон стрічки спрямовані паралельно поверхні тертя (**L**) і вектору швидкості (**L**), а самі волокна – рівнобіжно поверхні тертя (**L**) і вектору швидкості (**L**);

LLLT – шари волокон стрічки спрямовані паралельно поверхні тертя (**L**) і вектору швидкості (**L**), а самі волокна – рівнобіжно поверхні тертя (**L**) і прямовисно вектору швидкості (**T**);

NLLL – шари волокон стрічки спрямовані перпендикулярно поверхні тертя (**N**) і паралельно вектору швидкості (**L**), а самі волокна – рівнобіжно поверхні тертя (**L**) і вектору швидкості (**L**);

NLLT – шари волокон стрічки спрямовані перпендикулярно поверхні тертя (**N**) і вектору швидкості (**N**), а самі волокна – рівнобіжно поверхні тертя (**L**) і прямовисно вектору швидкості (**T**);

NNNN – шари волокон стрічки спрямовані перпендикулярно поверхні тертя (**N**) і вектору швидкості (**N**), а самі волокна – прямовисно поверхні тертя (**N**) і вектору швидкості (**N**);

NLNN – шари волокон стрічки спрямовані перпендикулярно поверхні тертя (**N**) і паралельно вектору швидкості (**L**), а самі волокна –

прямовисно поверхні тертя (**N**) і вектору швидкості (**N**).

1.4. Для шаруватих композитів на тканинній основі (текстолітів) необхідно введення шести літер для позначення схем армування: перша і друга літери позначають орієнтацію шару тканини відносно поверхні тертя і вектора швидкості відповідно; третя і четверта літери – орієнтацію волокна основи тканини відносно поверхні тертя і вектора швидкості відповідно; п'ята і шоста літери – орієнтацію волокна підткання відносно поверхні тертя і вектора швидкості відповідно. Таким чином, позначення схем армування для текстолітів читаються так [1, 2]:

NNLT(NT) – шари тканини спрямовані перпендикулярно поверхні тертя (**N**) і вектору швидкості (**N**), волокна основи тканини – рівнобіжно поверхні тертя (**L**) і прямовисно вектору швидкості (**T**), а волокна підткання – прямовисно поверхні тертя (**N**) і вектору швидкості (**T**);

NLLL(NT) – шари тканини спрямовані перпендикулярно поверхні тертя (**N**) і паралельно вектору швидкості (**L**), волокна основи тканини – рівнобіжно поверхні тертя (**L**) і вектору швидкості (**L**), а волокна підткання – прямовисно поверхні тертя (**N**) і вектору швидкості (**T**);

NNNN(LT) – шари тканини спрямовані перпендикулярно поверхні тертя (**N**) і вектору швидкості (**N**), волокна основи тканини – прямовисно поверхні тертя (**N**) і вектору швидкості (**N**), а волокна підткання – рівнобіжно поверхні тертя (**L**) і прямовисно вектору швидкості (**T**);

NLNN(LL) – шари тканини спрямовані перпендикулярно поверхні тертя (**N**) і паралельно вектору швидкості (**L**), волокна основи тканини – прямовисно поверхні тертя (**N**) і вектору швидкості (**N**), а волокна підткання – рівнобіжно поверхні тертя (**L**) і вектору швидкості (**L**);

LLLT(LL) – шари тканини спрямовані паралельно поверхні тертя (**L**) і вектору швидкості (**L**), волокна основи тканини – рівнобіжно поверхні тертя (**L**) і прямовисно вектору швидкості (**T**), а волокна підткання – рівнобіжно поверхні тертя (**L**) і вектору швидкості (**L**);

LLLL(LT) – шари тканини спрямовані паралельно поверхні тертя (**L**) і вектору швидкості (**L**), волокна основи тканини – рівнобіжно поверхні тертя (**L**) і вектору швидкості (**L**), а волокна підткання – рівнобіжно поверхні тертя (**L**) і прямовисно вектору швидкості (**T**).

2. Зв'язок інтенсивності зношування з механічними властивостями композиту [1–13].

За результатами, отриманими в [11], при пошуку узагальненого зв'язку питомої об'ємної інтенсивності зношування з механічними

властивостями односпрямованих карбопластиків на основі ПТФЕ, епоксидної і епоксифенольної матриць, які містять вуглецеві (ВВ), скляні (СВ), з нержавіючої сталі та ароматичного поліаміду волокна, знайдено, що тільки між логарифмом питомої об'ємної інтенсивності зношування $\lg I$ ($\text{мм}^3/\text{Н}\cdot\text{м}$) і логарифмом модуля пружності композиту $\lg E_k$ (ГПа) існує лінійний зв'язок (коефіцієнт кореляції $r_{1,2} = -0,781$ при критичному значенні коефіцієнта кореляції $r_{кр} = 0,303$, ступені вільностей $f = 42$ і рівня значущості $\alpha = 0,05$):

$$\lg I = 0,404 - 2,966 \lg E_k. \quad (1)$$

Аналогічно за результатами [3] такий зв'язок знайдено для композиту з вуглецевими волокнами і орієнтацією волокон $0-90^\circ$ у площині **LOT**. Менш міцний лінійний зв'язок ($r_{1,2} = -0,65$; $r_{кр} [\alpha = 0,05; f = 31] = 0,345$) існує між логарифмом питомої об'ємної інтенсивності зношування і міцністю при міжшаровому зсуві τ_k (МПа) односпрямованого композиту, армованому лише ВВ:

$$\lg I = -5,779 - 6,49 \cdot 10^{-3} \tau_k. \quad (2)$$

Із збільшенням модуля пружності і міцності при міжшаровому зсуві зносостійкість зростає.

3. Зв'язок механічних властивостей композиту і армуючих вуглецевих волокон [1, 2, 4, 5, 9, 10, 13–17].

За результатами [1, 2, 4, 5, 9, 10, 13–17] знайдено, що спостерігається лінійна залежність міцнісних і пружних властивостей односпрямованого епоксикарбопластика композита σ_k , E_k , τ_k від властивостей армуючих вуглецевих волокон σ_B , E_B (табл. 1). Як видно з табл. 1, із збільшенням міцності σ_B і модуля пружності E_B вуглецевих волокон збільшуються міцності при розтягуванні σ_{pk} , стиску σ_{ck} , згині σ_{zk} і міжшаровому зсуві τ_k та

модулі пружності при розтягуванні E_{pk} , стиску E_{ck} і згині E_{zk} композиту. Із збільшенням модуля пружності ВВ E_B зменшується міцність при міжшаровому зсуві композиту τ_k , що пов'язано з поверхневими властивостями ВВ і їх адгезією до полімерної матриці. Між пружними властивостями ВВ і композиту існує більш тісний лінійний зв'язок, ніж між їх міцнісними властивостями (табл. 1).

Як правило, висока міцність і модуль пружності ВВ у композиті на основі політетрафторетиленової матриці (ПТФЕ) не реалізуються. Для ПТФЕ-карбопластиків не знайдено міцного кореляційного зв'язку між фізико-механічними властивостями волокон і композитів. Але разом з тим можна зауважити, що із збільшенням модуля пружності ВВ, які термооброблені при 1120-2770 К і мають $\sigma_B = 1,2-2,9$ ГПа і $E_B = 185-385$ ГПа, модуль пружності при згині композитів на їх основі знижується, а із збільшенням міцності ВВ, які термооброблені при 1770-2270 К, міцність при згині ПТФЕ-композитів зростає. Більш тісний зв'язок існує між кінцевою температурою термообробки вуглецевих волокон і фізико-механічними властивостями композиту: модуль і міцність ПТФЕ-карбопластику при згині знижується із збільшенням T_k волокна. Це пояснюється тим, що для частиннографітованих високоміцних вуглецевих волокон типу НТ реалізується більш сильний адгезійний зв'язок між волокном і матрицею, ніж для графітованих високомодульних волокон типу НМ. Тому перші композити виявляють більш високі значення відносного подовження при розриві, але для обох типів волокон цей показник нижчий, ніж для ненаповненого ПТФЕ.

Таблиця 1

Кореляція властивостей епоксикарбопластика і армуючих ВВ (за результатами [1, 2, 4, 5, 9, 10, 13–17])

Зв'язок	Коефіцієнт кореляції $r_{1,2}$			Рівняння зв'язку
	розрахунковий	критичний при $\alpha = 0,05$	число ступенів вільності f	
$\sigma_{pk} \sim \sigma_B$	0,809	0,277	49	$\sigma_{pk} = -0,497 + 0,754 \sigma_B$
$E_{pk} \sim E_B$	0,958	0,273	50	$E_{pk} = 12,99 + 0,481 E_B$
$\sigma_{ck} \sim \sigma_B$	0,668	0,356	29	$\sigma_{ck} = 0,025 + 0,273 \sigma_B$
$E_{ck} \sim E_B$	0,923	0,393	24	$E_{ck} = 10,17 + 0,487 E_B$
$\sigma_{zk} \sim \sigma_B$	0,811	0,277	49	$\sigma_{zk} = -0,147 + 0,55 \sigma_B$
$E_{zk} \sim E_B$	0,832	0,256	59	$E_{zk} = 33,581 + 0,381 E_B$
$\tau_k \sim \sigma_B$	0,440	0,252	61	$\tau_k = 4,56 + 22,76 \sigma_B$
$\tau_k \sim E_B$	-0,366	0,277	49	$\tau_k = 79,88 - 0,078 E_B$

У табл. 1: σ_{pk} , σ_B , σ_{ck} , σ_{zk} , E_{pk} , E_B , E_{ck} , E_{zk} в [ГПа]; τ_k в [МПа].

Для термотривких матриць з будь-яким типом ВВ або низькомодульних волокон низької або середньої міцності і будь-якої полімерної матриці ці закономірності можуть бути іншими. Так, за результатами, отриманими у [18–20], логарифм питомої об'ємної інтенсивності зношування композиту на основі ароматичного поліаміду і ВВ з довжиною $l_B=25-250$ мкм лінійно зменшується із збільшенням логарифму модуля пружності вуглецевих волокон, при цьому коефіцієнт кореляції між $\lg I$ ($\text{мм}^3/\text{Н}\cdot\text{м}$) і $\lg E_B$ (ГПа) дорівнює $r_{1,2}=0,962$ ($r_{кр}[\alpha=0,05; f=13]=0,514$), а рівняння зв'язку має вигляд:

$$\lg I = -4,645 - 0,614 \lg E_B. \quad (3)$$

де I в $\text{мм}^3/\text{Н}\cdot\text{м}$; E_B в ГПа. Таким чином, визначальними у фрикційних властивостях композиту є властивості вуглецевих волокон.

Мета даної роботи полягала в дослідженні впливу схем армування полімерних композитів волокнистими вуглецевими матеріалами різної текстильної форми та схем контактування зразків таких композитів з поверхнею металевого контртіла на інтенсивність зношування пари тертя та на зміну параметрів мікрошорсткості металеві поверхні зі сталі 45 – щільності ймовірностей розподілу висот вершин та середньої кривини у вершинах мікронерівностей – під час тертя та зношування.

I. Експериментальна частина

1. Матеріали.

Для оцінки впливу орієнтації наповнювача відносно площини ковзання, вектора швидкості та його текстильної форми на інтенсивність зношування і коефіцієнт тертя досліджені карбопластики, які армовані волокнистим (С-50), стрічковим (НВМ-55) та тканинним (Т-1/0) наповнювачами. Композит С-50 був виготовлений на основі епоксидної смоли + 50% низькомодульного волокна грален (LM) з хаотичним розташуванням у напрямку X і Y; композит НВМ-55 – на основі епоксидної + фенолформальдегідної смол (1:1) + 55% графітованої стрічки ЛУ-2 з високоміцними волокнами (НТ); композит Т-1/0 – на основі епоксидної смоли + 60% тканини УУТ-2 з волокнами середньої міцності (МТ).

2. Методика дослідження триботехнічних властивостей на машині тертя ХТІ-72 [20].

2.1. Полімерні зразки у вигляді паралелепіпедів з площиною контактної поверхні 10×10 мм і висотою 15 мм після токарної обробки та фрезерування, послідовно припрацьовували на шліфувальній шкурці та металевому контртілі до досягнення приблизно 100% площі контакту. Металеve контртіло шліфували, а потім обробляли на шліфувальній шкурці у випадкових напрямках (для того, щоб отримати поверхню, яка

була б близькою до ізотропної). Після припрацювання полімерних зразків металеве контртіло знову припрацьовували на шліфувальній шкурці.

2.2. Перша серія випробувань.

Дослідження проводили за схемою [I-5] [20] при швидкості ковзання $V=0,54$ м/с, питомому навантаженні $P=2$ МПа по сталі 45 (НВ 4,35 ГПа; середнє арифметичне відхилення профілю вихідної поверхні $Ra_0=0,35$ мкм) на шляху тертя $S_1=0 \dots 100$ км (С-50; Т-1/0) та $S_2=0 \dots 500$ км (НВМ-55). Температура спряженої поверхні підтримувалась в межах $T=373 \pm 2$ К протічною водою, яка нагніталася через порожнину металевого контртіла за допомогою авторегулюючого термостату. Температура металеві поверхні контртіла визначалася термопарою ХК на відстані $\sim 0,5-1$ мм від поверхні у ділянці сліду тертя (сигнал від термопари ХК записували на ленту потенціометра КСП-4).

2.3. Друга серія випробувань.

Дослідження проводили за схемою [I-5] [20] при швидкості ковзання $V=0,84$ м/с, питомому навантаженні $P=2$ МПа по сталі 45 (НВ 4,7 ГПа; $Ra_0=0,22$ мкм) без мащення на шляху тертя $S=0 \dots 400$ км. Температура спряженої поверхні підтримувалась в межах $T_1=373 \pm 2$ К та $T_2=418 \pm 2$ К протічною водою, яка нагніталася через порожнину металевого контртіла за допомогою авторегулюючого термостату. Температура металеві поверхні контртіла визначалася термопарою ХК на відстані $\sim 0,5-1$ мм від поверхні у ділянці сліду тертя (сигнал від термопари ХК записували на ленту потенціометра КСП-4).

3. Методика експериментального дослідження мікрошорсткості поверхонь тертя.

Профілограми мікрошорсткості знімали за допомогою профілометра-профілографа ВЭИ «Калибр» моделі «201» і моделі «252». Для одного напрямку знімали 50-60 базових довжин профілограм для металевого контртіла і 10-15 базових довжин профілограм для полімерного зразка. Для ізотропної поверхні профілограму знімали під кутом $\sim 45^\circ$ до напрямку ковзання. Ділянки зйомки поверхні були рівнорозподілені за слідом тертя. Статистичні характеристики різних ділянок поверхні були однаковими в статистичному розумінні.

Профілограми оброблялися за методом [21]: знаходили середньоарифметичне відхилення профіля поверхні R_a , щільність нулів D_0 і щільність екстремумів D_{extr} . Виміряна R_a і розрахункова за профілограмами D_0 (для моделі «252» D_0 виміряна) були статистично рівні.

Великий об'єм виборки і рівномірний розподіл її по поверхні забезпечили рівень вмісту довгохвильових компонентів спектру, і, таким чином, показність моментів спектральної щільності. Границя дрібномасштабних мікронерівностей у ділянці малих довжин хвиль

спектру була обмежена величиною, яка не перебільшувала у 2-3 рази похибку вимірювань. Параметр широкосмугаєності α був більше 1,8, тобто тієї величини, яка характерна для «білого шуму». Розглянута ізотропна модель шорсткої поверхні.

II. Результати та обговорення

1. Залежність антифрикційних властивостей карбопластиків від орієнтації волокон, стрічок і тканин наповнювачів.

Властивості карбоволокниту С-50 досліджені для двох напрямків армування NNRR, LLRR; волокниту НВМ-55 для чотирьох – LLLL, NLNN, NNNN, LLLT; карботекстоліту Т-1/10 – для шерсти: NNLT(NN), NNNN(LT), NLNN(LL), NLLL(NN), LLLL(LT), LLLT(LL).

У табл. 2 приведені результати питомої об'ємної інтенсивності зношування карбопластика і спряженої поверхні за першою серією випробувань. Як видно з табл. 2, анізотропія властивостей композиту дуже помітно проявляється для всіх досліджених матеріалів. У табл. 2: вихідне органічне волокно: ГЦ – з гідратцелюлози; ПАН – з поліакрилонітрилу; вуглецеве волокно: LM – низького модуля; НТ – високої міцності; МТ – середньої міцності.

1.1. Інтенсивність зношування карбоволокниту С-50 у LLRR напрямку менша, ніж у напрямку NNRR:

$$\begin{aligned} LLRR < NNRR \\ 39 < 88, \end{aligned} \quad (4)$$

Така ж залежність спостерігається при зношуванні металевої спряженої поверхні:

$$\begin{aligned} LLRR < NNRR \\ 160 < 230. \end{aligned} \quad (5)$$

Головним фактором, який впливає на знос, є орієнтація шарів відносно площини ковзання. Питомий об'ємний знос карбопластику С-50 лінійно змінюється з шляхом тертя.

У мінорантних рядах (4) – (12) під орієнтаційними позначеннями приведені цифри інтенсивності зношування I , $\times 10^{-7}$ мм³/Н·м (для композиту) та I , $\times 10^{-11}$ мм³/Н·м (для металевого контртіла).

1.2. У карбоволокниту НВМ-55 однозначної залежності інтенсивності зношування від орієнтації шарів не виявлено. У початковий період тертя переважним напрямком, який забезпечує мінімальний знос, є напрямком NNNN, однак після 200 км більшу зносостійкість мають зразки, які армовані в NLNN напрямку. Орієнтаційні співвідношення за інтенсивністю зношування (табл. 2)

Таблиця 2

Питома об'ємна інтенсивність зношування карбопластика і спряженої поверхні

Пластик: полімерна матриця	Вуглецевий волокнистий матеріал			Напря армування	Питома об'ємна інтенсивність зношування, мм ³ /Н·м	
	марка	текстильна форма	кінцева температура термо- обробки, К		карбо- пластика ($\times 10^{-7}$)	металевого контртіла ($\times 10^{-11}$)
1. Карбоволокніт: епоксидна смола	грален	волокно;	1973	LLRR	39	160
2. Карбоволокніт: епоксидна смола	грален	ГЦ; LM	1973	NNRR	88	230
3. Карбоволокніт: епоксидна+фенол- формальдегідна смоли (1:1)	ЛУ-2	стрічка; ПАН; НТ	2673	LLLL	8,1	1,1
4. Так само	ЛУ-2	так само	2673	LLLT	7,6	0,5
5. Так само	ЛУ-2	так само	2673	NNNN	6,5	5,1
6. Так само	ЛУ-2	так само	2673	NLNN	5,3	3,6
7. Карботекстоліт: епоксидна смола	УУТ-2	тканина;	1123	LLLL(LT)	41	11
8. Так само	УУТ-2	ГЦ; МТ	1123	LLLT(LL)	38	9
9. Так само	УУТ-2	так само	1123	NNNN(LT)	51	37
10. Так само	УУТ-2	так само	1123	NLNN(LL)	74	68
11. Так само	УУТ-2	так само	1123	NNLT(NN)	76	97
12. Так само	УУТ-2	так само	1123	NLLL(NN)	45	13

виглядають так (у ряду зліва направо інтенсивність зношування зростає):

• **композит:**

$$\text{NLNN} < \text{NNNN} < \text{LLLT} < \text{LLLL} \\ 5,3 < 6,5 < 7,6 < 8,1; \quad (6)$$

• **спряжена металева поверхня:**

$$\text{LLLT} < \text{LLLL} < \text{NLNN} < \text{NNNN} \\ 0,5 < 1,1 < 3,6 < 5,1. \quad (7)$$

Коефіцієнт тертя при цьому змінюється аналогічно :бувши мінімальним на початку шляху тертя для напрямку армування **NNNN**, після 200 км він збільшується і поступається місцем напрямку **NLNN**. Орієнтаційне співвідношення за коефіцієнтом тертя виглядає так (у ряду зліва направо коефіцієнт тертя зростає):

• **0-200 км:**

$$\text{NNNN} < \text{NLNN} < \text{LLLT} < \text{LLLL}; \quad (8)$$

• **200-450 км:**

$$\text{NLNN} < \text{LLLL} < \text{LLLT} < \text{NNNN}. \quad (9)$$

1.3. Для карботекстоліту Т-1/10 мінімальний знос забезпечується для випадку **LLLL(LT)**, коли шари та волокна основи в шарі паралельні площині ковзання і вектору швидкості. Знос карботекстоліту збільшується при зміні орієнтації шарів тканини від паралельного до перпендикулярного. Напрямок армування помітно впливає на коефіцієнт тертя карботекстоліту в період припрацювання, а в сталому режимі тертя різниці невеликі. Орієнтаційні співвідношення для карботекстоліту і шляху тертя 100 км виглядають так:

• за коефіцієнтом тертя (у ряду зліва направо величина коефіцієнта зростає):

$$\text{LLLL(LT)} < \text{LLLL(LL)} < \text{NLLL(NN)} < \\ < \text{NNNN(LT)} < \text{NNLT(NN)} < \text{NLNN(LL)}; \quad (10)$$

• за інтенсивністю зношування карботекстоліту (у ряду зліва направо інтенсивність зношування зростає):

$$\text{LLLL(LL)} < \text{LLLL(LT)} < \text{NLLL(NN)} < \\ < \text{NNNN(LT)} < \text{NLNN(LL)} < \text{NNLT(NN)} \\ 38 < 41 < 45 < 51 < 74 < 76; \quad (11)$$

• за інтенсивністю зношування поверхні металевого контргіла (у ряду зліва направо інтенсивність зношування зростає):

$$\text{LLLL(LL)} < \text{LLLL(LT)} < \text{NLLL(NN)} < \\ < \text{NNNN(LT)} < \text{NLNN(LL)} < \text{NNLT(NN)} \\ 9 < 11 < 13 < 37 < 68 < 97. \quad (12)$$

Узагальнений висновок можна зробити за впливом **T_k** вуглецевого матеріалу на зношування карбопластиків [збільшення **T_k** зменшує зношування:

I□ (1123 K) > I□□ (1973 K) > I□□□ (2673 K) і впливом структури наповнювача (зношування зменшується від волокон хаотичної до тканної і спрямованої орієнтації).

Проведені дослідження показали, що зношування карбопластиків значно залежить не тільки від орієнтації шарів тканини відносно поверхні тертя, але і від орієнтації шарів відносно вектора швидкості, а також орієнтації волокон основи та підткання відносно поверхні тертя і вектора швидкості. У зв'язку з цим було цікаво виявити внесок в анізотропію антифрикційних властивостей карботекстолітів орієнтації кожного елемента структури: шарів тканини, волокон основи, волокон підткання. При обробці результатів експериментів був складений неоптимальний (табл. 3) план і отримані наближені рівняння інтенсивності зношування карботекстоліту.

1.4. Досліджували карботекстоліт на основі епоксидної смоли + 60% вуглецевої тканини УУТ-2 (**T_k**=1120 K). Результати експерименту обробляли по методу напівблочних планів першого порядку. Рівняння інтенсивності зношування ($\times 10^{-6}$ мм³/Н·м) має вигляд:

$$I = 6,45 + 2,813X_1 - 1,713X_2 + 2,097X_3 + \\ + 2,623X_4 - 1,977X_5 - 1,633X_6. \quad (13)$$

Ранжування факторів за методом випадкового балансу і рівнях значущості дозволило отримати таку нерівність:

$$X_1 > X_4 > X_3 > X_6 > X_2 > X_5. \quad (14)$$

Таким чином, встановлено, що визначальний вплив на зношування карботекстоліту мають два фактори: орієнтація шарів тканини відносно площини ковзання і орієнтація волокон основи відносно площини ковзання і вектора швидкості.

1.5. За планом (табл. 3) досліджено також вплив напрямку шарів вуглецевої тканини і волокон на антифрикційні властивості карботекстоліту на основі алюмофенілсилоксанової + епоксидної смол + 60% графітованої тканини ТГН-2м типу LM (**T_k**=2670 K) із гідратцелюлози з низькомодульними волокнами при терті по титановому стопу ПТ-3В (**R_{a0}**=0,24 мкм) у модельній океанській воді [склад (г/л): 26,518 NaCl + 2,447 MgCl₂·6H₂O + 6,765 MgSO₄·x6H₂O + 2,252 CaCl₂·6H₂O + 0,725KCl + 0,202NaHCO₃ + 0,083NaBr] при **P**=2 МПа; **V**=0,3 м/с; **T**=306±2 K; **S**=10 км. При цьому значення критеріїв гідродинамічних ефектів склали **S_h**=7,6·10⁻¹³ м²; **S_m**=1,7·10⁻⁸; **S_ε**=1,9·10⁻⁵ Н [22].

Коефіцієнт тертя карботекстоліту для різних схем випробувань змінюється від 0,13 до 0,27, середнє квадратичне відхилення профілю поверхні **R_q** стопу ПТ-3В у кінці тертя – від 0,75 до 1,87 мкм. При введенні у карботекстоліт порошка ПТФЕ коефіцієнт тертя мало залежав від розташування шарів тканини та волокон і дорівнював 0,21-0,23, а середнє квадратичне відхилення профілю поверхні (**R_q**=0,19–0,28 мкм) стопу ПТ-3В у кінці тертя наближалось до вихідного (**R_q**=0,30 мкм).

Схема випробувань карботекстоліту*

Номер точки плану	Фактор і рівень						Позначення на схемі випробувань
	T/F	T/V	O/F	O/V	П/F	П/V	
	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	X ₅	X ₆	
1	+1	-1	+1	+1	-1	-1	NLNN(LL)
2	+1	+1	+1	+1	-1	+1	NNNN(LT)
3	+1	-1	-1	-1	+1	+1	NLLL(NN)
4	+1	+1	-1	+1	+1	+1	NNLT(NN)
5	-1	-1	-1	-1	-1	+1	LLLL(LT)
6	-1	-1	-1	+1	-1	-1	LLLT(LL)

* Умовні позначення: **T** – тканина; **O** – основа; **П** – підткання; (+1) – перпендикулярний, (-1) – паралельний напрямку армування; **F** – площина тертя; **V** – вектор швидкості ковзання.

Обробка експериментальних даних дозволила отримати рівняння інтенсивності зношування ($\times 10^{-6}$ мм³/Н·м):

• для вихідного карботекстоліту (без домішок):

$$I_1 = 11,967 - 1,269X_1 - 1,473X_2 - 3,314X_3 - 5,225X_4 + 2,045X_5 + 3,753X_6; \quad (15)$$

$$I_2 = 8,633 - 1,865X_1 - 1,366X_2 - 3,07X_3 - 4,254X_4 + 1,205X_5 + 2,89X_6; \quad (16)$$

• для карботекстоліту з домішкою 14% порошку ПТФЕ:

$$I_1 = 18,590 - 1,477X_1 - 2,277X_2 + 0,285X_3 + 1,167X_4 - 1,767X_5 - 3,443X_6; \quad (17)$$

$$I_2 = 10,077 - 0,261X_1 - 0,527X_2 - 0,028X_3 + 0,275X_4 - 0,234X_5 - 0,801X_6; \quad (18)$$

де інтенсивність зношування відповідає шляху тертя I_1 (S=0-5 км); I_2 (S=5-10 км).

Для карботекстоліту величина лінійних ефектів складає максимум 50% і мінімум 11% від середнього ефекту. Для карботекстоліту з домішкою 14% порошку ПТФЕ величина лінійних ефектів складає максимум 18% і мінімум 0,3% від середнього ефекту. Таким чином, введення порошку ПТФЕ в карботекстоліт зменшує вплив орієнтації шарів тканини і волокон на процеси зношування карботекстоліту.

Ранжування факторів за методом випадкового балансу і рівнях значущості дозволило отримати такі нерівності за інтенсивністю зношування (у ряду зліва направо інтенсивність зношування зменшується):

• для вихідного карботекстоліту (без домішок):

$$I_1: X_4 > X_6 > X_3 > X_5 > X_2 > X_1; \quad (19)$$

$$I_2: X_4 > X_3 > X_6 > X_1 > X_2 > X_5; \quad (20)$$

• для карботекстоліту з домішкою 14% порошку ПТФЕ:

$$I_1: X_6 > X_2 > X_5 > X_1 > X_4 > X_3; \quad (21)$$

$$I_2: X_6 > X_2 > X_4 > X_1 > X_5 > X_3; \quad (22)$$

Для вихідного карботекстоліту максимальний вплив на інтенсивність зношування надає орієнтація волокон основи відносно напрямку ковзання, потім – орієнтація волокон основи відносно поверхні тертя, а мінімальний – орієнтація шарів тканини. При введенні порошку ПТФЕ в карботекстоліт вплив орієнтації тканини відносно напрямку ковзання збільшується.

При переході від паралельного до перпендикулярного напрямку волокон основи і шарів тканини і, навпаки, від перпендикулярного до паралельного напрямку волокон підткання відносно поверхні тертя і напрямку ковзання знос зменшується. При терті карботекстоліту з домішкою порошку ПТФЕ для напрямку шарів тканини ця закономірність зберігається, а для орієнтації волокон змінюється.

2. Дослідження топографії поверхні металевго контртіла в процесі тертя карбопластиків з орієнтованими волокнами.

Досліджували зміну розподілу щільності ймовірностей висот вершин $p(\epsilon_1 \square)$ і середньої кривини у вершинах мікронерівностей $H(\epsilon_1 \square)$ сталеві поверхні на шляху тертя 0...400 км до і після тертя та зношування без мащення карбопластика [на основі епоксидної + фенолформальдегідної смол та вуглецевої стрічки ЛУ-2 з волокнами **HM**, які орієнтовані у напрямках **LLLL**, **LLLT**, **NNNN**] за другою серією випробувань.

Розрахункові формули приведені в [23] для щільності ймовірностей розподілу висот вершин ізотропної поверхні та в [24] для розподілу середньої кривини у вершинах мікронерівностей, де $\epsilon_1 \square$ – нормована безрозмірна висота мікронерівностей.

Як видно з рис. 1, розподіл щільності ймовірностей розподілу висот вершин поверхні сталі 45 із збільшенням шляху тертя змінюється по-різному для кожної із орієнтації волокон.

Розподіл щільності висот вершин вихідної поверхні не підпорядкований гауссовському розподілу. Для **LLLL**-орієнтації **BB** (рис. 1a) і

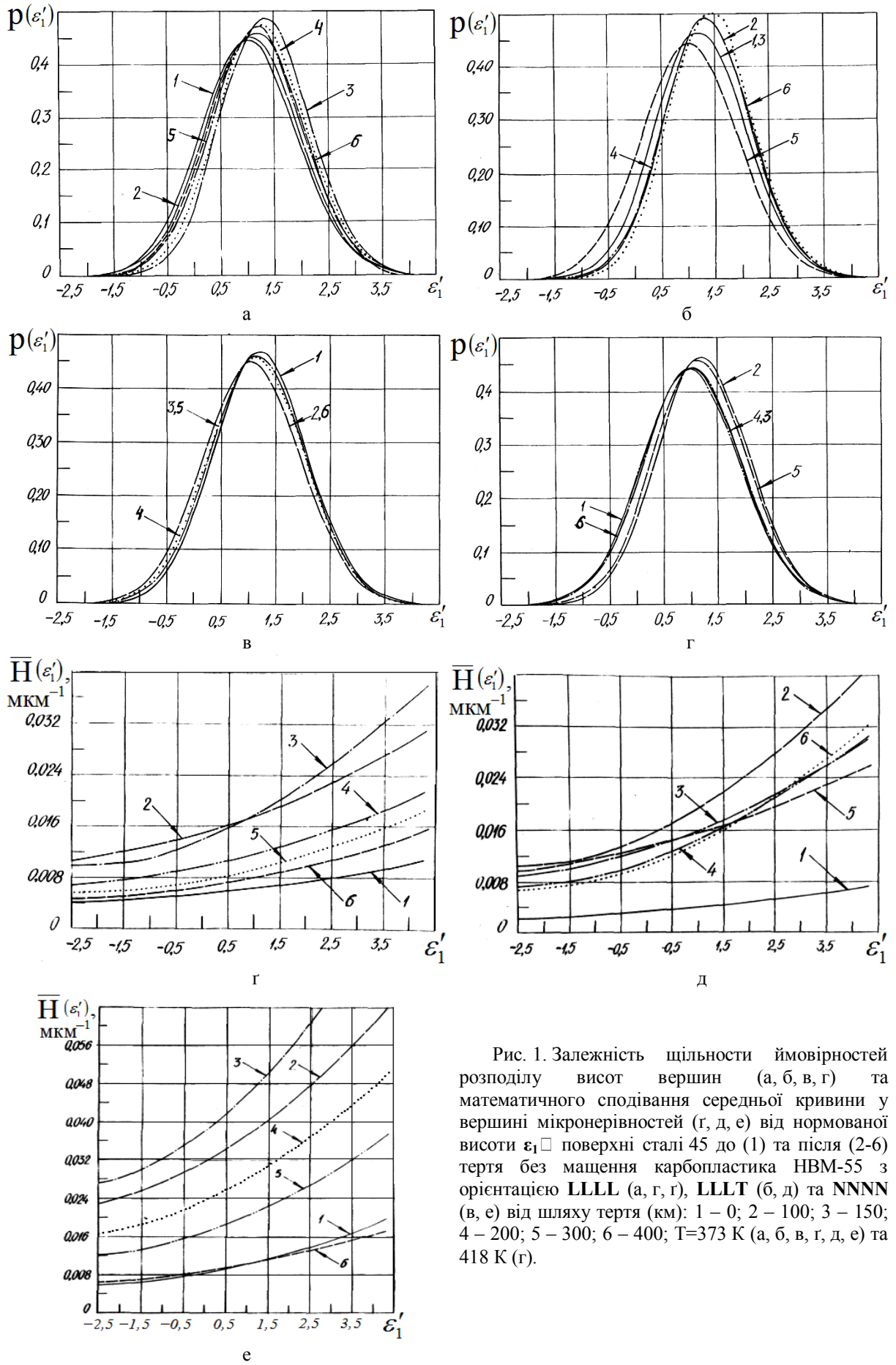


Рис. 1. Залежність щільності ймовірностей розподілу висот вершин (а, б, в, г) та математичного сподівання середньої кривини у вершині мікронерівностей (г, д, е) від нормованої висоти ε_1 поверхні сталі 45 до (1) та після (2-6) тертя без мащення карбопластика НВМ-55 з орієнтацією LLLL (а, г, г), LLLT (б, д) та NNNN (в, е) від шляху тертя (км): 1 – 0; 2 – 100; 3 – 150; 4 – 200; 5 – 300; 6 – 400; $T=373$ К (а, б, в, г, д, е) та 418 К (г).

значною мірою для LLLT-орієнтації ВВ (рис. 1б) при збільшенні шляху тертя до 150 км (LLLL) та до 100 км (LLLT) проходить збільшення ймовірності появи високих піків, а розподіл висот вершин поверхні стали ще більше, ніж для вихідної поверхні, і віддаляється від гауссовського розподілу. Параметр широко-смугастості спектру α зменшується, що говорить про звуження діапазону довжин хвиль. Для LLLL-орієнтації в діапазоні 200-400 км проходять значні коливання розподілу відносно вихідного розподілу висот вершин.

Для NNNN-орієнтації (рис. 1в) спостерігається зміщення розподілу висот вершин до гауссовського на початковому шляху тертя (0...100 км), а надалі спостерігається невелике коливання розподілу. Разом з тим для всіх випадків $\alpha < 15$. Збільшення температури поверхні від 373 до 418 К не змінює виявлених закономірностей (пор. рис. 1а і рис. 1г). Для розподілу середніх кривин у вершині мікронерівностей металеві поверхні (рис. 1г, д, е) спостерігається загальна закономірність: із збільшенням шляху тертя до 100-150 км середні кривини зростають, потім до 400 км розподіл кривин поступово наближається до вихідної поверхні. За мінімальною зміною розподілу кривини спряженої сталеві поверхні орієнтацію ВВ карбопластика можна укласти до такого ряду:

$$LLLT < LLLL < NNNN. \quad (23)$$

Висновки

1. Виявлено, що анізотропія фізико-механічних, в тому числі і фрикційних, властивостей орієнтованих волокнитів та вуглецевих волокнистих матеріалів має місце при всіх схемах армування та випробувань

2. Знайдено, що між пружними властивостями вуглецевих волокон і композиту існує більш тісний лінійний зв'язок, ніж між їх міцнісними властивостями. Крім того, знайдено, що надійний лінійний зв'язок існує між фізико-механічними властивостями композиту та кінцевою температурою термообробки вуглецевих волокон.

3. При пошуку узагальненого лінійного зв'язку інтенсивності зношування та фізико-механічними властивостями композитів знайдено, що між логарифмом інтенсивності зношування та логарифмом модуля пружності та міцності при міжшаровому зсуві композиту надійний лінійний

зв'язок існує: із збільшенням модуля пружності та міцності при міжшаровому зсуві зносостійкість зростає, що пов'язано з властивостями армуючих волокон.

4. З'ясовано, що для переважної більшості схем армування і випробувань орієнтованих карбопластиків на початку тертя зберігаються орієнтаційні співвідношення у часі випробувань за мінімальним коефіцієнтом тертя, інтенсивностей зношування карбопластика та спряженої металеві поверхні, коли шари і самі волокна наповнювача розташовані перпендикулярно поверхні тертя і вектора швидкості (для інтенсивності зношування) та паралельно поверхні тертя та перпендикулярно або паралельно напрямку ковзання (для коефіцієнта тертя). З часом випробувань або (та) зміні температури ці орієнтаційні співвідношення змінюються до орієнтації волокон паралельно поверхні тертя і перпендикулярно вектору швидкості, а орієнтація шарів волокон – паралельно вектору швидкості та паралельно або перпендикулярно поверхні тертя.

5. Виявлено, що розподіли щільностей ймовірностей висот вершин вихідної металеві поверхні та поверхні, що утворюється в процесі тертя та зношування орієнтованих карбопластиків значно віддалені від гауссовського розподілу, а більш наближені до граничного релеєвського розподілу. При орієнтації шарів і волокон композиту відносно спряженої металеві поверхні та вектору швидкості на початку тертя спостерігається збільшення ймовірностей появи високих піків, а розподіл висот вершин ще більше, ніж для вихідної поверхні, віддаляється від гауссовського розподілу і при тривалому випробуванні відбуваються значні коливання цього розподілу відносно вихідного. А при перпендикулярній орієнтації шарів і волокон композиту відносно спряженої поверхні та вектору швидкості спостерігається зміщення розподілу щільності ймовірностей висот вершин мікронерівностей до гауссовського на початку випробувань, а надалі спостерігаються незначні коливання розподілу. Зростання температури металеві поверхні не змінює цих закономірностей. Для розподілу середніх кривин у вершинах мікронерівностей металеві спряженої поверхні під час тертя та зношування орієнтованого карбопластика спостерігається загальна закономірність: на початку випробувань середні кривини зростають, а потім розподіл кривин поступово наближається до вихідної металеві поверхні.

Література

1. Сіренко Г.О., Свідерський В.П., Мідак Л.Я., Дробот О.С. Вплив орієнтації структурних елементів наповнювачів на триботехнічні властивості полімерних композитів // Проблеми трибології. – 2004. – № 2. – С. 63 – 72.
2. Сіренко Г.О., Мідак Л.Я., Свідерський В.П., Дробот О.С., Караванович Л.В. Вплив суміжних поверхонь на антифрикційні властивості композиційних полімерних матеріалів. Орієнтовані

- карбопластики // Фізика і хімія твердого тіла. – 2005. – Т. 6, № 2. – С. 317 – 326.
3. **Heh-Won Chang.** Wear characteristics of composites: effect of fiber orientation // *Wear.* – 1983. – Vol. 85, N 1. – P. 81 – 91.
 4. **Suh Nam P.** The delamination theory of wear // *Wear.* – 1974. – Vol. 5A. – P. 5 – 12.
 5. **Sung Nak-Ho, Suh Nam P.** Effect of fiber reinforced polymeric composites // *Wear.* – 1979. – Vol. 53, N 1. – P. 129 – 141.
 6. **Tsukisoe T., Ohmae N.** Wear performance of indirectionally oriented carbon-fiber-reinforced plastics // *Tribology International.* – 1975. – Vol. 8, N 4. – P. 171 – 175.
 7. **Tsukisoe T., Ohmae N.** Wear mechanism of unidirectionally oriented fiber-reinforced plastics // *Proc. Intern. Conf. on Wear of Materials.* – St. Luuis: Amer. Soc. Mech. Eng. – 1977. – P. 518 – 525.
 8. **Tsukisoe T., Ohmae N.** Wear mechanism of unidirectionally oriented fiber-reinforced plastics // *Trans. ASME.* – 1977. – Vol. 99, Ser. F, N 4. – P. 401 – 407.
 9. **Tsukisoe T., Ohmae N.** Tribomechanics of carbon-fiber-reinforced plastics // *Industrial Lubrication and Tribology.* – 1976. – Vol. 28, N 1. – P. 19 – 25.
 10. **Ohmae N., Kobayashi K., Tsukisoe T.** Characteristics of fretting of carbon fiber reinforced plastics // *Wear.* – 1974. – Vol. 29, N 3. – P. 345 – 353.
 11. **Tsukisoe Tadasu, Ohmae Nobuo.** Friction and wear performance of Unidirectionally Oriented Class, Carbon, Aramid and Stainless Steel Fiber-Reinforced Plastics // *Friction and Wear Polymer. Composite.* – Amsterdam. – 1986. – P. 205 – 231.
 12. **Цукитэн Масаси.** Характеристики истирания композиционных материалов, однонаправленно армированных волокнами // *Кека пурасутиккусу.* – 1979. – Т. 25, № 1. – С. 23 – 30.
 13. **Варшавский В.Я.** Композиционные материалы на основе углеродных волокон // *Химия и технология высокомолекулярных соединений (итоги науки и техники).* – Москва: ВИНТИ, 1977. – Т. 9. – С. 161 – 208.
 14. **Исикава Т.** Углеродные волокна // *Хемэн.* – 1970. – Т. 8, № 9. – С. 543 – 560.
 15. **Конкин А.А.** Жаростойкие (углеродные волокна) // *Термостойкие и негорючие волокна.* – Москва: Химия, 1978. – С. 217 – 240.
 16. **Конкин А.А., Коннова Н.Ф.** Механические и физико-химические свойства углеродных волокон // *Журнал Всесоюз. хим. общ-ва им. Д.И. Менделеева.* – 1978. – Т. 23, № 3. – С. 259 – 263.
 17. **Конкин А.А.** Углеродные и другие жаростойкие волокнистые материалы. – Москва: Химия, 1974. – 367 с.: ил.
 18. **Сиренко Г.А.** Антифрикционные карбопластики. – Киев: Техніка, 1985. – 196 с.: ил.
 19. **Сиренко Г.А., Свидерский В.П., Герасимов В.Д., Никонов З.Н.** Антифрикционные термостойкие полимеры. – Киев: Техніка, 1978. – 246 с.: ил.
 20. **Сиренко Г.О.** Створення антифрикційних матеріалів на основі порошків термотривких полімерів та вуглецевих волокон: Дис. на здобуття наук. ступеня докт. технічних наук: спец. 05.16.06 – порошкова металургія та композиційні матеріали, Хмельницький технологічний ін-т. – Захищ. 8.12.1997 в Ін-ті проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАНУ. – Київ, 1997. – 537 с.: іл., табл. – Бібліогр.: с. 432 – 451 (275 назв).
 21. **Сиренко Г.О., Семенюк М.Ф., Солтис Л.М.** Методика експериментального дослідження нано- та мікрошорсткості поверхні за допомогою моделі випадкового поля // *Вісник Прикарп. нац. ун-ту ім. Василя Стефаника. Серія Хімія.* – Івано-Франківськ: 2010. – Вип. X. – С. 123 – 140.
 22. **Сиренко Г.А., Кутьков А.А., Свидерский В.П.** О механизме трения полиамидов при смазке полиорганосилоксанами // *Применение синтетических материалов.* – Кишинев: Картя Молдовеняске, 1975. – С. 184 – 197.
 23. **Сиренко Г.О., Семенюк М.Ф., Солтис Л.М.** Щільність ймовірностей розподілу висот вершин шорстких поверхонь твердих тіл, змодельованих випадковим полем // *Фізика і хімія твердого тіла.* – 2010. – Т. 11, № 3. – С. 768-779.
 24. **Сиренко Г.О., Семенюк М.Ф., Солтис Л.М.** Розподіл кривин у вершинах мікро- та нанонерівностей шорстких поверхонь твердих тіл, змодельованих випадковим полем // *Фізика і хімія твердого тіла.* – 2010. – Т. 11, № 4. – С. 914-927.

Солтис Л.М. – аспірант кафедри неорганічної та фізичної хемії.

Сиренко Г.О. – доктор технічних наук, професор, завідувач кафедри неорганічної та фізичної хемії.

Мідак Л.Я. – кандидат хімічних наук, доцент кафедри неорганічної та фізичної хемії.

Рецензент

Свидерський В.П. – кандидат технічних наук, доцент кафедри зносостійкості та надійності машин Хмельницького національного університету.

НАВЧАЛЬНІ ПРОГРАМИ З ХЕМІЇ

УДК 615.45.(0.75.8); 615.011(0.75); 54;615.15; 615.012[014:615.45]001.89; 615(075.8)

Г.О. Сіренко, М.А. Мазепа, Л.В. Базюк

Навчальна програма поглибленого вивчення спеціального курсу «Фармацевтична хемія та фармакологія»

*Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,
вул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, 76025, Україна*

Сіренко Г.О., Мазепа М.А., Базюк Л.В. Навчальна програма поглибленого вивчення спеціального курсу «Фармацевтична хемія та фармакологія». – Методична розробка. – Івано-Франківськ: Прикарп. нац. ун-т ім. В.Стефаника, 2010. – 12 с.

Репрезентовано навчальну програму поглибленого вивчення спеціального курсу «Фармацевтична хемія та фармакологія». Програма містить розділи: загальна фармацевтична хемія, фармакологія, аптечна технологія ліків. Затверджено на засіданні кафедри неорганічної та фізичної хемії 29 грудня 2010 року (протокол № 5).

Навчальна програма призначена для підготовки студентів за спеціальністю «Хемія» в університетах класичного типу. Літ. джерел 89.

Ключові слова: фармакологія, лікарські засоби, антибіотики.

Програма постуила до редакції 31.01.2011; прийнята до друку 25.02.2011.

I. Загальна фармацевтична хемія

1. Вступ, предмет, зміст, мета та завдання фармацевтичної хемії. Зв'язок фармацевтичної хемії з іншими науками. Коротка історія розвитку фармацевтичної хемії. Сучасні проблеми та перспективи розвитку фармацевтичної хемії.

2. Основні принципи класифікації фармацевтичних препаратів. Джерела та способи одержання лікарських речовин. Природні речовини (неорганічні та органічні), синтетичні та напівсинтетичні лікарські речовини.

3. Фармацевтична аналіза, її особливости. Методи ідентифікації та кількісного визначення лікарських речовин. Випробування на чистоту. Джерела та причини появи домішок у лікарських засобах. Аналіза лікарських форм. Визначення прозорости та ступеня каламутности рідин. Визначення ступеня забарвлення рідин. Стабільність та умови збереження лікарських засобів. Система контролю якості лікарських засобів.

4. Якісна елементна аналіза речовин органічної природи. Визначення Карбону та Гідрогену. Визначення Оксигену, Нітрогену, Сульфур, галогенів. Визначення функціональних груп: спиртовий гідроксил, фенольний гідроксил, альдегідна група, карбоксильна група, естерна

група, амідна група, первинна ароматична аміногрупа.

5. Основні етапи пошуку та створення нових лікарських речовин. Зв'язок між структурою хемічних сполук та їх дією на організм. Залежність фармакологічної дії від фізичних та хемічних властивостей лікарських засобів.

6. Закон України про лікарські засоби. Державні принципи та положення, що регламентують якість лікарських засобів. Державна фармакопея України. Міжнародна фармакопея.

1.1. Неорганічні лікарські засоби.

1. Лікарські засоби первнів VII групи Періодичної системи первнів. Лікарські препарати галогенів з Гідрогеном: кислота хлоридна концентрована; кислота хлоридна розведена. Лікарські засоби солей гіпохлоритної та хлоридної кислот: хлорне (білильне) вапно. Галогеніди лужних металів: натрію хлориду; натрію броміду; калію броміду; натрію йодиду; калію йодиду. Лікарські засоби – похідні Йоду: йод; розчин йоду спиртовий 5%-вий; розчин йоду спиртовий 10%-вий; йодинол. Лікарські засоби – похідні Мангану: калію перманганату. Лікарські засоби гідроген пероксиду та його похідних:

гідроген пероксиду розчин (3%); гідроперит; магнію пероксид.

2. Лікарські речовини VI групи. Сполуки Оксигену. Вода очищена та вода для ін'єкцій. Лікарські засоби Сульфуру: натрію тіосульфат; натрію сульфат; сірка осаждена.

3. Лікарські засоби V групи Періодичної системи первнів. Неорганічні препарати Нітрогену, його водневі та кисневі сполуки: азоту закис; натрію нітрит; амоніяку розчин концентрований. Лікарські засоби Арсену та Бісмуту: миш'яковистий ангідрид; бісмуту нітрат основний.

4. Лікарські засоби похідних первнів IV групи Періодичної системи первнів. Сполуки Карбону (вугілля активоване; натрію гідрогенкарбонат), Силіцію та Плюмбуму.

5. Лікарські засоби, похідні первнів III групи Періодичної системи первнів. Сполуки Бору (кислота борна; натрію тетраборат) та Алюмінію (алюмінію гідроксид) як лікарські препарати.

6. Лікарські речовини II групи Періодичної системи первнів. Препарати Магнію: магнію оксид легкий; магнію оксид важкий; магнію сульфат; магнію карбонат легкий; магнію карбонат важкий. Препарати Кальцію та Барію: кальцію хлорид дигідрат; кальцію хлорид гексагідрат; барію сульфат. Лікарські засоби Цинку та Меркурію: цинку оксид; цинку сульфат гептагідрат; меркурій(II)хлорид; меркурій (II) оксид жовтий; меркурій(II)оксиціанід.

7. Лікарські засоби первнів I групи Періодичної системи. Лужні метали та їх сполуки. Сполуки Купруму: купрум(II)сульфат пентагідрат. Препарати Аргентуму; аргентум (I) нітрат. Колоїдні засоби Аргентуму: коларгол; протаргол.

8. Лікарські засоби похідних первнів VIII групи Періодичної системи первнів. Препарати Феруму та його сполук: ферум(II)сульфат гептагідрат.

9. Лікарські речовини з радіоактивними ізотопами (радіофармацевтичні препарати). Особливості аналізу радіоактивних лікарських засобів. Радіофармацевтичні лікарські засоби: розчину натрію фосфату, міченого фосфором-32, для ін'єкцій; розчину натрію *o*-йодгіпурату, міченого йодом-131, для ін'єкцій.

1.2. Органічні лікарські препарати.

1. Класифікація лікарських речовин органічної природи. Аліфатичні та аліциклічні сполуки. Лікарські препарати аліфатичного ряду. Парафіни та їх галагенопохідні: хлороформ; йодоформ; етилхлорид; фторотан. Препарати аліциклічного ряду: циклопропан; похідні адамантану.

2. Лікарські препарати з групи спиртів аліфатичного ряду: етанол (96%); гліцерин; гліцерин (85%). Лікарські речовини – похідні

альдегідів аліфатичного ряду: формальдегіду розчин (35%); гексаметилентетрамін; хлоралгідрат.

3. Лікарські препарати солей карбонових кислот аліфатичного ряду: калію ацетат; кальцію глюконат; кальцію лактат пентагідрат; натрію цитрат; натрію гідроксид.

4. Амінокислоти аліфатичного ряду та їх похідні. Кислота глітамінова, метіонін, аміналон, цистеїн, аланін, динатрію едетат, розчин тетацін-кальцію 10% для ін'єкцій.

5. Лікарські речовини на основі етерів та естерів. Етери неорганічних кислот. Похідні аліфатичних та арилаліфатичних етерів: ефір медичний; дифенгідраміну гідрохлорид. Похідні естерів неорганічних кислот: гліцерину тринітрату розчин; ериніт; кальцію гліцерофосфат; фітин; міелосан. Похідні естерів арилаліфатичних кислот: апрофен; спазмолітин.

6. Похідні амідів карбонатної кислоти. Уретани (мепротан) та уреїди (бромізоовал). Загальна характеристика похідних *bis*-(β -хлоретил) аміну. Новембіхін, циклофосфамід, сарколізин, хлорбутин.

7. Лікарські речовини – похідні аліциклічних сполук (циклоалканів, циклопарафінів) і терпеноїдів. Похідні циклоалканів: циклопропан; мідантан; ремантадин; глудантан. Похідні терпеноїдів. Лікарські засоби моноциклічних терпеноїдів: ментол рацемічний; валідол; терпінгідрат. Лікарські засоби біциклічних терпеноїдів: камфора рацемічна; бромкамфора; кислота сульфокамфорна.

8. Ароматичні органічні сполуки. Лікарські препарати групи фенолів: фенол; тимол; резорцин; фенофталеїн; ксероформ; оксолін. Загальна характеристика ацетамінопохідних ароматичного ряду. Препарати *n*-амінофенолу (фенацетин, парацетамол, ксикаїн, тримекаїн).

9. Ароматичні кислоти та їх солі. Похідні бензойної кислоти: кислота бензойна; натрію бензоат. Похідні фенолокіслот. Похідні саліцилової кислоти: кислота саліцилова; натрію саліцилат; кислота ацетилсаліцилова; фенілсаліцилат; саліциламід; оксафенамід; дерматол.

10. Лікарські засоби ароматичних амінокислот. Загальна характеристика похідних *n*-амінобензойної кислоти: анестезин; прокаїну гідрохлорид; прокаїнамід гідрохлорид; дикаїн. Похідні *n*-аміносаліцилової кислоти: натрію *n*-аміносаліцилат; бепакс. Похідні *o*-амінобензойної (антранілової) кислоти: кислота мефенамінова; мефенаміну натрієва сіль. Похідні фенілоцтової кислоти: натрію диклофенак.

11. Лікарські препарати сульфокислот ароматичного ряду. Загальна характеристика. Лікарські засоби хлорпохідних амідів сульфокислот (хлорамін та пантоцид). Похідні алкілуреїдів сульфокислот: бутамід; хлорпропамід; букарбан; глібенкламід; предіан.

12. Лікарські речовини – похідні амідів сульфанілової кислоти (сульфаніламідні препарати): класифікація, методи одержання та аналізи, властивості. Стрептоцид, стрептоцид розчинний, сульфацил-натрій, сульгін, уросульфан, норсульфазол, норсульфазол-натрій, етазол, етазол-натрій, сульфадимезин, фталазол, сульфадиметоксин, сульфален, сульфазин, сульфаметоксазол, бактрим, сульфапіридазин, сульфапіридазин-натрій, фтазин, салазопіридазин, салазодиметоксин.

13. Препарати на основі барвників трифенілметанового ряду.

14. Хеміотерапевтичні засоби. Загальна характеристика. Органічні препарати Арсену та Меркурію.

1.3. Лікарські засоби гетероциклічного ряду.

1. Загальна характеристика і класифікація гетероциклічних сполук та їх похідних. Лікарські речовини – похідні етиленіміну (тіофосфамід, тіодипін, бензотеф, іміфос).

2. П'ятичленні гетероцикли з одним гетероатомом. Похідні 5-нітрофурфуролу як протимікробні засоби. Лікарські препарати ряду фурану: нітрофуран; нітрофурантоїн; фуразолідон; фурсемід. Похідні бензофурану. Похідні бензофурану як антиаритмічні засоби. Засоби, які посилюють видільну функцію нирок. Лікарські препарати ряду піролу: пірацетам; повідон; повідон-йод.

3. П'ятичленні гетероцикли з кількома гетероатомами. Лікарські препарати піразолу (антипирин, амідопирин, анальгін, феназон, метамізол натрієва сіль, бутадіон), імідазолу (мерказоліл, метронідазол, клонідин, клотримазол, міконазол, тіамазол), триазолу (тіотриазолін), тетразолу (коразол), імідазоліну (клонідину гідрохлорид). Похідні сидноніміну.

4. Шестичленні гетероцикли з одним гетероатомом. Лікарські речовини, похідні піридину. Препарати нікотинової кислоти: діетиламід нікотинової кислоти, кордіамін, нікодин, ізоніазин, фтивазид. Гідразиди ізонікотинової кислоти як протитуберкульозні засоби. Похідні піперидину (промедол, пірилен, циклодол). Похідні гексагідропіримідиндіону (гексамідин). Похідні урацилу: метилурацил, калію оротат, фторафур, фторурацил, триметоприм.

5. Конденсовані гетероцикли. Похідні бензопірану (неодикумарин), бензімідазолу (дибазол, омепразол), індолу (індометацин). Лікарські засоби – похідні хіноліну: нітроксолін, хінгамін, хіноцид, фторхінолони, офлоксацин, норфлоксацин, ломерфлоксацин, ципрофлоксацину гідрохлорид. Антисептики, похідні 8-гідроксихіноліну. Препарати 4-хінолінкарбонової кислоти. Похідні хінуклідину (ацеклідин, оксилідин, фенкарол). Лікарські препарати –

похідні акридину (етакридин, етакридин лактат, акрихін).

6. Шестичленні гетероцикли з кількома гетероатомами. Похідні піримідину. Препарати – похідні барбітурової кислоти. Похідні бензотіадіазину (гідрохлортіазид), фенотіазину і бензодіазепіну (діазепам, оксазепам, нітразепам, хлосепід, феназепам). Нуклеозиди пурину (ацикловір, меркаптопурин, кислота аденозинтрифосфорна, рибоксин).

7. Семичленні гетероцикли.

1.4. Біологічно активні сполуки природного походження та їх синтетичні аналоги.

1. Лікарські препарати з класу терпенів. Моноциклічні та біциклічні терпени. Каротини.

2. Лікарські речовини з групи вуглеводів і глікозидів. Загальна характеристика вуглеводів. Моносахариди та їх похідні. Олігосахариди. Гомополісахариди. Гетерополісахариди. Лікарські речовини з групи вуглеводів: (глюкоза безводна), цукроза, цукор молочний (лактоза). Лікарські речовини з групи глікозидів. Радикали агліконів деяких кардіенолідів. Дубильні речовини або таніни. Танін.

3. Глікозидні препарати. Загальна характеристика і класифікація. Серцеві глікозиди. Лікарські речовини з групи алкалоїдів. Властивості, способи одержання. Методи ідентифікації (загальні та спеціальні алкалоїдні реактиви). Хемічна класифікація алкалоїдів. Алкалоїди – похідні хінолізину і хінолізидину. Цитизин. Пахікарпін гідройодид. Препарати алкалоїдів, похідних тропану та їх синтетичних аналогів (атропін сульфат, скополаміні гідробромід, гоматропін гідробромід, тропацин, тропанові алкалоїди групи екгоніну, кокаїну гідрохлорид).

4. Препарати хінолінових алкалоїдів (солі хініну – хініну сульфат, хініну гідрохлорид, хініну дигідрохлорид). Ізохінолінові алкалоїди. Похідні бензилізохіноліну (папаверину гідрохлорид, дротаверину гідрохлорид). Похідні фенантренохіноліну (наркотин, морфін, кодеїн та їх замінники). Похідні апорфіну (апоморфіну гідрохлорид, глауцину гідрохлорид). Алкалоїди, похідні хінолізину (цитизин, пахікарпін), піролізидину (платифілін). Препарати алкалоїдів – похідні індолу (фізостигмін, стрихнін, резерпін, прозерин). Алкалоїди ряду імідазолу (пілокарпін). Пуринові алкалоїди (кофеїн, теобромін, теofilін, евфілін, дипрофілін). Синтез та властивості. Препарати алкалоїдів аліфатичного та ароматичного рядів. Алкалоїди, що містять екзоциклічний Нітроген (сферофізин, ефедрин).

1.5. Вітамінні препарати.

Загальна характеристика. Класифікація та номенклатура вітамінів. Жиророзчинні та водорозчинні вітаміни. Препарати жиророзчинних вітамінів: ретиноїди; кальциферол; токоферол; нафтохінон. Препарати водорозчинних вітамінів: тіамін; рибофлавін; піридоксин; кислота

нікотинова; ціанокобаламін; кислота фолієва; кислота аскорбінова; біофлавоноїди; вікасол. Вітаміни аліфатичного ряду (вітамін С, кальцію пангамат і пантотенат). Вітаміни аліциклічного ряду (ретинол, кальциферолі). Вітаміни ароматичного ряду (вітаміни групи К, *n*-амінобензойна кислота, вікасол). Вітаміни гетероциклічного ряду. Токоферолі (група Е) та флавоноїди (група Р). Вітаміни піридинового ряду (вітаміни В₆). Похідні тіазолу: тіамін, кокарбоксілаза. Похідні птерину (фолієва кислота). Похідні ізоалоксазину (рибофлавін). Похідні корину (ціанокобаламін). Вітаміни групи В₁₂. Групи ризику за розвитком вітамінно-дефіцитних станів. Полівітамінні препарати. Види вітамінної терапії.

1.6. Лікарські речовини з групи гормонів та їх напівсинтетичні та синтетичні аналоги.

1. Гормони гіпоталамуса і гіпофіза та їх препарати. Неврогормони гіпоталамуса. Гормони передньої частки гіпофіза. Гормони задньої частки гіпофіза. Гормони щитовидної залози. Препарати гормонів щитоподібної залози. Тиреоїдин. Антитиреоїдні засоби. Препарати гормонів прищитоподібних залоз. Гормони кори надниркових залоз та їх синтетичні аналоги (адреналіну тартрат, норадреналіну гідротартрат, мезатон). Гормони підшлункової залози. Препарати інсуліну. Синтетичні протидіабетичні препарати. Тканинні гормони. Гормони гастроентеропанкреатичної системи. Біогенні аміни. Ейкозаноїди. Нейромедіатори.

2. Стероїдні гормони та їх напівсинтетичні і синтетичні замінники. Загальна характеристика та класифікація препаратів гормонів.

3. Кортикостероїди та їх синтетичні аналоги (дезоксикортикостерону ацетат, кортизону ацетат, гідрокортизону ацетат, преднізолон, дексаметазон, триамцинолон, флюоцинолону ацетонід, флюометазону півалат). Мінералкортикостероїди. Глюкокортикостероїди. Інгібітори синтезу кортикостероїдів.

4. Гестагенні гормони та їх аналоги. Прогестерон, прегнін. Гестагени як протипухлинні засоби.

5. Андрогенні гормони та їх синтетичні замінники. Антиандрогени. Напівсинтетичні анаболічні засоби. Тестостерон, метилтестостерон, метандростенолон, метиландростендіол, феноболін.

6. Статеві гормони, їх антагоністи. Жіночі статеві гормони та їх синтетичні замінники. Синтетичні естрогенні гормони нестероїдної структури та їх аналоги (естрадіолу дипропіонат, етинілестрадіол). Синтетичні препарати естрогенної дії (синестрол, діетилстильбестрол, простагландини). Антиестрогени. Гормони вагітності та їх синтетичні замінники. Оральні контрацептивні засоби, створені на основі гормональних речовин. Препарати гормонів

чоловічих статевих залоз та їх антагоністи. Анаболічні стероїди.

1.7. Лікарські речовини групи антибіотиків та їх напівсинтетичних аналогів.

1. Класифікація антибіотиків. Загальні методи одержання та аналізу. Біологічна активність антибіотиків.

2. Антибіотики аліциклічної будови. Тетрацикліни та їх напівсинтетичні аналоги. Природні тетрацикліни (тетрациклін, напівсинтетичні тетрацикліни, доксицикліну хіклат, метацикліну гідрохлорид).

3. Антибіотики ароматичного ряду (левоміцетин, левоміцитину стеарат, левоміцитину сукцинат розчинний). Антибіотики гетероциклічної структури.

4. Пеніциліни природного та синтетичного походження (пеніциліни I–III поколінь). Похідні 1,3-тіазину. Цефалоспорины. Цефалоспорины I-IV поколінь.

5. Антибіотики-глікозиди: стрептоміцини (стрептоміцину сульфат), антибіотики-аміноглікозиди (канаміцини, неоміцини), антибіотики-макроліди (еритроміцин), лінкоміцини, антибіотики-анзаміцини (полієнові антибіотики). Антибіотики-поліпептиди (граміцидини). Поняття про антибіотики протипухлинної дії.

II. Фармакологія

Вступ. Фармакологія в системі медичних і біологічних наук. Історія лікознавства і фармакології. Шлях хемічної сполуки до практичної медицини. Основні напрямки фармакології. Хеміко-фармацевтична фармакологія; скринінг фармакологічно активних сполук та їх дослідження.

2.1. Загальна фармакологія.

Взаємодія організму й лікарської речовини. Чинники, що зумовлені лікарською речовиною. Чинники, що зумовлені організмом. Вплив навколишнього середовища на взаємодію організму й лікарської речовини. Фармакокінетика. Головні означення фармакокінетики. Шляхи введення лікарської речовини в організм. Вивільнення лікарської речовини з лікарської форми. Всмоктування (абсорбція) лікарської речовини в організмі. Зв'язування лікарських засобів з білками крові і тканин організму. Розподіл лікарської речовини в органах і тканинах. Біотрансформація (метаболізм) лікарської речовини в організмі: мікросомне окиснення, немікросомне окиснення, реакція кон'югації. Виведення лікарської речовини з організму. Фармакодинаміка. Види дії лікарської речовини. Побічна дія лікарських засобів. Залежність фармакологічного ефекту від дози лікарського засобу. Залежність фармакологічного ефекту від лікарської форми. Комбінована дія

лікарських речовин. Несумісність лікарських речовин. Види фармакотерапії і вибір лікарського препарату. Молекулярні механізми первинної фармакологічної реакції.

2.2. Спеціальна фармакологія.

1. Лікарські засоби, що діють переважно у ділянці чутливих нервових закінчень. Засоби, що впливають на нервову систему (невротропні засоби). Засоби, що впливають на аферентну іннервацію. Адсорбуючі засоби. Обволакуючі засоби. Пом'якшувальні засоби. В'язучі засоби. Засоби для місцевої анестезії: естери бензойної кислоти та аміноспиртів; естери *n*-амінобензойної кислоти; заміщені аміди ацетаніліду. Подразнювальні лікарські засоби.

2. Лікарські речовини, які впливають на вегетативну нервову систему. Засоби, що впливають на еферентну іннервацію (переважно на периферичні медіаторні системи). Засоби, що впливають на функцію холінергічних нервів: М-холіноміметичні засоби прямої дії; Н-холіноміметичні засоби прямої дії; холінергічні засоби непрямої дії (антихолінестеразні засоби – інгібітори холінестерази); антихолінергічні засоби: М-холіноблокуючі (атропіноподібні) засоби та Н-холіноблокуючі засоби. Засоби, що впливають на адренергічну іннервацію. Адреноміметичні засоби прямої непрямої дії. Антиадренергічні засоби: симпатолітичні засоби та адреноблокуючі засоби: α -адреноблокатори; β -адреноблокатори.

3. Засоби, що впливають на функцію центральної нервової системи. Засоби, що пригнічують функцію центральної нервової системи. Засоби для наркозу: засоби для інгаляційного наркозу; засоби для неінгаляційного наркозу; інші види загального знеболювання. Снодійні засоби: барбітурати та споріднені з ними сполуки; похідні бензодіазепіну; снодійні засоби аліфатичного ряду; ноотропні засоби; снодійні засоби різних хемічних груп. Протисудомні засоби: протиепілептичні засоби; протипаркінсонічні засоби. Анальгетичні засоби: наркотичні анальгетики; ненаркотичні анальгетики. Психотропні лікарські засоби: невротропні засоби; транквілізатори; седативні засоби. Засоби, що стимулюють функцію центральної нервової системи. Психотропні засоби збуджувальної дії: антидепресанти; психомоторні стимулятори; ноотропні засоби; адаптогени; актопротектори; аналептики.

4. Засоби, що впливають на серцево-судинну систему.

4.1. Кардіотичні засоби: серцеві глікозиди (кардіостероїди); неглікозидні (нестероїдні) кардіотонічні засоби.

4.2. Засоби, що застосовують для лікування хворих на ішемічну хворобу серця (антиангінальні засоби). Засоби, що знижують потребу міокарда в кисні й поліпшують його кровопостачання:

органічні нітрати; блокатори кальцієвих каналів (антагоністи кальцію); препарати різних хемічних груп. Засоби, що знижують потребу міокарда у кисні: β -адреноблокатори. Засоби, що підвищують транспорт кисню до міокарда: вінцеворозширювальні засоби міотропної дії; засоби рефлекторної дії, що усувають спазм вінцевих артерій. Засоби, що підвищують стійкість міокарда до гіпоксії: енергозабезпечувальні засоби; анаболічні засоби. Засоби, що призначають хворим на інфаркт міокарда.

4.3. Протиаритмічні засоби. Мембраностабілізатори. β -Адреноблокатори. Блокатори калієвих каналів. Блокатори кальцієвих каналів (антагоністи кальцію). Інші протиаритмічні засоби.

4.4. Гіполіпідемічні засоби. Секвестранти жовчних кислот. Статини. Фібрати. Препарати кислоти нікотинової. Ангіопротектори непрямої дії. Гіполіпідемічні засоби: гіпохолестеринемічні засоби; засоби, що переважно знижують вміст тригліцеридів. Антикоагулянти. Антиагреганти. Ангіопротектори прямої дії. Ендотеліотропні засоби, антиоксиданти.

4.5. Антигіпертензивні засоби. Невротропні засоби: засоби заспокійливої дії, стимулятори центральних α -2-адренорецепторів, стимулятори імідазолінових рецепторів, гангліоблокуючі засоби, симпатолітичні засоби, α -адреноблокатори, β -адреноблокатори. Периферичні судинорозширювальні засоби. Антагоністи кальцію. Засоби, що впливають на водно-сольовий обмін. Засоби, що впливають на ренін-ангіотензинову систему. Комбіновані антигіпертензивні засоби. Гіпертензивні засоби: засоби, що стимулюють судиноруховий центр; засоби, що тонізують центральну нервову і серцево-судинну системи; засоби периферичної судинорозширювальної та кардіотонічної дії.

4.6. Засоби, що регулюють кровообіг головного мозку.

5. Засоби, що впливають на функцію органів дихання. Стимулятори дихання. Протикашльові засоби. Відхаркувальні засоби. Засоби, що застосовують у випадках бронхіальної обструкції. Бронхорозширювальні засоби: адреноміметичні засоби; М-холіноблокатори; міотропні засоби. Протиалергічні, десенсибілізуючі засоби: нестероїдні засоби; стероїдні засоби – глюкокортикоїди. Засоби, що застосовують при набряку легень.

6. Засоби, що впливають на функцію нирок. Сечогінні (діуретичні) засоби. Засоби, які діють на рівні клітин ниркових каналців: тіазиди, тіазидоподібні діуретики, петльові діуретики. Осмотичні сечогінні засоби. Засоби, які підвищують кровообіг нирок. Засоби рослинного походження. Лікарські рослини; принципи комбінованого застосування сечогінних засобів. Урикозуричні засоби.

7. Засоби, що впливають на міометрій. Засоби, що стимулюють скоротливу здатність матки. Засоби для припинення маткової кровотечі. Засоби, що знижують тонус і скоротливу здатність матки.

8. Засоби, що впливають на функцію травної системи. Засоби, що впливають на апетит. Засоби, що впливають на функцію слинних залоз. Засоби, що стимулюють апетит. Засоби, що знижують апетит (анорексигенні засоби). Засоби, що регулюють секреторну функцію шлунка: діагностичні засоби; засоби замісної терапії; засоби, що пригнічують секрецію залоз шлунку; антацидні засоби. Засоби, що впливають на рухову активність (моторику) шлунку: засоби, що підвищують рухову активність (моторику) шлунку; засоби, що пригнічують рухову активність шлунку; блювотні засоби; протиблювотні засоби. Жовчогінні засоби: засоби, що впливають на секрецію жовчі; засоби, що знімають спазм жовчних шляхів і сприяють виходу жовчі в кишківник. Гепатопротектори. Засоби, що впливають на екскреторну функцію підшлункової залози: засоби замісної терапії, які підвищують активність ферментів підшлункової залози; засоби, які пригнічують функцію підшлункової залози. Засоби, що впливають на рухову функцію кишківника. Засоби, що підвищують рухову функцію кишківника: засоби, що усувають атонію кишківника; проносні засоби. Засоби, що пригнічують рухову функцію кишківника: засоби, що усувають спазм кишківника; протипрносні засоби. Розчини для перентерального харчування.

9. Засоби, що впливають на систему крові. Засоби, що впливають на кровотворення. Стимулятори еритропоезу. Стимулятори лейкопоезу. Засоби, що впливають на згортання крові. Засоби, що підвищують згортання крові (коагулянти). Засоби, що знижують згортання крові (антикоагулянти): антикоагулянти прямої дії; антикоагулянти непрямої дії. Засоби, що впливають на фібриноліз: фібринолітичні засоби; засоби, що пригнічують фібриноліз. Засоби, що впливають на агрегацію тромбоцитів. Плазмозамінні рідини: сольові розчини; лужні розчини; препарати, що містять компоненти крові людини; синтетичні плазмозамінники; глюкоза.

10. Засоби, що впливають на імунні процеси. Протиалергічні лікарські засоби. Гістамін і протигістамінні засоби: гістамін; протигістамінні лікарські засоби. Імуномодуючі лікарські засоби. Імуностимулюючі засоби. Імуносупресивні засоби: показання до імуносупресивної терапії; протипоказання до імуносупресивної терапії.

11. Протимікробні та протипаразитарні засоби.

11.1. Антисептичні і дезінфікуючі засоби. Неорганічні сполуки: галогени і галогеновмісні

сполуки (препарати хлору, препарати йоду); оксидники; кислоти, луги; сполуки важких металів. Органічні сполуки. Сполуки ароматичного ряду: група фенолу; похідні нітрофурану; барвники. Сполуки аліфатичного ряду: альдегіди; спирт етиловий; детергенти (поверхневі активні речовини); фітонциди, ефірні олії.

11.2. Протимікробні хеміотерапевтичні засоби. Антибіотики. β -Лактамні антибіотики: препарати групи пеніциліну; препарати групи цефалоспору; карбапенеми; монобактами; макроліди і азаліди; препарати групи лінкоміцину; препарати групи тетрацикліну; препарати групи левоміцетину; аміноглікозиди; поліміксини; рифаміцини; фузидин-натрій; похідні антрацикліну. Сульфаніламідні препарати. Синтетичні протимікробні засоби різної хемічної структури: похідні хіноліну (8-оксихіноліну та 4-хінолону); похідні нафтиридину; похідні флуорхінолону; похідні хіноксаліну; похідні нітрофурану; похідні імідазолу. Протисифілітичні засоби. Протитуберкульозні засоби: гідразид кислоти ізонікотинової, його похідні; антибіотики ряду рифампіцину та інші антибіотики; похідні кислоти ізонікотинової; похідні амінобутанолу; похідні флуорхінолону; похідні кислоти *n*-аміносаліцилової (ПАСК); похідні тіосемікарбазону. Противірусні засоби. Протилепрозні засоби. Протипротозойні засоби. Протималарійні засоби: показання і протипоказання до застосування протималарійних засобів; передозування, інтоксикація, допомога; принципи застосування протималарійних засобів. Засоби для лікування хворих на трихомоноз. Засоби для лікування хворих на лейшманіоз. Засоби для лікування хворих на токсоплазмоз. Засоби для лікування хворих на амебіаз. Протимікозні засоби. Протигельмінтні засоби: протигельмінтні засоби широкого спектра дії; засоби, що застосовують при кишкових нематодозах; засоби, що застосовують при кишкових цестодозах; засоби, що застосовують при позакишківникових гельмінтозах.

12. Протипухлинні засоби. Алкілюючі засоби: похідні хлоретиламіну; похідні етиленіміну; похідні кислоти метансульфонової. Антиметаболіти: антагоністи кислоти фолієвої; антагоністи пурину; антагоністи піримідину. Комплексні сполуки платини. Гормональні та антигормональні засоби. Протипухлинні антибіотики. Протипухлинні засоби рослинного походження. Ферментні препарати з протипухлинною активністю. Препарати різних хемічних груп, інтерферони, інтерлейкіни.

13. Фармакотерапія основних стоматологічних захворювань. Засоби для лікування і профілактики захворювань твердих тканин зуба: карієс зуба; стоматологічні пломбувальні матеріали; некаріозні ураження зуба. Засоби для

лікування пульпіту. Засоби для лікування періодонтиту. Засоби для лікування захворювань пародонту. Фармакотерапія хвороб слизової оболонки порожнини рота: ксеростомія; пошкодження слизової оболонки; гострий герпетичний стоматит; виразково-некротичний стоматит Венсана; хронічний рецидивуючий афтозний стоматит; багатоформна ексудативна еритема; прояви алергії у порожнині рота; червоний плоский лишай; грибові ураження; актиномікоз; лейкоплакія. Загальні принципи лікування хірургічної інфекції в стоматології: медикаментозна лікування ранової інфекції; принципи загального лікування гострих запальних процесів щелепно-лищевої ділянки. Засоби невідкладної допомоги в умовах стоматологічної практики: невідкладна допомога при гострій недостатності кровообігу; невідкладна допомога при анафілактичному шоці; невідкладна допомога при стенокардії; невідкладна допомога при гіпертонічному кризі; невідкладна допомога при гострій дихальній недостатності; невідкладна допомога при бронхіальній астмі; невідкладна допомога при коматозних станах; невідкладна допомога при кровотечах.

14. Основні принципи фармакотерапії при гострих отруєннях лікарськими засобами. Методи активної детоксикації організму: видалення токсичних речовин із крові; фармакологічна регуляція активності ферментів детоксикації; інші методи детоксикації організму; специфічна (антидотна) терапія. Симптоматичні засоби, що застосовують у випадках гострих інтоксикацій. Контроль якості та безпечності застосування лікарських засобів. Радіопротектори і засоби, що сприяють виведенню радіонуклідів. Індуктори та інгібітори мікро-сольового окиснення.

III. Аптечна технологія ліків

3.1. Загальні питання технології ліків.

1. Технологія ліків як наукова дисципліна. Основні терміни і поняття технології ліків. Поняття про лікарську форму.

2. Історія поступу технології ліків. Технологія лікарських препаратів у стародавню епоху. Технологія лікарських препаратів у період V – XII століть. Технологія лікарських препаратів у період XIII – XVIII століть. Технологія лікарських препаратів у період XIX – XX століть.

3. Загальні відомости про біофармацію та її значення для теорії і практики технології ліків. Фармацевтичні фактори та їх зміст. Поняття про біологічну доступність лікарських речовин. Лікарська рослинна сировина.

4. Аптека, її завдання та функції. Упорядкування та обладнання аптеки. Вимоги до виробничих приміщень і оснащення аптек.

5. Державне нормування виробництва лікарських препаратів. Право на виготовлення лікарських препаратів (на фармацевтичну роботу). Нормування складу прописів лікарських препаратів. Нормування якості лікарських засобів. Нормування умов і технологічного процесу виготовлення лікарських препаратів.

3.2. Лікарські засоби.

Вступ. Отруйні та сильнодіючі лікарські засоби. Лікарські препарати, допоміжні речовини. Поняття про дозу лікарських засобів. Шляхи введення лікарських препаратів в організм.

1. Класифікація лікарських форм. Класифікація лікарських форм за агрегатним станом, способом застосування і шляхами введення. Дисперсологічна (технологічна) класифікація.

2. Тара й закупорювальні матеріали, що застосовуються в аптечній практиці. Матеріали, що застосовуються для виготовлення. Тари. Закупорювальні матеріали. Миття і знезаражування посуду.

3. Вимірювання за масою та об'ємом в аптечному виробництві ліків. Дозування за масою. Метрологічні властивості терезів. Дозування за об'ємом і краплями.

4. Засоби механізації у технології лікарських препаратів аптечного виробництва. Засоби механізації для миття, дезінфекції і стерилізації аптечного посуду. Засоби механізації у технології твердих лікарських форм. Засоби механізації у технології рідких лікарських форм. Засоби механізації у технології м'яких лікарських форм. Засоби механізації у технології ін'єкційних і асептичних лікарських форм. Засоби механізації допоміжних операцій у технології лікарських форм.

3.3. Технологія лікарських препаратів.

1. Тверді лікарські форми (*Formae medicamentorum durae*). Порошки (*Pulveres*). Характеристика порошків. Класифікація і способи прописування порошків. Технологічні стадії виготовлення порошків. Власна технологія порошків. Оцінка якості й удосконалення технології порошків.

2. Збори (*Species*). Характеристика і класифікація зборів. Способи прописування зборів. Готування зборів. Оцінка якості, зберігання і відпуск зборів.

3. Інші тверді лікарські форми. Присипки (*Aspersiones*). Капсули (*Capsulae*). Кахетії (*Cacheta*). Таблетки (*Tabulettae*). Глосети (*Glossettae*); Пастилки (*Trochisci*). Карамелі (*Carameles*). Драже (*Dragee*), мікродраже

(*Microdragee*). Спансули (*Spansulae*). Гранули (*Granula*).

4. Рідкі лікарські форми (*Formae medicamentorum fluidae*).

4.1. Загальні питання технології рідких лікарських форм. Класифікація лікарських форм. Розчинники, застосовувані для виготовлення рідких лікарських форм. Технологічні стадії виготовлення рідких лікарських форм. Оцінка якості й оформлення рідких лікарських препаратів до відпуску.

4.2. Розчини (*Solutiones*). Загальна характеристика розчинів. Поняття про розчинність. Позначення концентрації розчинів та їх прописування. Водні розчини. Концентровані розчини для бюреткової установки. Готування рідких лікарських форм із використанням концентрованих розчинів та сухих лікарських речовин. Стандартні фармакопейні розчини. Неводні розчини. Розчини для зовнішнього застосування (*Solutiones ad usum externum*): примочки для очей (*Collyria*); краплі для носа (*Nasistillae*); вушні краплі (*Auristillae*); полоскання для рота (*Collutoria*); полоскання для горла (*Gargarismata*); зрошення (*Nebulae*); обмивання (*Irrigationes*); лосьйони (*Lociones*); спирти (*Spiritus*); гліцерини (*Glycerina*); креми (*Kremores*).

4.3. Розчини для застосування всередину (*Solutiones ad usum internum*). Краплі (*Guttae*). Характеристика крапель. Краплі для внутрішнього застосування (*Guttae pro usu interno*). Краплі для зовнішнього застосування (*Guttae pro usu externo*). Оцінка якості й удосконалення технології крапель.

4.4. Розчини високомолекулярних сполук (*BMC*). Характеристика високомолекулярних сполук. Класифікація високомолекулярних сполук. Виготовлення розчинів необмежено набрякаючих BMC. Виготовлення розчинів обмежено набрякаючих BMC.

4.5. Колоїдні розчини (*Solutiones colloidalae*). Характеристика колоїдних розчинів. Виготовлення розчинів захищених колоїдів. Розчини напівколоїдів.

4.6. Суспензії (*Suspensiones*). Характеристика суспензій. Фактори, які впливають на стійкість гетерогенних систем. Закон Стокса. Способи виготовлення суспензій. Оцінка якості, зберігання й удосконалення суспензій.

4.7. Емульсії (*Emulsia*). Характеристика емульсій. Теоретичні основи утворення емульсій. Технологія емульсій. Оцінка якості, зберігання й удосконалення емульсій.

4.8. Настоянки і відвари (*Infusa et decocta*). Характеристика настоянок і відварів. Теоретичні основи процесу екстракції лікарської рослинної сировини. Апаратура, що застосовується в технології водних витяжок. Технологія водних витяжок. Особливі випадки виготовлення водних

витяжок. Авторські прописи. Технологія водних витяжок з використанням екстрактів-концентратів. Оцінка якості, зберігання й удосконалення водних витяжок.

4.9. Інші розчини для застосування всередину: мікстура (*Mixturae*); настойки (*Tincturae*); екстракти (*Extracta*); збори (*Species*); слизи (*Mucilagines*); сиропи (*Sirupi*); ароматичні води (*Aquae aromaticae*); рідини (*Liquores*); магми (*Magma*); напої (*Potiones*); лимонади (*Limonata*); еліксири (*Elixiria*); лінктуси (*Lincti*); ковтки (*Haustus*); бальзами (*Balsama*); клізми (*Enemata*). Удосконалення якості й технології розчинів.

5. М'які лікарські форми (*Formae medicamentorum molles*).

5.1. Лініменти (*Linimenta*). Характеристика і класифікація лініментів. Загальні правила приготування лініментів. Власна технологія лініментів. Контроль якості, зберігання й удосконалення технології лініментів.

5.2. Мазі (*Unguenta*). Характеристика і призначення мазей. Класифікація мазей. Основи для мазей, вимоги до них та їх класифікація. Прописування мазей. Загальні правила виготовлення мазей. Власна технологія мазей. Концентрати і напівфабрикати для виготовлення мазей. Оцінка якості мазей. Упаковка і зберігання мазей. Удосконалення технології мазей.

5.3. Супозиторії (*Suppositoria*). Характеристика супозиторіїв. Супозиторні основи. Прописування супозиторіїв. Технологія супозиторіїв. Оцінка якості та зберігання супозиторіїв. Удосконалення технології супозиторіїв.

5.4. Пілюлі (*Pilulae*). Характеристика пілюль. Допоміжні речовини. Загальні правила виготовлення пілюль. Прописування пілюль. Власна технологія пілюль. Контроль якості, зберігання і відпуск пілюль.

5.5. Інші м'які лікарські форми. Пасти (*Pastae*). Пластири (*Emplastra*). Аплікації (*Applicationes*). Припарки (*Cataplasmata*).

6. Стерильні та асептично виготовлені лікарські форми.

6.1. Лікарські форми для ін'єкцій (*Formae medicamentorum pro injectionibus*). Характеристика лікарських форм для ін'єкцій. Розчинники. Організація роботи в асептичних умовах. Стерилізація. Розчини для ін'єкцій (*Solutiones pro injectionibus*). Технологія розчинів для ін'єкцій та контроль їх якості. Стабілізація розчинів для ін'єкцій. Власна технологія розчинів для ін'єкцій. Ізотонічні розчини. Плазмозамінні (фізіологічні) розчини. Розчини для ін'єкцій на неводних розчинниках. Зберігання і відпуск ін'єкційних лікарських форм. Удосконалення технології ін'єкційних лікарських форм.

6.2. Очні лікарські форми. Характеристика очних лікарських форм. Очні краплі (*Guttae ophthalmicae*). Очні мазі (*Unguenta ophthalmica seu oculenta*). Контроль якості, зберігання і відпуск

очних лікарських форм. Удосконалення технології очних лікарських форм.

6.3. Лікарські форми з антибіотиками. Характеристика антибіотиків. Вимоги, які висуваються до антибіотиків, та їх класифікація. Технологія лікарських форм з антибіотиками. Оцінка якості, зберігання і відпуск лікарських форм з антибіотиками. Удосконалення технології лікарських форм з антибіотиками.

6.4. Лікарські форми для дітей. Особливості застосування і призначення лікарських препаратів для дітей. Особливості технології, контролю, зберігання і відпуску лікарських форм для дітей. Удосконалення лікарських форм для дітей.

6.5. Лікарські форми для інгаляцій (*Formae medicamentorum pro inhalationibus*). Характеристика лікарських форм для інгаляцій. Інгаляції (*Inhalationes*). Пара (*Vapor*). Аерозолі (*Aerosola*).

7. Утруднені й несумісні поєднання лікарських засобів.

Утруднені випадки готування ліків.
Характеристика уявних несумісностей.

8. Лікарські препарати спеціального призначення.

8.1. Гомеопатичні лікарські препарати. Визначення й історія розвитку гомеопатії. Принципи гомеопатії. Механізм дії гомеопатичних ліків. Технологія гомеопатичних лікарських форм. Власна технологія гомеопатичних лікарських форм. Оцінка якості, зберігання і відпуск гомеопатичних препаратів. Удосконалення гомеопатичних лікарських препаратів.

8.2. Ветеринарні лікарські препарати. Характеристика ветеринарних лікарських форм. Технологія ветеринарних лікарських форм. Удосконалення ветеринарних лікарських форм.

8.3. Косметичні препарати. Класифікація косметичних препаратів. Креми. Жирові (неемульсійні) креми. Емульсійні креми. Густі емульсійні креми. Безжирові креми. Лосьйони. Вимоги, які висуваються до косметичних препаратів. Оцінка якості й удосконалення косметичних препаратів.

Рекомендована література

1. **Ніжник Г.П.** Фармацевтична хімія: Підручник. – Київ: Медицина, 2010. – 352 с.: Предмет. покажчик: с. 342. – Бібліогр.: С. 340–341 (16 назв). – ISBN 978-617- 505-031-6.
2. **Тихонов О.Г., Ярних Т.Г.** Аптечна технологія ліків: Підручник. – Вид. 3-тє / За ред О.І. Тихова. – Вінниця: Нова книга, 2007. – 640с.: іл. – ISBN 978-966-382-032-3.
3. **Туркевич М.М., Владзімірська О.В., Лесик Р.Б.** Фармацевтична хімія (стероїдні гормони, їх синтетичні замінники і гетероциклічні сполуки як лікарські засоби): Підручник / За ред. Б.С. Зіменковського. – Вінниця: Нова Книга, 2003. – 464 с.: іл., портр. та інформац. про авторів: с. 6 – Предмет. покажчик: с. 449 – 453. – Імен. покажчик: с. 454 – 457. – Бібліогр.: С. 458 – 459 (42 назви). – ISBN 966 – 7890 – 33– 3.
4. **Фармацевтична хімія:** Навчальний посібник [перероб. і допов.] / Під ред. П.О. Безуглий, І.С. Грищенко, І.В. Українець та ін. – Вінниця: Нова Книга, 2006. – 552 с.: Автори вказані на зворот. тит. арк.: табл. – Бібліогр.: С. 551 (26 назв). – ISBN 966 – 382 – 027 – 6.
5. **Чекман І.С., Бобирьов В.М., Горчакова Н.О.** Фармакологія: Підручник. – 2-ге вид. – Вінниця: Нова книга, 2010. – 480с.: іл. – ISBN 978-966-382-237-2.

Використані джерела інформації

1. **Бартон Д., Оллис У.Д.** Общая органическая химия. – Москва, 1986.
2. **Беликов В.Г.** Фармацевтическая химия. – Москва: Медицина, 1986. – 768с.
3. **Беликов В.Г.** Фармацевтическая химия: В 2 ч. – Ч.1. Общая фармацевтическая химия. – Москва: Высш. шк., 1993. – 432с.; Ч.II. Специальная фармацевтическая химия. – Пятигорск, 1996. – 608с.
4. **Бенкс Дж.** Названия органических соединений. – Москва: Химия, 1980. – 302с.
5. **Босчко Ф.Ф., Босчко Л.О.** Основні біохімічні поняття, визначення і терміни: Навч. посібник. – Київ: Вища шк., 1993. – 528с.
6. **Бойків Д.П.** Біохімічні показники в нормі і при патології: Навчальний довідник / Д.П. Бойків, Т.І. Бондарчук, О.Л. Іванків та ін.; За ред. О.Я. Склярова. – Київ: Медицина, 2007. – 320с. – ISBN 966-8144-16-3.
7. **Бокий Г.Б., Голубкова Н.А.** Введение в номенклатуру ИЮПАК. – Москва: Мир, 1989. – 198с.
8. **Большая медицинская энциклопедия.** У 29 том. – Москва: Сов. энциклопедия, 1974–1988.
9. **Брутко Л.И., Грищенко С.В.** Руководство по количественному анализу лекарственных препаратов. – Москва: Медицина, 1978. – 256с.
10. **Вебер В.Р., Мороз Б.Т.** Клиническая фармакология для стоматологов. – Москва: Информ Инк / Человек, 2006. – 384с.
11. **Верткин А.Л.** Клиническая фармакология для студентов стоматологических факультетов. – Москва: Гэотар Медицина, 2007. – 464с.

12. **Ганущак М.І., Біла Є.Є., Обушак М.Д., Клим М.І.** Номенклатура органічних сполук: Навч. посібник. – Львів: Видавничий центр ЛНУ ім. І.Франка, 2001. – 170с.
13. **Губський Ю.І.** Біологічна хімія. – Київ – Тернопіль: Укрмедкнига, 2000. – 508с.
14. **Губський Ю.І.** Біоорганічна хімія : Підручник / Ю.І. Губський. – вид. 2-е, допрац. та доп. – Київ–Вінниця: Нова книга, 2007. – 432 с.: іл. – Додаток: с.389. – Предмет. покажчик: с. 312. – Бібліогр.: С. 410–412 (27 назв). – ISBN 978–966–382–045–3.
15. **Губський Ю.І., Хмелевський Ю.В., Сударикова Л.Г., Усатенко О.К.** Біоорганічна хімія. – Київ: Вища школа, 1997. – 286с.
16. **Гульй Е.В., Скалабан Д.Х.** Медицинская промышленность // БСЭ. – Москва: Сов. энциклопедия, 1974. – Т.15. – С.572–573.
17. **Дари лісів.** – Вид. 3-е, доп. і перероб. / Ю.Я. Єлін, М.Я. Зерова, В.І. Лушпа, С.І. Шабарова. – Київ: Урожай, 1983. – 352с.: іл. (56с.). –
18. **Державна Фармакопея України** / Державне підприємство «Науково-експертний фармакопейний центр». – 1-ше вид. – Харків: РІРЕГ, 2001. – 556с. – Доповнення 1. – 2004. – 520с. – Доповнення 2. – 2008. – 620с.
19. **Дроговоз С.М.** Фармакологія на допомогу лікарю, провізору, студенту. – Харків: ВЦ «ХАІ», 2006. – 480с.
20. **Електронний довідник лікарських засобів** Державного фармакологічного центру МОЗ України (станом на 1.04.08). (Режим доступу – www.pharma-center.kiev.ua)
21. **Закусов В.В., Мозгов І.Е.** Фармакологія // БСЭ. – Москва: Сов. энциклопедия, 1977. – Т.27. – С.209–210.
22. **Інформаційний реєстр** лікарських засобів Державної служби лікарських засобів і виробів медичного призначення України (станом на 25.10.08). (Режим доступу – www.drugmed.gov.ua)
23. **Іориш Н.П.** Лікувальні властивості меду і бджолоїної отрути. – 3-е вид., доп. та перероб. – Київ: Держмедвидав, 1960. – 192с.
24. **Кан Р., Дермер О.** Введение в химическую номенклатуру. – Москва: Мир, 1983. – 324с.
25. **Кирхнер Ю.** Тонкослойная хроматография: В 2-х т.; Пер. с англ. – Москва: Мир, 1981; Т.1. – 616с.; Т.2. – 523с.
26. **Ковтуненко В.О.** Лікарські засоби з дією на центральну нервову систему. – Київ; Ірпінь: ВТФ «Перун», 1997. – 464с.
27. **Корнілов М.Ю., Білодід О.І., Голуб О.А.** Термінологічний посібник з хімії. – Київ: ІЗМН, 1996. – 254с.
28. **Краткая химическая энциклопедия.** – Москва, 1961–1967. – Т.1–5.
29. **Кулешова М.И., Гусева Л.Н., Сивицкая О.К.** Анализ лекарственных форм, изготавливаемых в аптеках. – Москва: Медицина, 1989. – 288с.
30. **Курс фармацевтической химии:** Учебник. – Изд. 2-е перераб. и доп. / Б.А. Бродский, М.Г. Вольце, Г.Я. Коган и др. / Под ред. М.Г. Вольце, А.М. Шулятева. – Ленинград: Госмедиздат, 1940. – 531с.
31. **Лабораторные работы** по фармацевтической химии. / Под ред. В.Г. Беликова. – Москва: Высшая школа, 1989. – 375с.
32. **Мазор Л.** Методы органического анализа: Пер. с англ. – Москва: Мир, 1986. – 584с.
33. **Майский В.В.** Фармакология. Учебное пособие. – Москва, 2003.
34. **Максименко П.Т.** Побічна дія медикаментозних засобів у стоматологічній практиці. – Полтава, 2004. – 184с.
35. **Максютина Н.П., Каган Ф.Е., Кириченко Л.А., Митченко Ф.А.** Методы анализа лекарств. – Киев: Здоров'я, 1984. – 224с.
36. **Марри Р., Греннер Д., Мейес П., Родуэлл В.** Биохимия человека (в 2 т.). – Москва: Мир, 1993. – Т.1. – 384с.; Т.2. – 415с.
37. **Машковский М.Д.** Лекарственные средства: пособие для врачей. – 15-е изд., перераб. и доп. – Москва: ООО «Издательство Новая Волна», 2005. – 1200с.
38. **Машковский М.Д., Воробьёв А.И.** Фармакотерапия // БСЭ. – Москва: Сов. энциклопедия, 1977. – Т.27. – С.210.
39. **Мелентьева Г.А.** Фармацевтическая химия. – В 2-х т. – Москва: Медицина, 1976. – Т.1. – 780с, Т.ІІ. – 827с.
40. **Мелентьева Г.А., Антонова Л.А.** Фармацевтическая химия. – Москва: Медицина, 1985. – 480с.
41. **Мелентьева Г.А., Натрадзе А.Г.** Фармацевтическая химия / БМЭ. – Москва: Сов. энциклопедия, 1985. – Т.26. – С.221–222.
42. **Методы анализа лекарств** / Н.П. Аксютина, Ф.Е. Каган, Л.А. Кириченко и др. – Киев: Здоров'я, 1984. – 224с.
43. **Мешишен І.Ф., Пішак В.П., Григор'єва Н.П.** Біомолекули: структура та функції. – Чернівці: Медик, 1999. – 149с.

44. **Надлежащая производственная** практика лекарственных средств / Под ред. Н.А. Ляпунова, В.А. Загорня, В.П. Георгиевского, Е.П. Безуглой. – Киев: Морион, 1999. – 896с.
45. **Наказ МОЗ України** від 17 березня 2009р. №173 «Про затвердження першого випуску Державного формуляру лікарських засобів та забезпечення його допустимості».
46. **Натрадзе А.Г.** Химико-фармацевтическая промышленность / БМЭ. – Москва: Сов. энциклопедия, 1985. – Т.26. – С.501.
47. **Натрадзе А.Г.** Химико-фармацевтическая промышленность // БСЭ. – Москва: Сов. энциклопедия, 1978. – Т.8. – С.258.
48. **Національний перелік** основних лікарських засобів і виробів медичного призначення. Затверджено Постановою Кабінету міністрів України від 25 березня 2009р. №333.
49. **Ніжник Г.П.** Фармацевтична хімія: Підручник. – Київ: Медицина, 2010. – 352 с.: Предмет. покажчик: с. 342. – Бібліогр.: С. 340–341 (16 назв). – ISBN 978-617- 505-031-6.
50. **Новосаль Іван.** Від рослини до людини: Розповіді про лікувальні та лікарські рослини України. – Київ: Веселка, 1995. – 608с.: іл. – ISBN 5–301–01436–6.
51. **Номенклатурные правила ИЮПАК** по химии. – Т.2.: Органическая химия: 1 и 2 полутома. – Москва: Мир, 1979. – 896с.
52. **Овчинников Ю.А.** Биоорганическая химия. – Москва: Просвещение, 1987. – 815с.
53. **Опейда І.О., Швайка О.П.** Тлумачний термінологічний словник органічної хімії. – Київ: Наукова думка, 1997. – 532с.
54. **Пивоваренко В.Г.** Основи біоорганічної хімії. – Київ: Освіта, 1998. – 176с.
55. **Погодина Л.И.** Анализ многокомпонентных лекарственных форм. – Минск: Высшейша шк., 1985. – 240с.
56. **Полюдек-Фабини Р., Бейрих Т.** Органический анализ. / Пер. с нем. – Ленинград: Химия 1981. – 624с.
57. **Прокопенко Т.С., Проценко Р.О.** Фармацевтична хімія. – Харків: Вид-во НФАУ, 2002. – 142с.
58. **Присяник І.Г.** Златоцвіт: Травник-волховник Гарасима Присяника. – Ніжин: Аспект–Поліграф, 2008. – 360с. – ISBN 978–966–340–311–3.
59. **Присяник Іван.** Дивосил: Травник. – Львів: Каменяр, 2001. – 224с. – ISBN 966–7255–66–2.
60. **Присяник Іван.** Зело таємниче: Травник-волховник. У 2-х кн. – Книга 1. – Ніжин: Аспект–Поліграф, 2006. – Кн. 1. – 264с. – Кн. 2. – 360с. – ISBN 966–340–137–0 (повне зібрання). – ISBN 966–340–152–4 (Книга 1). – ISBN 966–340–153–2 (Книга 2).
61. **Російсько-український-російський словник** наукової термінології. Біологія. Хімія. Медицина / Вассер С.П., Дудка І.О., Єрмоленко В.І. та ін. – Київ: Наукова думка, 1996. – 660с.
62. **Рубцов М.В., Байчиков А.Г.** Синтетические химико-фармацевтические препараты. – Москва: Медицина, 1971. – 328с.
63. **Справочник провизора-аналитика** / Под ред. Д.С. Волоха, Н.П. Максютинной. – Киев: Здоров'я, 1989. – 200с.
64. **Стеценко О.В., Виноградова Р.П.** Біоорганічна хімія: Навч. посібник. – Київ: Вища шк., 1992. – 327с.
65. **Скакун М.П., Посохова К.А.** Основи фармакології з рецептурою: підручник. – Тернопіль: Укрмедкнига, 2004. – 604с.
66. **Тихонов О.Г., Ярних Т.Г.** Аптечна технологія ліків: Підручник. – Вид. 3-те / За ред. О.І. Тихова. – Вінниця: Нова книга, 2007. – 640с.: іл. – ISBN 978–966–382–032–3.
67. **Товстуха Є.С.** Українська народна медицина. – 2 вид. – Київ: Джерела М, 2001. – 456с. – ISBN 966–7831–06–Х.
68. **Товстуха Є.С.** Фітотерапія. – Вид. 2-е доп. та перероб. – Київ: Здоров'я, 1995. – 368с.: іл. – ISBN 5–311–02531–Х.
69. **Туркевич М.М.** Фармацевтична хімія. – Київ: Вища школа, 1973. – 495с.
70. **Туркевич М.М., Владзімірська О.В., Лесик Р.Б.** Фармацевтична хімія (стероїдні гормони, їх синтетичні замінники і гетероциклічні сполуки як лікарські засоби): Підручник / За ред. Б.С. Зіменковського. – Вінниця: Нова Книга, 2003. – 464 с.: іл., портр. та інформац. про авторів: с. 6 – Предмет. покажчик: с. 449 – 453. – Імен. покажчик: с. 454 – 457. – Бібліогр.: С. 458 – 459 (42 назви). – ISBN 966 – 7890 – 33– 3.
71. **Фармакологія** / Под ред. Р.Н. Аляутдина. – 2-е изд., испр. – Москва: ГЭОТАР-МЕД, 2004. – 592с.: ил.
72. **Фармакологія – Cito!** (фармакологическая логика): учеб. для вузов / Под ред. С.М. Дроговоз. – Харьков: СИМ, 2007. – 236с.
73. **Фармакологія.** Рецептура. Практические занятия: Учеб. для иностр. студентов. / И.С. Чекман, Н.А. Горчакова, П.А. Галенко-Ярошевский и др./ Под ред. И.С. Чекмана. – Киев: ООО «Рада», 2003. – 832с.

74. **Фармакологія.** Підручник / І.С. Чекман, Н.О. Горчакова, В.А. Туманов та ін. / За ред. І.С. Чекмана. – Київ: Вища шк., 2001. – 598 с: іл.
75. **Фармакопея** // БСЭ. – Москва: Сов. енциклопедія, 1977. – Т.27. – С.210.
76. **Фармацевтическая химия:** учеб. пособие / Под ред. А.П. Арзамасцева. – 2-е изд., испр. – Москва: ГЭОТАР – Медиа, 2005. – 640с.
77. **Фармацевтический анализ** лекарственных средств / В.А. Шаповалова, В.А. Заболотный и др. – ИМП «Рубикон», 1995. – 400с.
78. **Фармацевтична хімія:** Навч. посібник / П.О. Безуглий, І.В. Українець, С.Г. Таран та ін.; За заг. ред. П.О. Безуглого. – Харків: Вид-во НФАУ; Золоті сторінки, 2002. – 448с.
79. **Фармацевтична хімія:** Навчальний посібник [перероб. і допов.] / Під ред. П.О. Безуглий, І.С. Грищенко, І.В. Українець та ін. – Вінниця: Нова Книга, 2006. – 552 с.: Автори вказані на зворот. тит. арк.: табл. – Бібліогр.: С. 551 (26 назв). – ISBN 966 – 382 – 027 – 6.
80. **Фармацевтичний аналіз:** навч. посібник / П.О. Безуглий, В.О. Грузько, С.Г. Леонова та ін.; За заг. ред. П.О. Безуглого. – Харків: Вид-во НФАУ; Золоті сторінки, 2001. – 240с.
81. **Харкевич Д.А.** Фармакологія. – Москва: ГЭОТАР, Медицина. – 1999. – 660с.
82. **Харкевич Д.А.** Фармакологія. Учебник для вузов. – Издание девятое. – Москва: ГЭОТАР-Медицина, 2006. – 736с.
83. **Химическая энциклопедия.** – Москва, 1988–1998. – Т.1–5.
84. **Химический энциклопедический словарь.** – Москва, 1983.
85. **Чекман І.С., Бобирьов В.М., Горчакова Н.О.** Фармакологія: Підручник. – 2-ге вид. – Вінниця: Нова книга, 2010. – 480с.: іл. – ISBN 978–966–382–237–2.
86. **Чекман І.С., Горчакова Н.О., Туманов В.А.** та ін. Фармакологія: Підручник / За ред. І.С. Чекмана. – Київ: Вища шк., 2001. – 598с.
87. **Черних В.П., Зіменковський Б.С., Грищенко І.С.** Органічна хімія: у 3 кн. – Харків: Основа, 1997. – Кн. 1. – 145с.; Кн. 2. – 480с.; Кн. 3. – 256с.
88. **Chekman I.S., Gorchakova N.O., Panasenko N.I., Bekh P.O.** Pharmacology. – Vinnytsya: NOVA KNYHA Publishers, 2006. – 384p.
89. **European Pharmacopoeia.** Third Edition. – Supplement, Consil of Europe Strasbourg. – 1998.

Укладачі:

Сіренко Г.О. – професор, доктор технічних наук, завідувач катедри неорганічної та фізичної хемії.

Мазена М.А. – професор, доктор медичних наук, професор катедри біохемії та біотехнології.

Базюк Л.В. – викладач катедри неорганічної та фізичної хемії.

Рецензент

Мазена І.В. – професор, доктор медичних наук, професор катедри біохемії та біотехнології Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника.

Г.О. Сіренко, І.В. Мазепа, О.В. Кузишин

Навчальна програма поглибленого вивчення спеціального курсу «Медична хемія»

*Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,
вул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, 76025, Україна*

Сіренко Г.О., Мазепа І.В., Кузишин О.В. Навчальна програма поглибленого вивчення спеціального курсу «Медична хемія». – Методична розробка. – Івано-Франківськ: Прикарп. нац. ун-т ім. В. Стефаника, 2010. – 16 с.

Репрезентовано навчальну програму поглибленого вивчення спеціального курсу «Медична хемія». Програма містить розділи: хемічний склад людського організму; хемія біогенних первнів; кислотно-основні рівноваги в біологічних розчинах; біомеханіка, біореологія та гемодинаміка; термодинаміка біологічних систем, термодинамічні та кінетичні закономірності перебігу процесів у живих організмах, основи біоенергетики; фізико-хемія поверхневих явищ, основи адсорбційної терапії; біофізика та біохемія складних систем, біоорганічна хемія як наука, класифікація, будова та реакційна здатність біоорганічних сполук; реакційна здатність вуглеводнів (карбогідрогенів) та їх похідних; біологічно важливі карбонільні та карбоксильні сполуки; біологічно важливі гетерофункціональні та гетероциклічні сполуки; біохемія білків; біохемія вуглеводів; біохемія ліпідів; біохемія нуклеїнових кислот; біохемія вітамінів; біохемія ферментів; біохемія гормонів; обмін різних речовин як єдине ціле; біологічне окиснення, біоенергетика; біохемія імунної системи; біохемія крові; біохемія нирок і сечоутворення; біохемія нервової системи (нейрохемія); біохемія печінки; біохемія сполучної та кісткової тканин; біохемія м'язів; біохемія слини, гінгівальна рідина тощо. Затверджено на засіданні кафедри теоретичної і прикладної хемії 8 вересня 2010 (протокол № 1).

Навчальна програма призначена для підготовки студентів за спеціальністю «Хемія» в університетах класичного типу. Літ. джерел 253.

Ключові слова: біогенні первні, первні-органогени, розчини, біоенергетика, біополімери.

Програма постуила до редакції 31.01.2011; прийнята до друку 25.02.2011.

Частина I. Загальна біохемія

I. Хемічний склад людського організму

Хемічні первні. Групи речовин. Біологічні структури. Біологічні мембрани. Загальна характеристика мембран. Структурні компоненти мембран. Ліпіди. Мембранні білки. Вуглеводи. Структурна організація мембран. Асиметрія мембран. Штучні моделі мембран. Функції біологічних мембран. Мембрани і міжклітинні взаємодії. Транспорт речовин через мембрани. Механізм проходження речовин через мембрани. Схема трансмембранного транспорту речовин. Проста дифузія. Полегшена дифузія. Активний транспорт. Цитоз. Патологія мембран (мембранні хвороби).

II. Хемія біогенних первнів

1. Вступ до біоорганічної хемії.

Хемічні первні, їх класифікація та номенклатура. Загальні відомости про біопервні. Біопервні, їх класифікація та вміст в організмі. Знаходження їх в періодичній системі та будова

атомів біопервнів. Періодичний закон і періодична система. Зв'язок фізико-хемічних параметрів первнів з їх положенням у періодичній системі. Будова атомів біопервнів. Хемічний, ковалентний, йонний, металевий та водневий зв'язки.

2. Комплексні (координаційні) сполуки та їх значення для живих організмів.

Метали в живих системах. Координаційна теорія Вернера і склад комплексних сполук. Природа хемічного зв'язку в комплексних сполуках. Просторова будова (геометрія) комплексних сполук. Ізомерія комплексних сполук. Одержання, класифікація і номенклатура комплексних сполук. Біологічно важливі типи координаційних сполук. Інші типи координаційних сполук. Властивости комплексних сполук. Метало-лігандний гомеостаз. Комплексоутворення в біологічних системах. Застосування комплексних сполук у медицині.

3. Хемічні властивости біогенних первнів, їх роль у життєдіяльності організму та застосування їх сполук у медицині. Загальні відомости про біогенні первні.

s-Первні (Na, K, Ca, Mg). Будова атомів та хемічні властивости s-первнів. Біологічна роль

s-первнів. Медичне застосування сполук s-первнів. Біологічна роль інших s-первнів та медичне застосування їх сполук. Біогенні d-первні. Хемічні властивості d-первнів. Біологічна роль d-первнів та їх сполук. Інші важливі біопервні з родини d-первнів. Потреба організму людини в макро- та мікропервнях. Поняття про мікроелементози. Застосування сполук d-первнів в медичній практиці.

4. Первні-органогени та інші важливі р-первні.

Властивості та біологічна роль органогенних первнів. Лікарські засоби, що містять первні-органогени. Інші біологічно важливі р-первні.

III. Кислотно-основні рівноваги в біологічних розчинах

1. Вчення про розчини.

Характеристика розчинів. Значення води та водних розчинів у біології та медицині. Розподіл води та електролітів в організмі. Загальні відомості про розчини, їх склад і типи. Теорії розчинів. Термодинаміка процесу розчинення. Теплові явища при розчиненні. Способи вираження кількісного складу розчинів. Розчинність речовин та її залежність від різних чинників. Колігативні властивості розведених розчинів. Кріометрія та ебуліометрія. Дифузія та осмос. Осмотичний тиск розчину. Осмотичний тиск і регуляція розподілу води в організмі. Осмометрія. Біологічне значення осмосу і осмотичного тиску.

2. Рівновага в розчинах електролітів.

Розчини електролітів та їх значення. Електролітична дисоціація сильних та слабких електролітів. Йонний добуток води. Кількісна міра кислотности середовища. Поняття про рН середовища. Теорії кислот та основ. Кислотно-основний гомеостаз. Джерела утворення водневих йонів і регуляція кислотно-основного гомеостазу. Гідроліз солей та деяких інших речовин. Буферні розчини. Буферні системи. Типи буферних систем і обчислення рН середовища. Вплив розбавлення на рН буферних розчинів. Буферна ємність. Буферні системи організму. Кислотно-основна рівновага в біологічних розчинах. Кислотно-основний стан крові. Рівновага в гетерогенних системах. Поняття про константу рівноваги гетерогенних реакцій. Роль внутрішніх органів у підтриманні кислотно-основної рівноваги. Ацидоз і алкалози. Показники для оцінювання кислотно-основної рівноваги плазми крові. Кислотно-основна рівновага у порожнині рота. Утворення і розчинення осадів. Регуляція водно-електролітного обміну. Водно-електролітний баланс. Форми порушення водно-електролітного обміну. Колігативні властивості розчинів.

3. Основи аналітичної хемії.

Завдання, предмет і значення аналітичної хемії. Основні поняття і методи якісної аналізи. Якісні реакції катйонів біопервнів. Якісні реакції катйонів s-первнів. Якісні реакції катйонів d-первнів. Якісні реакції анійонів р-первнів. Якісні реакції катйонів деяких р-первнів. Методи кількісної аналізи. Титриметрична аналіза. Кислотно-основне титрування. Перманганатометрія. Йодометрія. Метод осадження. Комплексонометричне титрування.

IV. Біомеханіка. Біореологія та гемодинаміка

Механічні властивості біологічних тканин. Опорно-рухова система людини. Деформації тіл та їхні характеристики. Деформація біологічних тканин. Механічні коливання і хвилі. Біоакустика. Механічні коливання. Механічні хвилі. Звук. Характеристики слухового відчуття. Закон Вебера-Фехнера. Звукові методи діагностики. Ультразвук та інфразвук. Біореологія та гемодинаміка. Рівняння Бернуллі. Система кровообігу людини. Пульсова хвиля. Електрична модель серцево-судинної системи.

V. Термодинаміка біологічних систем. Термодинамічні та кінетичні закономірності перебігу процесів у живих організмах. Основи біоенергетики

1. Основи хемічної термодинаміки та біоенергетики.

Хемічна термодинаміка – теоретична основа вивчення обміну речовин та енергії у живому організмі. Основні поняття та означення термодинаміки. Термодинамічні функції. Рівновагова термодинаміка. Типи та параметри термодинамічних систем. Начала термодинаміки. Перше начало термодинаміки. Термохемія. Формулювання та математичний вираз першого начала термодинаміки. Вираз першого начала термодинаміки для різних процесів. Теплові ефекти хемічних реакцій. Термохемічні рівняння. Закони термохемії. Теплоємність. Залежність теплових ефектів хемічних реакцій від температури. Друге та третє начала термодинаміки. Ентропія. Абсолютні та стандартні ентропії речовин. Зміна ентропії в деяких фізичних і хемічних процесах. Статистичний зміст ентропії і другого начала термодинаміки. Об'єднане рівняння першого і другого начал термодинаміки. Термодинамічні потенціали. Хемічні потенціали. Хемічна рівновага. Основи біоенергетики. Особливості живих систем як об'єктів термодинамічного

дослідження. Шляхи вивільнення енергії з поживних речовин. Енергетична цінність поживних речовин. Термодинаміка хемічної рівноваги. Стан рівноваги. Закон дії мас. Вплив зовнішніх чинників на хемічну рівновагу. Зв'язок константи хемічної рівноваги зі зміною потенціалу Гіббса. Термодинаміка відкритих систем поблизу рівноваги. Стаціонарний стан, продукування ентропії. Лінійний закон. Принцип симетрії кінетичних коефіцієнтів Онзагера. Спряженість потоків. Теорема Пригожина. Термодинаміка відкритих систем, далеких від рівноваги.

2. Фізико-хемічні основи кінетики біохемічних реакцій та каталізу. Кінетика ферментних реакцій.

Кінетика біохемічних реакцій. Предмет і значення хемічної кінетики. Швидкість хемічних реакцій. Вплив природи і концентрації реактантів на швидкість хемічних реакцій. Порядок і молекулярність реакцій. Константи швидкості хемічних реакцій різного порядку. Хемічна рівновага. Добуток розчинності. Залежність швидкості реакцій від температури. Енергія активації. Складні реакції та їх класифікація. Механізм хемічних реакцій. Каталіз і каталізатори. Роль каталізу в життєдіяльності організму. Ферменти як біологічні каталізатори. Будова, номенклатура і класифікація ферментів. Механізм дії ферментів. Рівняння швидкості ферментних реакцій Міхаеліса – Ментен. Вплив температури і рН середовища на швидкість ферментних реакцій. Мелоферменти. Інгібування каталітичної дії ферментів. Застосування ферментних препаратів у медицині.

3. Електрохемічні явища. Електрохемія та електрохемічні методи дослідження у медицині. Електродні процеси та їх значення для фізіології та в медицині.

Електрична провідність електролітів. Кондуктометрія. Типи провідників електричного струму. Вимірювання опору провідників струму другого роду. Види електричної провідності. Практичне застосування кондуктометрії. Застосування кондуктометрії в медицині. Електродні процеси та електрорушійні сили. Електродний потенціал. Рівняння Нернста. Електрохемічні первні. Вимірювання ЕРС. Визначення стандартних електродних потенціалів. Класифікація електродів. Класифікація гальванічних кіл. Біоелектричні потенціали. Контактний потенціал. Дифузійний та мембранний потенціали, їх біологічне значення. Потенціометрія та амперметрія. Потенціометричне визначення рН. Електрометричне визначення активних йонів з допомогою йоноселективних електродів. Потенціометричне титрування. Полярографія. Амперометричне титрування.

4. Електродинаміка біологічних систем.

Фізичні основи електрографії тканин та органів. Основні характеристики електричного поля. Електричний диполь. Поле диполя. Струмний диполь. Теорія Ейнтховена. Компоненти нормальної ЕКГ. Зекторелектрокардіографія. Фізичні процеси в біологічних тканинах під дією електричного струму. Характеристики електричного струму. Закони Ома і Джоуля-Ленца в диференціальній формі. Електропровідність тканин організму. Гальванізація та лікувальний електрофорез. Імпульсний струм та його характеристики. Дія імпульсного струму та тканини організму. Змінний струм. Повний опір у колі змінного струму. Імпеданс тканин організму. Основи реографії. Магнітні властивості речовин. Електромагнітні хвилі. Магнітне поле, його характеристики. Закон Біо-Савара-Лапласа. Магнітні властивості речовини. Електромагнітні хвилі. Основи теорії Максвела. Вектор Умова-Пойнтінга. Взаємодія електромагнітного поля з речовиною. Дарсонвалізація, діатермія, індуктотермія. УВЧ мікрохвильова терапія, електрохірургія.

5. Оптичні методи дослідження біологічних систем.

Основи фотометрії. Характеристики теплового випромінювання. Закони випромінювання. Застосування інфрачервоного та ультрафіолетового випромінювання у медицині. Оптичні властивості біосередовища. Поляризація світла. Поглинання світла. Лінзи. Параметри лінзи. Око. Оптична мікроскопія. Лупа. Мікроскоп.

6. Основи квантової біофізики.

Елементи квантової механіки. Хвильові властивості частинок. Гіпотеза де Бройля. Дифракція електронів. Поняття про електричний мікроскоп. Хвильова функція та її фізичний зміст. Співвідношення невизначеностей. Рівняння Шредінгера та його розв'язок для атома водню. Квантові числа. Елементи квантової оптики. Особливості виділення і поглинання енергії атомами і молекулами. Явище люмінесценції. Лазери та їх використання в медицині. Електронний парамагнітний резонанс. Ядерний магнітний резонанс. ЯМР-томографія.

7. Випромінювання X-променів.

Історія відкриття X-променів. Гальмівне X-випромінювання. Характеристика X-випромінювання. Взаємодія X-випромінювання з речовиною. Рентгенодіагностика і рентгенотерапія. Дозиметрія йонізуючих випромінювань. Види і основні властивості йонізуючого випромінювання. Механізм взаємодії йонізуючого випромінювання з речовиною. Дозиметрія йонізуючих випромінювань. Біологічна дія йонізуючого випромінювання. Еквівалентна доза. Методи дозиметричного і радіаційного контролю. Використання радіоактивного випромінювання в медицині.

8. Оксидаційно-відновні реакції у процесах життєдіяльності.

Теоретичні основи окисно-відновних реакцій та їх значення. Складання рівнянь окисно-відновних реакцій. Кількісні характеристики і спрямованість окисно-відновних реакцій.

VI. Фізико-хімія поверхневих явищ. Основи адсорбційної терапії

1. Фізико-хімія поверхневих явищ. Адсорбційна рівновага та процеси на рухомих і нерухомих межах поділу фаз.

2. Поверхневі явища, їх роль та їх класифікація. Поверхнева енергія і поверхневий натяг. Самочинні процеси на межі поділу фаз. Насичений мономолекулярний поверхневий шар. Будова біологічних мембран. Йонний обмін. Рівняння адсорбції Гіббса. Правило Дюкло-Траубе. Визначення розмірів молекул ПАР. Адсорбція на межі поділу газ-рідина, рідина-рідина, тверде тіло-газ. Поверхнево-активні речовини і адсорбція на рухомій межі поділу фаз. Рівняння адсорбції Ленгмюра. Полімолекулярна адсорбція. Орієнтація молекул ПАР у поверхневому шарі. Рівняння ізотерми Фрейндліха. Адсорбція на межі тверде тіло-розчин. Закономірності адсорбції речовин, розчинених речовин на твердій поверхні. Молекулярна адсорбція. Адсорбція електролітів. Вибіркова адсорбція. Йонно-обмінна адсорбція. Моделювання сорбційних процесів на селективних гемосорбентах. Хроматографія. Класифікація хроматографічних методів. Газова хроматографія. Рідинна хроматографія. Паперова та тонкошарова хроматографія. Застосування хроматографії в біології та медицині.

3. Фізико-хімічні основи функціонування біологічних мембран.

Біологічна роль поверхневих явищ. Структура, властивості і функції біологічних мембран. Молекулярна організація мембран. Основні види взаємодій, які формують мембрани. Моделі мембран. Транспорт речовин через мембрани. Пасивний транспорт речовин через мембрани. Фізико-хімічні основи адсорбційної терапії. Активний транспорт речовин. Мембранні потенціали спокою і дії. Дифузійні і мембранні потенціали. Потенціал Нернста. Стаціонарний потенціал Гольдмана-Ходжкіна-Катца. Механізм генерації і розповсюдження потенціалів дії.

4. Фізико-хімія дисперсних систем.

Загальна характеристика і значення дисперсних систем. Класифікація і загальні властивості дисперсних систем. Методи одержання колоїдно-дисперсних систем. Будова колоїдних частинок. Конденсаційні методи. Диспергаційні методи. Методи очищення

колоїдних розчинів. Властивості колоїдних розчинів. Молекулярно-кінетичні властивості колоїдно-дисперсних систем. Оптичні властивості дисперсних систем. Оптичні методи дослідження. Подвійний електричний шар. Будова колоїдних частинок і міцел. Електрокінетичний потенціал. Вплив електролітів на величину електрокінетичного потенціалу. Явище перезарядки колоїдних частинок. Електричні властивості колоїдно-дисперсних систем. Електрокінетичні явища. Теорія стійкості та коагуляції дисперсних систем. Фактори стійкості колоїдних систем. Коагуляція гідрофобних золів. Механізм коагулюючої дії електролітів. Кінетика коагуляції. Особливі випадки коагуляції. Пептизація як процес, що зворотній до коагуляції. Коагуляція в біологічних системах. Стабілізація золів. Колоїдний захист. Мікрогетерогенні системи. Колоїдні поверхнево-активні речовини.

5. Високомолекулярні сполуки та їх розчини. Фізико-хімія біополімерів та їх розчинів.

Значення ВМС у медицині та фармації. Класифікація ВМС. Методи одержання полімерів. Біополімери. Властивості ВМС. Розчини ВМС, їх одержання і загальні властивості. Ізоелектричний стан білків. Процес розчинення ВМС. Набрякання полімерів. Властивості розчинів біополімерів. В'язкість розчинів полімерів. Термодинамічна стійкість розчинів ВМС. Методи осадження білків. Осмос. Осмотичний тиск у розчинах ВМС. Електроосмос та його застосування в медицині. В'язкість розчинів ВМС. Біологічні мембрани. Мембранна рівновага Доннана. Порушення стійкості розчинів ВМС. Драглі, їх утворення та властивості.

6. Мікрогенні системи. Колоїдні поверхнево-активні речовини.

Аерозолі. Поняття про аерозолі та їх класифікація. Значення аерозолів. Способи одержання аерозолів. Властивості аерозолів. Коагуляція аерозолів та методи їх руйнування. Порошки. **Суспензії.** Пасті. Системи з саморозчинним міцелоутворенням. Колоїдні ПАР. Критична концентрація міцелоутворення (ККМ). Будова міцели колоїдних ПАР. Солюбілізація. **Емульсія.** Класифікація емульсій. Методи визначення типу емульсій. Емульгатори та механізм їх дії. Способи одержання та руйнування емульсій. Практичне значення емульсій. Піни.

VII. Біофізика та біохімія складних систем

1. Фізичні процеси в організмі. Біофізика. Фізичні методи діагностики захворювань та дослідження біологічних систем. Вплив фізичних факторів на організм людини з метою лікування. Фізичні властивості матеріалів, що використовуються в медицині. Фізичні

властивості біологічних систем. Фізичні властивості та характеристики оточуючого середовища та їх взаємозв'язок з фізичними параметрами організму людини. Медична хемія та техніка.

2. Забезпечення гомеостазу на клітинному та тканинному рівнях. Регуляція клітинного циклу. Апоптоз і його регуляція. Онкогени і їх значення в клітинному гомеостазі. Енергетичний гомеостаз клітини. Механізми формування клітинного гомеостазу при дії стресового подразника.

3. Фізико-хемічний гомеостаз організму. Регуляція газового складу крові. Підтримання кислотно-лужної рівноваги. Фізико-хемічні гомеостатичні механізми. Фізіологічні гомеостатичні механізми. Порушення кислотно-лужної рівноваги. Осмотичний гомеостаз. Калієвий гомеостаз. Тепловий гомеостаз.

4. Гомеостатичні і адаптивні механізми серцево-судинної системи. Гідродинамічні основи гемодинаміки. Функціональне диференціювання судин. Центральна регуляція гемодинаміки. Центральні структури гомеостатичної регуляції гемодинаміки. Барорецепторні рефлексії. Приклади модифікації регуляторних механізмів гемодинаміки. Саморегуляція функції серця і судин. Роль резистивних і ємнісних судин у гомеостазі. Значення лімфатичної системи в гомеостатичному контролі серцево-судинної системи. Мікроциркуляторний гомеостаз.

Частина II. Хемія біоорганічних сполук

I. Біоорганічна хемія як наука.

Класифікація, будова та реакційна здатність біоорганічних сполук

Предмет і значення біоорганічної хемії. Класифікація і номенклатура біоорганічних сполук. Ізомерія органічних сполук. Електронні уявлення в біоорганічній хемії. Класифікація хемічних реакцій і реагентів.

II. Реакційна здатність вуглеводнів (карбогідрогенів) та їх похідних

Будова і реакційна здатність алканів. Будова, номенклатура, ізомерія та реакційна здатність алкенів. Алкадієни. Будова і реакційна здатність циклоалканів. Будова і реакційна здатність аренів (ароматичних вуглеводнів). Будова і реакційна здатність галогенопохідних вуглеводнів. Будова і реакційна здатність гідроксипохідних вуглеводнів. Будова, класифікація, номенклатура і реакційна здатність амінів.

III. Біологічно важливі карбонільні та карбоксильні сполуки

Будова і номенклатура. Хемічні властивості. Медико-біологічне значення. Біологічно важливі карбонові кислоти. Монокарбонові кислоти аліфатичного і ароматичного рядів. Похідні карбонатної кислоти. Дикарбонові кислоти аліфатичного і ароматичного рядів.

IV. Біологічно важливі гетерофункціональні та гетероциклічні сполуки

Аміноспирти. Амінофеноли. Аліфатичні та ароматичні гідроксикислоти. Оксокислоти. Амінокислоти. Похідні пара-амінобензойної та сульфанілової кислот. Гетероциклічні сполуки. П'ятичленні гетероциклічні сполуки. Шестичленні гетероциклічні сполуки. Конденсовані гетероциклічні сполуки.

V. Біохемія білків

1. Загальна характеристика білків.

Елементарний склад білків та їх вміст в органах і тканинах. Амінокислотний склад білків. Загальні властивості амінокислот. Стереохемія амінокислот. Класифікація амінокислот і їх будова. Ациклічні амінокислоти. Ароматичні амінокислоти. Гетероциклічні амінокислоти. Визначення амінокислотного складу білків. Зв'язки амінокислот у молекулі білка. Структурна організація білків. Хемічні зв'язки в білковій молекулі. Первинна структура білків. Вторинна структура білків. Третинна структура білка. Четвертинна структура білків. Біологічне значення субодниць макромолекули білка. Методи виділення білків із тканин. Фізико-хемічні властивості білків. Амфотерність білків. Колоїдно-осмотичні властивості білків. Фактори, що впливають на розчинність білків. Коагуляція білків і методи їх осадження. Денатурація білків. Антигенна специфічність білків. Молекулярна маса білків. Класифікація і функції білків. Функції білків. Поділ білків за формою молекул. Поділ білків за фізико-хемічними властивостями. Функціональна класифікація білків. Класифікація білків за особливостями хемічної будови. Прості білки. Альбуміни і глобуліни. Протаміни і гістони. Проламіни і глютеліни. Протеїноїди, або склеропротеїни. Складні білки. Хромопротеїди. Фосфопротеїди. Ліпопротеїди. Глікопротеїди і протеоглікани. Нуклеопротеїди. Білки-ферменти. Пептиди.

2. Біосинтез білка і його регуляція.

Генетичний код. Етапи біосинтезу білка. Посттрансляційні зміни білків. Інгібітори синтезу білків. Регуляція біосинтезу білків.

VI. Біохемія вуглеводів

Загальна характеристика вуглеводів. Моносахариди. Будова і властивості моносахаридів. Моносахариди та їх біологічна роль. Дисахариди. Вищі полісахариди (глікани). Гетерополісахариди (гетероглікани). Групові речовини крові. Травлення вуглеводів. Надходження вуглеводів у клітини. Синтез глікогену. Розпад глікогену. Гліколіз. Реакції гліколізу. Енергетичний баланс гліколізу. Розпад глікогену до молочної кислоти (глікогеноліз). Регуляція гліколізу. Спиртове бродіння. Катаболізм фруктози і галактози. Аеробний розпад вуглеводів. Цикл лимонної кислоти. Окиснювальне декарбосилування пірвіноградної кислоти. Реакції циклу лимонної кислоти. Енергетичний баланс аеробного розпаду глюкози. Роль циклу лимонної кислоти в анаболізмі. Регуляція циклу лимонної кислоти. Взаємозалежна регуляція всіх етапів катаболізму вуглеводів. Глюконеогенез. Регуляція рівня глюкози в крові. Пентозофосфатний шлях (ПФШ) окиснення глюкози. Глікопротеїни. Функції вуглеводних компонентів глікопротеїнів. Структура глікопротеїнів. Синтез вуглеводних компонентів глікопротеїнів. Розпад глікопротеїнів.

VII. Біохемія ліпідів

Загальна характеристика ліпідів. Класифікація ліпідів. Хемія ліпідів. Жирні кислоти. Нейтральні жири (ацилгліцерини, тригліцериди). Фосфоліпіди. Сфінголіпіди. Гліколіпіди. Стероїди. Травлення і всмоктування ліпідів. Ліпопротеїни крові. Катаболізм жирів. Внутрішньоклітинний ліполіз. Окиснення гліцерину. Окиснення жирних кислот. Енергетичний баланс окиснення жирних кислот. Окиснення ненасичених жирних кислот. Окиснення жирних кислот із непарним числом атомів Карбону. Синтез жирних кислот. Регуляція синтезу й окиснення жирних кислот. Біосинтез жирів. Жирове переродження печінки. Депонування жиру в жировій тканині. Ожиріння. Синтез холестерину. Транспорт холестерину. Вміст холестерину в організмі. Гіперліпопротеїнемія. Атеросклероз. Пероксидне окиснення ліпідів (ПОЛ).

VIII. Біохемія нуклеїнових кислот

1. Загальна характеристика нуклеїнових кислот. Склад нуклеїнових кислот. Нуклеозиди. Нуклеотиди. Структура нуклеїнових кислот. Структура мононуклеотидів. Первинна структура. Просторова структура ДНК. Склад і структура рибонуклеїнових кислот. Інформаційна РНК. Транспортна РНК. Рибосомальна РНК. Нуклеїнові кислоти і молекулярна біологія.

2. Біосинтез нуклеїнових кислот. Біосинтез нуклеїнових кислот. Біосинтез ДНК (реплікація). Біосинтез РНК (транскрипція). Дозрівання РНК. Особливості реплікації геному вірусів.

3. Молекулярні механізми спадкових розладів. Мутації і системи репарації структурних пошкоджень ДНК. Поліморфізм білків і біохемічна індивідуальність. Спадкові хвороби. Генна інженерія. Клітини та їх диференціація. Клітинна інженерія. Молекулярне клонування. Одержання потрібного гена. Одержання рекомбінантної ДНК. Пересадка рекомбінантної ДНК і клонування генів.

IX. Біохемія вітамінів

1. Історія відкриття вітамінів. Джерела надходження та добова потреба вітамінів. Синтез вітамінів в організмі. Антивітаміни. Гіповітамінози, авітамінози та гіпервітамінози. Причини гіпо- та авітамінозів. Механізм дії вітамінів.

2. Класифікація та номенклатура вітамінів. Водорозчинні вітаміни. Жиророзчинні вітаміни. Особливості жиророзчинних вітамінів. Вітаміноподібні речовини.

3. Жиророзчинні вітаміни. Вітамін А (ретинол, антисерофтальмічний вітамін). Вітамін D (кальциферол, антирахітичний вітамін). Вітамін Е (токоферол, антистерильний фактор). Вітамін К (філохінон, антигеоморагічний вітамін). Вітамін F.

4. Водорозчинні вітаміни. Вітамін В₁ (тіамін, антиневритний вітамін). Вітамін В₂ (рибофлавін). Вітамін В₃ (пантотенова кислота, антидерматитний вітамін). Вітамін В₆ (піридоксин, антидерматитний вітамін). Вітамін В₁₀ (фолієва кислота, фоліацин, антианемічний). Вітамін В₁₂ (ціанокобаламін, антианемічний вітамін). Вітамін РР (В₅, нікотинамід, ніацин, антипеллагричний вітамін). Вітамін Н (біотин, антисеборейний вітамін). Вітамін С (аскорбінова кислота, антискорбутний вітамін). Вітамін Р (біофлавоноїди і поліфеноли, вітамін проникності).

5. Вітаміноподібні речовини. Убіхінон (кофермент Q). Вітамін В₄ (холін). Вітамін В₈ (інозит). Вітамін N (ліпосева кислота). Вітамін В₇ (карнітин). Вітамін В₁₅ (пангамова кислота, антианоксичний). Вітамін U (S-метилметіонін, антивиразковий). Вітамін В₁₃ (оротова кислота, фактор росту). Параамінобензойна кислота (ПАБК).

X. Біохемія ферментів

1. Ферменти – біологічні каталізатори. Загальні властивості ферментів. Хемічна природа ферментів. Будова ферментів. Клітинна

організація ферментів. Мультиферментні системи. Алостеричні ферменти. Ізоферменти і гетероферменти. Механізм дії ферментів. Взаємозв'язок між ферментами, регуляція ферментативних процесів. Способи вираження активності ферментів, використання ферментів у медицині. Регуляція активності ферментів. Зворотність дії ферментів. Вплив факторів харчування на активність ферментів. Залежність активності ферментів від віку та фізіологічного стану організму. Видові особливості активності ферментів. Методи виділення ферментів та вивчення їх активності.

2. Коферменти, або коензими. Вітаміни як коферменти. Нуклеотидні коферменти. Порфіринові коферменти. Коферменти-метали або металовмісні комплекси. Коферменти-фосфати вуглеводів.

3. Структурно-функціональні особливості ферментів. Ізоферменти (ізоензими). Функціональні ферментні системи.

4. Властивості ферментів як каталізаторів. Специфічність дії ферментів. Залежність швидкості ферментативної реакції від температури. Залежність активності ферментів від рН середовища.

5. Механізми та особливості перебігу ферментативних реакцій. Енергетичні особливості ферментативних реакцій. Механізм ферментативних реакцій.

6. Кінетика ферментативних реакцій. Залежність швидкості ферментативної реакції від кількості ферменту. Дія на ферменти модуляторів. Активатори ферментів. Інгібітори ферментів. Конкурентне інгібування. Неконкурентне інгібування. Інгібування продуктами реакції. Інгібування надлишком субстрату. Генетичне інгібування.

7. Класифікація і номенклатура ферментів. Оксидоредуктази. Трансферази. Гідролази. Ліази. Ізомерази. Лігази (синтетази). Імобілізовані ферменти. Конституційні та індуквані ферменти.

XI. Біохемія гормонів

1. Загальні відомості про гормони. Класифікація гормонів. Регуляція синтезу і секреції гормонів. Механізм впливу гормонів на метаболізм. Механізм дії гормонів. Методи визначення гормонів. Циклічна АМФ.

2. Гормони гіпоталамуса.

3. Гормони гіпофіза. Соматотропін (соматотропний гормон (СТГ), гормон росту (ГР)). Пролактин. Кортикотропін (кортикотропний гормон, КТГ). Меланоцитостимулювальний гормон (МСГ). Вазопресин (антидіуретичний гормон, АДГ) і окситоцин.

4. Гормони епіфіза.

5. Гормони щитоподібної залози (тиреїдні гормони). Будова і синтез йодтиронінів. Регуляція синтезу і секреції тиреоїдних гормонів. Біологічна дія тиреоїдних гормонів. Гіпофункція щитоподібної залози. Гіперфункція щитоподібної залози.

6. Гормональний контроль обміну кальцієм.

7. Гормони підшлункової залози. Інсулін. Цукровий діабет. Глюкагон.

8. Гормони мозкового шару надниркових залоз.

9. Гормони кіркової речовини надниркових залоз. Регуляція синтезу і секреції кортикостероїдів. Метаболізм кортикостероїдів. Біологічна дія глюкокортикоїдів. Біологічна дія мінералокортикоїдів. Ренін-ангіотензиновасистема. Порушення функції кори надниркових залоз.

10. Статеві гормони. Чоловічі статеві гормони. Жіночі статеві гормони. Естрогени. Прогестерон. Гормональний контроль статевого циклу.

11. Простагландини, тромбосани і лейкотрієни.

12. Гормони шлунково-кишкового тракту. Гормони слинних залоз.

13. Гормони тимуса (вилочкової залози).

14. Гормоноїди.

XII. Обмін різних речовин як єдине ціле

Метаболічні шляхи. Катаболізм і анаболізм. Регуляція обміну речовин. Методи вивчення обміну речовин. Дослідження обміну речовин на рівні всього організму. Дослідження *in vitro*. Обмін мінеральних речовин. Обмін води. Регуляція водно-сольового обміну. Порушення обміну води і натрію. Дихальний коефіцієнт. Методи балансових дослідів. Ізотопний метод. Методи ізолювання органів.

Обмін простих білків. Динамічний стан білків в організмі. Баланс Нітрогену та його різновиди. Біологічна цінність білків. Норми білка та амінокислот у живленні тварин. Білкові резерви організму. Травлення білків. Травлення білків у шлунку. Травлення білків у кишківнику. Всмоктування продуктів гідролізу білкових речовин. Розпад білків у тканинах і його біологічне значення. Біосинтез амінокислот в організмі. Перетворення амінокислот під дією мікрофлори товстого кишечника (гниття білків у кишківнику). Метаболізм амінокислот. Шляхи використання вільних амінокислот. Біосинтез білків. Сучасні уявлення про процес біосинтезу білків. Деякі уявлення про структуру гена і хромосом. Основні етапи біосинтезу білка. Регуляція біосинтезу білків. Біосинтез білків у мітохондріях. Дезамінування амінокислот.

Трансамінування (переамінування, непрямий шлях дезамінування амінокислот). Катаболізм карбонового скелета амінокислот. Глікогенні й кетогенні амінокислоти. Декарбоксілювання амінокислот. Метаболізм амоніаку. Шляхи знешкодження амоніаку в тканинах тварин. Синтез сечовини. Особливості обміну окремих амінокислот. Спадкові порушення обміну амінокислот. Аланін. Глутамінова кислота і глютамін. Аспарагінова кислота й аспарагін. Серин. Гліцин. Метіонін. Цистеїн. Фенілаланін і тирозин. Валін, лейцин та ізолейцин. Аргінін. Гістидин. Триптофан. Обмін хромопротеїдів. Особливості обміну білків у птахів. Патологія обміну білків і амінокислот. Зв'язок між обміном білків і обміном нуклеїнових кислот, вуглеводів і ліпідів.

Обмін вуглеводів. Перетравлювання вуглеводів. Всмоктування вуглеводів. Концентрація вуглеводів у крові і її регуляція. Обмін глікогену. Регуляція обміну глікогену. Механізм анаеробного розщеплювання вуглеводів у тканинах тварин (глікогеноліз, гліколіз). Енергетика гліколізу. Пентозофосфатний шлях перетворення вуглеводів. Цикл трикарбонових кислот. Регуляторні механізми основних шляхів перетворення вуглеводів. Взаємозв'язок обміну вуглеводів з іншими обмінними процесами. Патологія вуглеводного обміну. Спадкові порушення обміну глікогену. Регуляція метаболізму глікогену.

Обмін ліпідів. Перетравлювання і всмоктування жирів. Окиснення жирних кислот. Окиснення ненасичених жирних кислот. Окиснення жирних кислот з непарним числом атомів Карбону. Утворення кетонівих тіл і їх окиснення. Метаболізм кетонівих тіл. Окиснення гліцерину. Біосинтез ліпідів. Біосинтез холестеролу. Обмін холестерину. Обмін фосфоліпідів і гліколіпідів.

Обмін нуклеотидів. Біосинтез пуринових нуклеотидів. Катаболізм пуринових нуклеотидів. Подагра. Біосинтез піримідинових нуклеотидів. Катаболізм піримідинів. Біосинтез дезоксирибонуклеотидів. Біосинтез нуклеїнових кислот. Біосинтез ДНК і РНК.

Обмін води і солей. Вода, її вміст і роль в організмі. Регуляція водного обміну. Електроліти тканин. Потреба тваринного організму в мінеральних речовинах, їх надходження і виділення. Роль окремих хемічних первнів. Мікропервні.

XIII. Біологічне окиснення. Біоенергетика

Розвиток вчення про біологічне окиснення. Окисно-відновні реакції. Теорія біологічного окиснення і окисно-відновний потенціал. Окисні ферменти і транспорт електронів. Перетворення

енергії у живих організмах. Макроергічні сполуки. Інтенсивність оновлення АТФ в організмі. Сучасна теорія тканинного, або клітинного дихання. Тканинне дихання. Нікотинамідні дегідрогенази. Флавінові дегідрогенази. Убіхінон. Цитохроми. Дихальний ланцюг. Окисне фосфорикування. Механізм поєднання перенесення електронів і окиснювального фосфорилування. Оксигенази і гідроксилази. Регуляція тканинного дихання й окиснювального фосфорилування. Інші види біологічного окиснення. Мікросомальне окиснення. Пероксидазне окиснення. Активні форми кисню і механізми їх інактивації.

Частина III. Біохемія спеціалізованих тканин і органів

I. Біохемія імунної системи

Загальна характеристика. Антитіла. Система комплементу. Молекули рецепторів В- і Т-лімфоцитів. Молекули головного комплексу гістосумісності. Лімфокіни. Генетичні основи різноманітності антитіл.

II. Біохемія крові

Кров як внутрішнє середовище організму. Фізико-хемічні властивості крові. Хемічний склад крові. Біохемія клітин крові. Лейкоцити. Тромбоцити (кров'яні пластинки). Еритроцити. Гемоглобін. Синтез гемоглобіну. Роль гемоглобіну в транспорті кисню. Транспорт СО (карбон (IV) оксиду). Карбоксигемоглобін, метгемоглобін. Розщеплення гемоглобіну. Жовчні пігменти. Плазма крові. Білки плазми крові. Клінічне значення білків – реактантів гострої фази. Небілкові речовини плазми крові та їх клінічне значення. Залишковий азот. Безазотисті органічні сполуки плазми крові. Вуглеводи. Ліпопротеїни. Електроліти і їх клінічне значення. Буферні системи крові. Ферменти плазми крові. Кінінова система крові. Згортання крові. Біохемічні основи згортання крові. Механізми згортання крові. К-вітамінозалежні фактори згортання крові. Порушення згортання крові. Фібриноліз. Антикоагуляційна система. Дихальна функція крові. Спадкові гемоглобінопатії. Розщеплення і синтез гемоглобіну. Особливості метаболізму еритроцитів. Хемічна природа і структура імуноглобулінів. Лімфа.

III. Біохемія нирок і сечоутворення

Структурно-функціональні особливості нирок. Характеристика функцій і обміну речовин нирок. Хемічний склад нирок. Хемізм утворення сечі. Механізм утворення сечі. Механізми реабсорбції речовин у канальцях нирок. Корекції осмоляльності плазми крові за умов неоднакового

надходження води в організм. Ниркова регуляція тиску крові. Нирки і кислотно-лужна рівновага. Загальна характеристика сечі. Властивості й склад сечі. Фізико-хімічна характеристика сечі. Хімічний склад сечі. Органічні речовини сечі. Мінеральні компоненти сечі. Регуляція утворення сечі. Патологічні компоненти сечі. Поняття про ниркову недостатність.

IV. Біохімія нервової системи (нейрохімія)

1. Хімічний склад нервової тканини. Ліпіди. Білки мієліну. Нейроспецифічні білки. Особливості хімічного складу білої та сірої речовини.

2. Метаболізм мозку. Метаболізм нервової тканини. Обмін вуглеводів. Обмін ліпідів. Обмін амінокислот. Аксонний транспорт. Метаболізм нервової тканини при гіпоксичних станах. Нервова трофіка і нейродистрофічні процеси.

3. Проведення імпульсів нервовими волокнами.

4. Синаптична передача нервових імпульсів. Нейромедіатори. Ацетилхолін. Катехоламіни. Серотонін. Нейромедіатори амінокислоти. Нейропептиди.

5. Молекулярні механізми пам'яті.

V. Біохімія печінки

Основні функції і хімічний склад печінки. Обмін речовин у тканинах печінки. Роль печінки в обміні вуглеводів. Роль печінки в обміні білків. Роль печінки в обміні ліпідів. Знешкоджувальна функція печінки. Механізм знешкодження токсичних речовин. Роль печінки у пігментному обміні. Видільна функція печінки. Жовч. Склад жовчі. Значення вивчення функціонального стану печінки.

VI. Біохімія сполучної та кісткової тканин

Загальна характеристика. Хімічний склад сполучної тканини. Структура, будова та обмін колагену. Біосинтез колагену. Будова еластину. Будова та обмін протеогліканів. Структура і функції протеогліканів. Будова глікопротеїнів. Обмін речовин у сполучній тканині. Біохімічні

зміни сполучної тканини при патології. Хімічний склад кісткової тканини. Будова кісткової тканини. Процеси мінералізації кісткової тканини. Механізми мінералізації кісткової тканини. Обмін речовин у кістковій тканині. Зуби. Емаль. Особливості обміну речовин в емалі. Дентин. Цемент. Пульпа зуба. Біохімічні механізми розвитку основних стоматологічних захворювань. Карієс зубів. Пародонтит. Сіалоадешт, сіалози. Форми порушення метаболізму кісткової тканини. Біохімічні тести для оцінки метаболізму кісткової тканини.

VII. Біохімія м'язів

Загальна характеристика м'язової тканини. Морфологічна організація поперечносмугастих м'язів. Будова філаментів і міофібрил. Хімічний склад м'язової тканини. Хімічний склад скелетних м'язів. Молекулярні основи контролю м'язової діяльності. Молекулярні механізми скорочення м'язового волокна. Обмін речовин у м'язовій тканині. Молекулярний механізм скорочення м'язів. Механізм розслаблення м'язів. Заклякання м'язів. Джерела енергії м'язової роботи. Особливості гладких м'язів. Скорочення гладеньких м'язів. Джерела енергії м'язової роботи. Серцевий м'яз. Енергетичний обмін у серцевому м'язі. Особливості метаболізму при ішемічній хворобі серця. Біохімічні зміни при інфаркті міокарда. Зміни обміну речовин у міокарді в процесі старіння організму. Хронічні серцеві хвороби. Біохімічні зміни при м'язових дистрофіях. Метаболічні міопатії. Міопатії, пов'язані з порушенням обміну глікогену (глікогенози). Міопатії, пов'язані з накопиченням жирних кислот. Мітохондріальні міопатії. Міопатії, пов'язані з недостатністю карнітину. Міопатії, пов'язані з порушеннями пуринового обміну.

VIII. Біохімія слини. Гінгівальна рідина

Біологічна роль слини. Фізичні властивості слини. Хімічний склад слини. Регуляція і механізми секреції слини. Форми порушення слиновиділення. Роль біохімічного дослідження слини в діагностиці захворювань. Гормональна регуляція метаболізму органів порожнини рота. Біологічна роль гінгівальної рідини. Клінічна оцінка складу гінгівальної рідини.

Рекомендована література

1. **Медицина хімія:** Підручник / В.О. Калібабчук, Л.І. Грищенко, В.І. Галинська та ін. / В.О. Калібабчук. – Київ: Інтермед, 2006. – 460 с. – ISBN 966-96192-3-8.
2. **Миронович Л.М., Мардашко О.О.** Медицина хімія: Навч. Посібник. – Київ: Каравела, 2008. – 165с. – ISBN 966-8019-69-5.

3. **Мороз А.С., Луцевич Д.Д., Яворська Л.П.** Медична хімія. – Вінниця: НОВА КНИГА, 2006. – 776 с. – ISBN 966-8609-53-0.
4. **Музиченко В.П., Луцевич Д.Д., Яворська Л.П.** Медична хімія: Підручник / Під ред. Б.С. Зіменковського. – Київ: Медицина, 2010. – 496 с. – ISBN 978-617-505-051-4.

Використані джерела інформації

1. **Абрамченко В.В., Богдашник Н.Г.** Простагландини и репродуктивная система женщины. – Ленинград: Здоровье 1988. – 168 с.
2. **Авцын А.П., Жаворонков А.А., Риш М.А.** Микроэлементы человека: этиология, классификация, органопатология. – Москва: Медицина, 1991. – 496с.
3. **Амосов Н.М., Лищук В.А., Пацкина С.А. и др.** Саморегуляция сердца.–Київ: Наук думка, 1969.– 160 с.
4. **Ангельські С, Якубовські З., Домінчак М.** Клінічна біохімія. – Сопот.: Персей, 2000. – 451 с.
5. **Арчаков А.О.** Микросомальное окисление. – Москва: Наука, 1975. – 327 с.
6. **Ахметов Н.С.** Общая и неорганическая химия. – Москва: Высш. шк., 1988. – 640 с.
7. **Ахметов Н.С.** Общая и неорганическая химия. Учебн. для вузов. – 4-е изд., испр. – Москва: Высш. шк., Изд. центр "Академия", 2001. – 743 с.
8. **Ашмарин И.П.** Молекулярная биология. – Ленинград, 1977.
9. **Барабой В.А., Орел В.Э., Карнаух И.М.** Перекисное окисление и радиация. – Киев: Наукова думка, 1991. – 256 с.
10. **Безденежных Е.А., Брикман Н.С.** Физика в живой природе и медицине. – Киев: Высшая школа, 1976. – 200 с.
11. **Белановский А.С.** Основы биофизики в ветеринарии. – Москва: Высшая школа, 1989. – 271 с.
12. **Белозерский А.Н.** Биохимия нуклеиновых кислот и нуклеопротеидов. – Москва, 1976.
13. **Бендол Дж.** Мышцы, молекулы и движение. – Москва, 1970.
14. **Березов Т.Т., Коровкин Б.Ф.** Биологическая химия. Учебник. – Москва: Медицина, 1988. – 704 с.
15. **Березовский В.М.** Химия витаминов. – Москва, 1973.
16. **Бернхард С.** Структура и функции ферментов. – Москва, 1971.
17. **Білий О.В., Біла Л.М.** Фізична і колоїдна хемія. – Київ: Вища шк., 1981. – 128 с.
18. **Білодід О.І., Голуб О.А., Корнілов А.М.** та ін. Вступ до хімічної номенклатури. – Київ: Школяр, 1997. – 48 с.
19. **Биологическая роль** микроэлементов и их значение в сельском хозяйстве и медицине. – Ленинград, 1970. – Т. 1-2.
20. **Биологические основы** противоопухолевой терапии / Е.В. Владимирская. – Москва: Агат-Мед, 2001. – 110с.
21. **Біонеорганічна, фізколоїдна і біоорганічна хімія.** Вибрані лекції: Навч. посібник / Л.О. Гоцуляк, О.О. Мардашко, С.Г. Єригова та ін.; За ред. Л.О. Гоцуляка. – Одеса: Одес. держ. мед. ун-т, 1999. – 248 с.
22. **Біофізика:** Підручник / П.Г. Костюк, В.Л. Зима, І.С. Магура та ін. // За ред. П.Г. Костюка. – Київ: Обереги, 2001. – 544 с.
23. **Біофізика** складних систем: Навч. посіб. / Упор. О.В. Цимбалюк, Т.Л. Давидовська, М.С. Мірошніченко. – Київ: Фітосоціоцентр, 2006. – 126 с. – ISBN 966-306-120-9.
24. **Биофизическая химия.** Химия биогенных элементов. Общая химия / Ю.А. Ершов, В.А. Попков и др. – Москва: Высш. шк., 1992. – 560 с.
25. **Біофізична та колоїдна хімія** / А.С. Мороз, Л.П. Яворська, Д.Д. Луцевич та ін. – Вінниця: Нова книга, 2007. – 600с.: іл. (162 рис.). – Табл. 35. – Контр. Запит. І задачі в кінці гл. – Бібліогр.: с. 598-599 (29 назв). – Предм. Показчик: с. 590-597. – Авт. Показчик законів. – с. 576-589. – ISBN 978-966-382-024-8.
26. **Биохимия животных:** Учебник / А.В. Четкин, И.Д. Головацкий, П.А. Калиман, В.И. Воронянский / Под ред. А.В. Четкина. – Москва: Высш. шк., 1982. – 511 с.: ил. (46 рис.; 20 табл.).
27. **Биохимия человека:** В 2 т. Пер. с англ. / Р. Марри, Д. Гренер, П. Мейес, В. Роздуэлл. – Москва: Мир, 1993. – 795 с.
28. **Біохімічні показники** в нормі і при патології: Довідник / За ред. О.Я. Склярова / Д.П. Бойків.
29. **Босчко Ф.Ф.** Біологічна хімія. – Київ: Вища шк., 1998. – 407 с.
30. **Босчко Ф.Ф., Босчко Л.О.** Основні біохімічні поняття, визначення і терміни. – Київ: Вища шк., 1993. – 528 с.
31. **Босчко В.Ф., Огородник А.Д., Калюш В.** Деякі теоретичні аспекти медичної і біологічної фізики. – Чернівці, 1993. – 278 с.

32. **Болдырев А.А.** Введение в биохимию мембран: Учеб. пособие. – Москва: Высшая школа, 1986. – 112 с.
33. **Бондарчук Т.І., Іванків О.Л.** та ін. Київ: Медицина, 2007. – 320 с. – ISBN 966-8144-16-3.
34. **Борисова В.А.** Нейроэндокринология: в 2 т. – Санкт-Петербург: ВАН, 1994.
35. **Бохински Р.** Современные воззрения в биохимии. – Москва: Мир, 1987. – 544.
36. **Бреслер С.Е.** Молекулярная биология. – Москва, 1973.
37. **Бышевский А.Ш., Терсенов О.А.** Биохимия для врача. – Екатеринбург: Уральский рабочий, 1994. – 384 с.
38. **Ветеринарна клінічна біохімія** / В.І. Левченко, В.В. Влізло, І.П. Кондрахін та ін.–Біла Церква: Білоцерк. держ. аграр. ун-т, 2002.–399 с.
39. **Ветеринарно-санитарная экспертиза пресноводной рыбы:** Справ. / П.В. Микитюк, П.В. Житенко, В.С. Осетров и др.; Под ред. П.В. Микитюка. – Москва: Агропромиздат, 1989. – 207 с.
40. **Владимиров Ю.А., Рощупкин Д.Н., Потапенко А.Я., Деев А.Н.** Биофизика. – Москва: Высшая школа, 1983. – 357с.
41. **Воюцкий С.С.** Курс коллоидной химии. – Москва: Химия, 1975. – 512 с.
42. **Глазко В.И., Шульга Е.В., Дымань Т.Н., Глазко Г.В.** ДНК-технологии и биоинформатика в решении проблем биотехнологий млекопитающих. – Белая Церковь:Белоцерк. гос. аграр. ун-т, 2001. – 487 с.
43. **Головацкий И.Д.** Обмен углеводов у сельскохозяйственных животных. – Киев, 1961.
44. **Голуб А.М.** Загальна та неорганічна хімія: В 2 т. – Київ: Вища шк., 1971. – Т.1. – 442 с., Т.2. – 416 с.
45. **Голуб А.М., Скопенко В.В.** Основы координационной химии. – Київ: Вища шк. Головне вид-во, 1977. – 304 с.
46. **Гомеостаз** / под. Ред. П.Д. Горизонтова. – Москва: Медицина, 1981. – 576с.
47. **Гомеостаз на различных уровнях организации биосистем** / Новосибирск: Наука, 1991. – 232 с.
48. **Гомонай В.І.** Фізична та колоїдна хімія. – Підручник. – Вінниця: Нова книга, 2007. – 496с.: іл. (93 рис.). – Табл. 26. – Бібліогр.: с. 486 (18 назв). – Предмет. покажчик: с. 477-485. – Додаток: с. 473-476 (5 табл.). – ISBN 978-966-382-056-9.
49. **Гонський Я.І., Максимчук Т.П., Калинский М.І.** Біохімія людини: Підручник. – Тернопіль: Укрмедкнига, 2002. – 744 с. – ISBN 966-7364-17-8.
50. **Горский Ф.К., Сакевич Н.М.** Физический практикум с элементами электроники. – Минск, Вышэйшая школа, 1989. – 187с.
51. **Грабовський Р.Н.** Курс фізики. – Київ: Наукова думка, 1970. – 312 с.
52. **Григор'єва В.В., Самійленко В.М., Сич А.М.** Загальна хімія. – Київ: Вища шк., 1991.– 431 с.
53. **Григор'єва В.В., Самійленко В.М., Сич А.М., Голуб О.А.** Загальна хімія. – Київ: Вища шк., 2009. – 471 с.
54. **Гродзинский Д.М.** Биофизика растений. – Киев: Наук, думка, 1972. – 253 с.
55. **Губанов В.Н., Утенбергенев А.А.** Медицинская биофизика. – Москва: Высшая школа, 1978. – 335 с.
56. **Губский Ю.И.** Коррекция химического поражения печени. – Киев: Здоров'я, 1989. – 168 с.
57. **Губський Ю.І.** Біологічна хімія. Київ-Тернопіль: Укрмедкнига, 2000. –508 с.
58. **Губський Ю.І.** Біологічна хімія: Підручник. – 2-ге вид. – Вінниця: Нова книга, 2009. – 664 с. – ISBN 978-966-382-186-3.
59. **Губський Ю.І.** Біоорганічна хімія. – Вінниця: Нова книга, 2004. – 464 с.
60. **Губський Ю.І.** Біохімія. – Київ; Т.: Укрмедкнига, 2002. – 508 с.
61. **Гулый М.Ф.** О некоторых проблемах биохимии. – Киев: Наук. думка, 1997. – 171 с.
62. **Гулый М.Ф.** Основные метаболические циклы. – Киев, 1968.
63. **Гэлстон А., Девис П., Сэттер Р.** Жизнь зеленого растения: Пер. с англ. – Москва: Мир, 1983. – 552 с.
64. **Дедух Н.В., Бенгус Л.М., Котульский И.В.** Роль простагландинов в процессах развития и роста хрящевой ткани // Успехи соврем. биологии. – 1995. – 115, № 4. – С. 501-509.
65. **Дідух Л.Д.** Механіка. – Тернопіль, 2006. – 265 с.
66. **Диксон М., Уэбб Э.** Ферменты. – Москва, 1966.
67. **Досон Р., Эллиот Д., Эллиот У., Джонс Н.** Справочник биохимика. – Москва: Мир, 1991. – 543 с.
68. **Евстратова К.И., Кунина Н.А., Малахова Е.Е.** Физическая и коллоидная химия. – Москва: Выssh. шк., 1990. – 488 с.
69. **Ємчик Л.Ф., Кміт Я.М.** Медична біофізика. – Львів: Місіонер, 1988.–216 с.
70. **Ємчик Л.Ф., Кміт Я.М.** Медична біофізика. – Львів: Світ, 1998.
71. **Ершов Ю.А., Плетнева Т.В.** Механизмы токсического действия неорганических соединений. – Москва: Медицина, 1989. – 272 с.
72. **Ершов Ю.А., Попков В.А.** и др. Биофизическая химия. Химия биогенных элементов. Общая химия. – Москва: Высшая школа, 1992. – 560 с.

73. **Ершов Ю.А., Попков В.А., Берлянд А.С.** и др. Общая химия. Биофизическая химия. Химия биогенных элементов. – Москва: Высшая школа, 1993. – 560 с.
74. **Загальна фізика.** Лабораторний практикум / За заг. ред. І.Т. Горбачука. – Київ: Наукова думка, 1992. – 155 с.
75. **Зайчик А.Ш., Чурилов Л.П.** Основы патохимии. – Санкт-Петербург: Элби, 2000. – 687 с.
76. **Захарченко В.Н.** Коллоидная химия. – 2-е изд. перераб. и доп. – Москва: Высш. шк., 1989. – 238 с.
77. **Зеленин К.П.** Химия. – Санкт-Петербург: Специальная литература, 1997. – 688 с.
78. **Зилва Дж.Ф., Пэннел П.Р.** Клиническая химия в диагностике и лечении: Пер. с англ. – Москва: Медицина, 1988. – 527 с.
79. **Зіменковський Б.С., Музиченко В.П.** Біоорганічна хімія. – Львів: Кварт, 2009. – 402 с.
80. **Инихов Г.С.** Биохимия молока и молочных продуктов. – Москва, 1970.
81. **Кабачний В.І., Осіпенко Л.К.** та ін. Фізична і колоїдна хімія. – Харків: Прапор, Видавництво УкрФА, 1999. – 368 с
82. **Каданер Л.І.** Фізична і колоїдна хемія. – 2е вид., перероб і доп. – Київ: Вища шк., 1983. – 288 с.: іл. (110 рис.). – Табл. 4. – Додатки: с. 282-283 (2 табл.).
83. **Калибабчук В.И., Грищенко Л.И., Галинская В.И.** Медицинская химия. – Киев: Медицина, 2008. – 400 с.
84. **Калинин Ф.А.** Основы молекулярной биологии. – Киев, 1978.
85. **Карнаухов А.И., Безние А.Т.** Бионеорганическая химия. – Киев: Вища шк., 1992. – 223 с.
86. **Карнаухов О.І., Мельничук Д.О., Чеботько К.О.** Загальна та біоорганічна хімія. – Вінниця: Нова книга, 2003. – 544 с.
87. **Клефт П., Клефт А.** Гормоны, клетки, организм. – Москва, 1971.
88. **Клос С.С, Печений Н.В., Савчин Л.С.** Лабораторний практикум з фізики. – Львів: Світ, 1973. – 166 с.
89. **Клоти И.** Энергетика биохимических реакций. – Москва, 1970.
90. **Конев С.В., Вологовский И.Д.** Фотобиология. – Минск: Изд-во Белорус. ун-та, 1979. – 377 с.
91. **Кононский А.И.** Гистохимия. – Киев: Вища шк., 1976 – 279 с.
92. **Кононский А.И.** Физическая и коллоидная химия. – Киев: Вища шк., 1986. – 312 с.
93. **Кононський О.І.** Фізична і колоїдна хімія: Підручник. – 2-е вид., доп. і випр. – Київ: Центр учбової л-ри, 2009. – 312 с.: іл. (117 рис.). – Табл. 35. – Бібліогр.: с. 299 (7 назв). – Додатки: с. 300-301 (3 табл.). – Предмет. покажчик: с. 302-307. – ISBN 978-966-364-921-4; ISBN 978-966-7417-98-5.
94. **Кононський О.І.** Біохімія тварин: Підручник. – 2-ге вид., перероб. та доп. – Київ: Вища школа, 2006. – 455 с. – ISBN 966-642-302-2.
95. **Коста Э., Грабуки М.** Эндорфины: Пер. с англ. – Москва: Мир. – 1981. – 368с.
96. **Костюк П.Е.** и др. Биофизика. – Киев: Наука, 1988. – 235 с.
97. **Кравчук С.Ю., Лазар А.П.** Основы променевої діагностики. – Чернівці, 2005. – 208 с.
98. **Крамаренко В.П.** Токсикологічна хімія: Підручник / Пер. з рос. – Київ: Вища школа, 1995. – 424 с. – ISBN 5-11-004309-4.
99. **Красов В.М.** Электрофоретические исследования белков крови животных. – Алма-Ата, 1969.
100. **Кресюн В.И., Бажора Ю.О., Рыбалова С.С.** Клинические аспекты иммунофармакологии. – Одесса, 1993. – 208 с.
101. **Крисс Е.Е., Волченкова И.И., Григорьева А.С.** Координационные соединения металлов в медицине. – Киев: Наукова думка, 1986. – 216с.
102. **Крю Ж.** Биохимия. Медицинские и биологические аспекты: Пер. с франц. – Москва: Медицина, 1979. – 509 с.
103. **Курилов Н.В., Кроткова А.П.** Физиология и биохимия пищеварения жвачных. – Москва, 1971.
104. **Куртяк Б.М., Янович В.Г.** Жиророзчинні вітаміни у ветеринарній медицині і тваринництві. – Львів: Тріада плюс, 2004. – 426 с.
105. **Куффлер С, Николс Дж.** От нейрона к мозгу: Пер. с англ. – Москва: Мир, 1979. – 439 с.
106. **Кухлинг Х.С.** Справочник по физике. – Москва: Мир, 1982. – 519 с.
107. **Кучеренко Н.Е., Бабенюк Ю.Д., Васильев А.Н.** и др. Биохимия. – Киев: Высшая школа, 1988. – 432 с.
108. **Кучеренко М.Є., Бабенко Ю.Д., Васильєв О.М.** Біохімія. – Київ: Либідь, 1995.–432 с.
109. **Лебідь В.І.** Фізична хімія: Підручник. – Харків: Фоліо, 2005. – 480с.: іл. (125 рис.). – Табл. 18. – 8.5. Осмос: с. 115-118; 12. Поверхневі явища та адсорбція: с. 166-174. – Контрол. Запит.: після гл. – Предмет. покаж.: с. 470-477. – Бібліогр.: с. 478- (21 назва). – ISBN 966-03-2751-X.
110. **Леви Дж.** Взаимодействие гормонов с рецепторами. – Москва, 1979.
111. **Лейкок Дж., Вайс П.** Основы эндокринологии. – Москва: Медицина, 2000. – 501 с.
112. **Ленинджер А.** Биохимия. – Москва, 1974.
113. **Ленинджер А.** Основы биохимии: В 3 т. Пер. с англ. – Москва: Мир, 1985.–1024 с.

114. **Ленский А.С.** Введение в бионеорганическую и биофизическую химию. – Москва: Высш. шк., 1989. – 256 с.
115. **Ливенсон А.Р.** Электромедицинская аппаратура. Издание 5-е, перераб. и доп. – Москва: Медицина, 1981. – 343 с.
116. **Ливенцев Н.М.** Курс физики. – Москва: Высшая школа. 1978. – 335 с.
117. **Ливенцев Н.М.** Курс физики (основы атомной и ядерной физики, основы медицинской электроники и кибернетики). – Москва: Высшая школа, 1978.
118. **Линденбратен Л.Д., Королюк И.П.** Медицинская радиология. – Москва: Медицина, 2000. – 277 с.
119. **Лобоцкая Н.Л.** Основы высшей математики. – Минск: Вышэйшая школа, 1973. – 349 с.
120. **Лопушанський Я.Й.** Збірник задач і запитань з медичної і біологічної фізики. – Львів, НТШ, 2006. – 391 с.
121. **Луизов А.В.** Физика зрения. – Москва: Знание, 1976. – 61 с.
122. **Луцевич Д.Д.** Довідник з хімії. – Львів: НВФ «Українські технології», 2005. – 420 с.
123. **Луцевич Д.Л.** Довідник з хімії / За ред. Б.С. Зіменковського. – Львів: НВФ «Українські технології», 2008. – 430 с.
124. **Луцевич Д.Д., Мороз А.С., Грибальська О.В.** та ін. Аналітична хімія. – Київ: Здоров'я, 2003. – 296 с.
125. **Люттге У., Хигинботам Н.** Передвижение веществ в растениях. Пер. с англ./ Под ред. Ю.Я. Мазеля, П.В. Мельникова и Э.Е. Хавкина. – Москва: Колос, 1984. – 408 с.
126. **Макарець В.Г.** Функціонально-енергетична система людини і вегетативний гомеостаз / Вінниця, 2003. – 235 с.
127. **Мак-Мюррей У.** Обмен веществ у человека: Пер. с англ.– Москва: Мир, 1980.–368 с.
128. **Малер Г., Кордес Ю.** Основы биологической химии. – Москва, 1970.
129. **Марри Р.** и соавт. Биохимия человека (в 2-х томах). Пер. с англ. – Москва: Мир, 1993.
130. **Маршалл В.Дж.** Клиническая биохимия. – Москва: БИНОМ, Невский диалект, 1999. – 368 с.
131. **Масюк Н.П., Посудин Ю.И.** Фоторецепторные системы монадных водорослей. Метод. рекомендации / УСХА, 1991. – 61 с.
132. **Медична біофізика і медична апаратура:** Підручник / В.П. Марценюк, В.Д. Дідух, Р.Б.Ладика та ін. – Тернопіль: ТДМУ; Укрмедкнига, 2008. – 356 с. – ISBN 978-966-673-131-2.
133. **Медицинская химия:** Учебник / В.А. Калибачук, Л.И. Грищенко, В.И. Галинская и др. / Под ред. В.А. Калибачук. – Киев: Медицина, 2008. – 400 с. – ISBN 978-966-8144-90-5.
134. **Медична хімія:** Підручник / В.О. Калібабчук, Л.І. Грищенко, В.І. Галинська та ін. / В.О. Калібабчук. – Київ: Інтермед, 2006. – 460 с. – ISBN 966-96192-3-8.
135. **Медюх М.М., Нагорняк С.Г.** Фізико-технічні ідеї Пулюя. – Тернопіль: Джура, 1999. – 95 с.
136. **Мельничук Д.О., Усатюк П.В., Цвеліковський М.І., Мельникова Н.М.** Біологічна хімія з основами фізичної та колоїдної хімії (Лабораторно-практичні заняття). – К.: Центр П, 1998. – 147 с.
137. **Меньшиков В.В., Делекторская Л.Н., Золотницкая Р.П. и др.** Лабораторные методы исследования в клинике: Справочник. – Москва: Медицина, 1987. – 368 с.
138. **Мерион Дж.** Общая физика с биологическими примерами. – Москва: Высшая школа, 1986. – 112 с.
139. **Мецлер Д.** Биохимия. – Москва, 1980. – Т. 1-3.
140. **Мещишен І.Ф., Пішок В.П., Григор'єва Н.П.** Біомолекули: структура та функції. – Чернівці: Медик, 1999. – 149 с.
141. **Мещишен І.Ф., Пішак В.П., Григор'єва Н.П.** Основы клінічної біохімії. – Чернівці: Медик, 2000. – 164 с.
142. **Миронович Л.М., Мардашко О.О.** Медична хімія: Навч. Посібник. – Київ: Каравела, 2008. – 165с. – ISBN 966-8019-69-5.
143. **Мискиджьян С.П., Кравченко Л.П.** Полярография лекарственных препаратов. – Киев: Вища шк., 1976. – 232 с.
144. **Молекулярные механизмы клеточного гомеостаза /** Новосибирск: Наука, 1987. – 232 с.
145. **Мороз А.С., Луцевич Д.Д., Яворська Л.П.** Медична хімія. – Вінниця: НОВА КНИГА, 2006. – 776 с. – ISBN 966-8609-53-0.
146. **Мороз А.С., Ковальова А.Г.** Фізична та колоїдна хімія. –Львів: Світ, 1994.–280 с.
147. **Москаль Д.М., Дідух В.Д., Падик Р.Б.** Лабораторний практикум з фізики. – Тернопіль: Укрмедкнига, 2001. – 188 с.
148. **Музиченко В.П., Луцевич Д.Д., Яворська Л.П.** Медична хімія: Підручник / Під ред. Б.С. Зіменковського. – Київ: Медицина, 2010. – 496 с. – ISBN 978-617-505-051-4.
149. **Мусил Я.** Основы биохимии патологических процессов. Пер. с чешск. – Москва: Медицина, 1985. – 432 с.
150. **Мусієнко М.М.** Фізіологія рослин. – Київ: Фітосоціоцентр, 2001. – 392 с.

151. **Мушкхамбаров Н.Н., Кузнецов С.Л.** Молекулярная биология. Учебное пособие для студентов медицинских вузов. – Москва: ООО "Медицинское информационное агентство", 2003 – 544 с.
152. **Мчедлов-Петросян М.О.** Колоїдна хімія / М.О.Мчедлов-Петросян, В.І.Лебідь, О.М.Глазкова та ін. / За ред. М.О. Мчедлова-Петросяна– Харків: Фоліо, 2005. – 304с.: іл. (66 рис.). – Табл. 37. – Задачі: с. 231-298. – Бібліогр.: с. 300-301 (26 назв). – ISBN 966-03-2740-4.
153. **Наглядная биохимия** / Я. Кольман, К.-Г. Рем. – Москва: Мир, 2000. – 469 с.
154. **Назаренко Г.И., Кишкун А.А.** Клиническая оценка результатов лабораторных исследований. – Москва: Медицина, 2000. – 540 с.
155. **Наточин Ю.В., Чапек К.** Методы исследования транспорта ионов и воды. – Ленинград, 1976.
156. **Неорганическая химия.** В 2-х т. / Под ред. Г. Эйхгорна. – Москва: Мир, 1978. – Т. 1. – 258 с., Т. 2. – 620 с.
157. **Нерпин С.В., Чудновский А.Ф.** Энерго и массообмен в системе растение-почва-воздух. – Ленинград: Гидрометеиздат, 1975. – 358 с.
158. **Николаев А.Я.** Биологическая химия. – Москва: Мединформагентство, 1990. – 496 с.
159. **Николс Д.Дж.** Биоэнергетика. Введшие в хемиосмотическую теорию. – Москва: Мир, 1995. – 190 с.
160. **Нобел П.** Физиология растительной клетки. – Москва: Мир, 1973. – 287 с.
161. **Ньюсхолм Э., Старт К.** Регуляция метаболизма. – Москва: Мир, 1977. – 407 с.
162. **Общая химия** / Под. ред. Ю.А. Ершова. – 2-е изд., испр и доп. – Москва: Высш. шк., 2000. – 556 с.
163. **Овчинников Ю.А.** Биоорганическая химия. – Москва: Просвещение, 1987. – 815с.
164. **Орлов В.Д., Липсон В.В., Иванов В.В.** Медицинская химия. – Харьков: Фолио, 2005. – 461 с.
165. **Основы агрофизики** / Вершинин П.В., Мельникова М.К., Мичурин Б.Н. и др. Под ред. А. Ф. Иоффе и И. Б. Ревута. – Москва: Гос. изд-во физ.-мат. литературы, 1959. – 903 с.
166. **Основи біологічної і медичної фізики, інформатики й апаратури:** Навчальний посібник / За ред. Л.С. Годлевського. – Київ: Наукова думка, 2003. – 256 с.
167. **Основы гемодинамики** / Гуревич М.И., Берштейн С.А. – Киев: Наук. думка. 1979. – 232 с.
168. **Парк Д.** Биохимия чужеродных соединений. – Москва: Медицина, 1973. – 288 с.
169. **Поворознюк В.В., Мазур И.П.** Костная система и заболевания пародонта. – Киев, 2003. – 446 с.
170. **Полевой В.В.** Физиология растений. – Москва: Высш. шк., 1989. – 464 с.
171. **Пономарев В.Д.** Аналитическая химия. – Москва: Высш. шк., 1982. – Ч. 1. – 288 с., Ч. 2. – 288 с.
172. **Посудин Ю.И.** Лазерная фотобиология. – Киев: Вища школа, 1989. – 246 с.
173. **Посудін Ю.І.** Біофізика рослин: Підручник. – Вінниця: Нова книга, 2004. – 256 с. – ISBN 966-7890-98-8.
174. **Посудін Ю.І.** Методи вимірювання параметрів навколишнього середовища. – Київ: Світ, 2003. – 285 с.
175. **Посудін Ю.І.** Спектроскопічний моніторинг агросфери. – Київ: Урожай, 1998. – 127 с.
176. **Посудін Ю.І.** Фізика і біофізика навколишнього середовища. – Київ: Світ, 2000. – 303 с.
177. **Посудін Ю.І.** Фізика з основами біофізики. – Київ: Світ, 2003. – 400 с.
178. **Преображенский Н.А. Евстигнеева Р.П.** Химия биологически активных природных соединений. – Москва, 1976.
179. **Рапорт С.М.** Медицинская биохимия. – Москва: Медицина, 1966. – 892 с.
180. **Рейвн П., Эверт Р., Айкхорн С.** Современная ботаника. – Москва: Мир, 1990. – 344 с.
181. **Ремизов А.Н.** Курс физики, электроники и кибернетики для медицинских институтов: Учебник. – Москва: Высшая школа, 1982. – 271 с.
182. **Ремизов А.Н.** Медицинская и биологическая физика. – Москва: Высшая школа, 1987. – 634 с.
183. **Ремизов А.Н.** Медицинская и биологическая физика: Учебник. – изд. 2-е, испр. – Москва: Высш. школа, 1996. – 276 с.
184. **Ройт А.** Основы иммунологии: Пер. с англ. – Москва: Мир 1991. – 254 с.
185. **Розен В.Б.** Основы эндокринологии. – Москва: Высш. школа, 1984. – 335с.
186. **Романова Н.В.** Загальна та неорганічна хімія. – Київ: Ірпінь: ВТФ «Перун», 1998. – 480 с.
187. **Рось И.Ф.** Витамины в животноводстве. – Киев, 1972.
188. **Савицкий И.В.** Биологическая химия. – Киев: Высшая школа, 1982. – 470 с.
189. **Савицкий Н.Н.** Биофизические основы кровообращения и клинические методы изучения гемодинамики. – Ленинград: Медицина, 1974. – 311 с.
190. **Садовничая Л.П., Хухрянский В.Г., Цыганенко А.Я.** Биофизическая химия. – Киев: Вища школа, 1986. – 272 с.
191. **Свердан П.** Вища математика. – Львів: Світ, 1998. – 1998. – 332 с.
192. **Северин С.Е.** Липиды. Структура, биосинтез и функции. – Москва, 1977.
193. **Сергеев В.А., Собко К.А.** Культуры клеток в ветеринарии и биотехнологии. – Киев: Урожай, 1990. – 151 с.

194. **Серов В.В., Шехтер А.Б.** Соединительная ткань (функциональная морфология и общая патология). – Москва: Медицина, 1981. – 312 с.
195. **Системная энзимотерапия.** Теоретические основы, опыт клинического применения / Под ред. К.Н. Вермеенко, В.Н. Коваленко. – Киев: Морион, 2000. – 320 с.
196. **Степаненко В.Н.** Углеводы. Успехи в изучении строения и метаболизма. Москва, 1968.
197. **Страйер Л.** Биохимия: В 3 т. Пер. с англ. – Москва: Мир, 1985.–853 с.
198. **Строев Е.А.** Биологическая химия. – Москва: Высш. шк., 1986. – 479 с.
199. **Стромберг А.Г., Семченко Д.П.** Физическая химия: Учебник / Под ред. А.Г. Стромберга. – 3-е изд., исправ. и доп. – Москва: Высш. шк., 1999. – 528 с.: ил. (151 рис.). – Библиогр.: с. 511-515 (176 назв.). – Предмет. указ.: с. 516-522. – Приложение: с. 489-510. – ISBN 5-06-003627-8.
200. **Тарасенко Л.М., Григоренко В.К., Непорада К.С.** Функціональна біохімія. Підручник для студентів стоматологічного факультету (видання друге) / За ред. Л. М. Тарасенко. – Вінниця: Нова Книга, 2007. – 384 с. – ISBN 978-966-382-018-7.
201. **Тарасенко Л.М., Петрушанко Т.О.** Стресс и пародонт. – Полтава, 1999. – 192с.
202. **Тарасенко Л.М., Суханова Г.А., Мищенко В.П., Непорада К.С.** Слюнные железы. – Томск: изд-во НТЛ, 2002. – 124 с.
203. **Тарьян И.** Физика для врачей и биологов. – Будапешт, 1969. – 128 с.
204. **Тепперман Дж., Тепперман Х.** Физиология обмена веществ и эндокринной системы. – Москва: Мир, 1984. – 653 с.
205. **Терней А.** Современная органическая химия: В 2 т. – Москва: Мир, 1981. – Т. 1. – 978 с; Т. 2. – 651с.
206. **Тиманюк В.А., Животова Е.Н.** Биофизика. – Киев: ИД Професионал, 20???. – 704 с.
207. **Труфанов А.В.** Биохимия витаминов и антивитаминов. – Москва, 1972.
208. **Тюкавкина Н.А., Бауков Ю.И.** Биоорганическая химия. – Москва: Медицина, 1991. – 528 с.
209. **Уайт А., Хендлер Ф., Смит Э.** и др. Основы биохимии: В 3 т. Пер. с англ. – Москва: Мир, 1981. – 1780 с.
210. **Уильямс В., Уильямс Х.** Физическая химия для биологов. Пер. с англ. – Москва: Мир, 1976. – 600 с.
211. **Фаллер Д.М, Шилдс Д.** Молекулярная биология клетки. Руководство для врачей. Пер. с англ. Москва: БИНОМ-Пресс, 2003 – 272 с.
212. **Фармацевтична хімія:** Навчальний посібник / За заг. Ред. П.О. Безуглого / П.О. Безуглий, І.С. Гриценко, І.В. Українець та ін. – Вінниця: Нова книга, 2006. – 552 с.– ISBN 966-382-027-6.
213. **Физиология человека** / под ред. В.М. Покровского, Г.Ф. Коротько – Т. 2. – Москва: Медицина, 1997. – 368 с.
214. **Физиология человека** / под ред. Р.Шмидта, Г.Тевса, изд. 2-е. – Т.2.,3. – Москва:Мир,1996.
215. **Фізична і колоїдна хімія** / В.І.Кабачний, Л.К.Осіпенко, Л.Д.Грицан та ін. – Харків: Прапор, вид-во Укр.ФА, 1999. – 368 с.: іл. (137 рис.). – Табл. 8. – Бібліогр.: с. 358 (25 назв). – Предмет. покажчик: с. 359-363. – Контрол. питання і задачі: після гл. – ISBN 5-7766-0765-5; ISBN 966-615-021-2.
216. **Фридрихсберг Д.А.** Курс коллоидной химии. – Ленинград: Химия, 1975. – 512с.
217. **Фримантл М.** Химия в действии. В 2 т.: Пер. с англ. – Москва: Мир, 1991. – Т. 1. – 528 с. – Т. 2. – 620 с.
218. **Фролов Ю.Г.** Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы. – Москва: Химия, 1989. –462 с.
219. **Химическая энциклопедия.** В 5-ти т. – Москва: Сов. энцикл., Т. 2. – 1990. – 671 с.
220. **Хмельевский Ю.В., Усатенко О.К.** Основные биохимические константы человека в норме и при патологии. 2-е изд. – Киев: Здоров'я, 1987. – 160 с.
221. **Хмельницкий Р.А.** Физическая и коллоидная химия. – Высш. шк., 1988. – 400 с.
222. **Холестериноз** / Ю.М. Лопухин, А.И. Арчаков, Ю.А. Владимиров, Э.М. Коган. – Киев: Медицина, 1983. – 352 с.
223. **Хургин Я.И., Яковлев В.П.** Фinitные функции в физике и технике. – Высшая школа, 1971. – 185 с.
224. **Хухо Фю** Нейрохимия. Основы и принципы: Пер. с англ. – Москва: Мир, 1990. – 373 с.
225. **Хухрянский В.Г., Цыганенко А.Я., Павленко Н.В.** Химия биогенных элементов: Учеб. пособие для студ. мед. ин-тов. – Киев: Вища школа, 1990. –208 с.
226. **Цыганенко А.Я., Жуков В.И., Мясоедов В.В., Завгородний И.В.** Клиническая биохимия (учебное пособие для студентов медицинских вузов). – Москва. Тида-Х, 2002. – 504 с.
227. **Чалий О.В.** Медична і біологічна фізика в 2-ох томах. – Київ: ВПОЛ, 200? – 840 с.
228. **Чанг Р.** Физическая химия с приложениями к биологическим системам. Пер. с англ. – Москва: Мир, 1980. – 662 с.

229. **Черных В.П., Зименковский Б.С., Гриценко И.С.** Органическая химия / Под ред. В.П. Черных. – 2-е изд., перераб. и доп. – Харьков: Изд-во НфаУ «Оригинал», 2007. – 775 с.
230. **Чечоткін О.В., Воронянський В.І, Карташов М.І.** Біохімія сільськогосподарських тварин.– Харків: Харк. зооветеринар.ін-т, 2000.–465 с.
231. **Чудновский А.Ф.** Что такое агрофизика. – Москва; Ленинград: Физматгиз, 1963. – 86 с.
232. **Шукин Е.Д., Перцов А.В., Алимина Е.А.** Коллоидная химия. – Москва: Высш. шк, 2004. – 446 с.
233. **Эккерт Э.Р., Дрейк Р.М.** Теория тепло- и массообмена. Пер. с англ. / Под ред. А.В. Лыкова. Москва; Ленинград: Госэнергоиздат, 1961. – 680 с.
234. **Энциклопедия** клинических лабораторных тестов / Пер. с англ. Под ред. В. В. Меншикова. – Москва: Изд-во «Лабинформ», 1997. – 960 с.
235. **Эссаулова И.А., Блохина М.Е., Гонцов Л.Д.** Руководство к лабораторным работам по физике. – Москва: Высшая школа, 1987. – 159 с.
236. **Юдаев Н.А., Афиногенова С.А., Булатов А.А.** Биохимия гормонов и гормональной регуляции. – Москва, 1976.
237. **Явоненко О.Ф., Яковенко Б.В.** Біохімія. – Суми: Унів. кн., 2002. – 379 с.
238. **Ярилин А.А.** Система цитокинов и принципы ее функционирования в норме и патологии // Иммунология. – 1997. – № 5. – С. 7-14.
239. **Яцимирський В.К.** Фізична хімія. – Київ; Ірпінь: ВТФ «Перун», 2007. – 512с.
240. **Beadle C.L., Ludlow M.M., Honeysett J.L.** Water relations. In: Techniques in Bioproductivity and Photosynthesis. 2-d edition, J.Coombs, D.O.Hall, S.P. Long, J.M.O. Scurlock.
241. **Böhm W.** Ecological studies: Methods for studying root systems. Springer Verlag: New York, 1979. – 188 p.
242. **Boyer J.S., Knipling E.B.** Isopiestic technique for measuring leaf water potentials with a thermocouple psychrometer // Proc. Nat. Acad. Sci. USA, 1965. – V.54. - P. 1044 – 1051.
243. **Brinkmann K.** Keine Geotaxis bei Euglena // Z. P/flanzenphysiol., 59: P. 12-16.
244. **Byrne J.H., Schultz S.G.** An Introduction to Membrane Transport and Bioelectricity. Raven Press: New York, 1988. – 232 p.
245. **Campbell G.S., Norman J.M.** Environmental Biophysics. 2nd ed. Springer: New York, 1998. – 286 p.
246. **Champe, Pamele C.** Biochemistry / Pamela C. Champe, Richard A. Harvey. P.см. – (Lippincott's Illustrated Rewies Includes index, 1994. – 443 p.
247. **Cruiziat P.** États et flux hydriques chez les végétaux supérieurs. In: Le développement des végétaux – Aspects théoretiques et synthétiques. H.Le Guyader, ed. Masson, Paris, 1987. – P. 153 – 171.
248. **Dainty J.** Water relations of plant cells // Adv. Bot. Res., 1963. – V.1. – P. 279-326.
249. **Fensom D.S.** Possible mechanisms of phloem transport: Other possible mechanisms // Enc. Plant Physiol., 1975. – V.1. – P. 354-366.
250. **Field C.B., Mooney H.A.** Measuring photosynthesis under field conditions: past and present approaches. In: Measurement Techniques in Plant Science. Ya. Hashimoto, H. Nonami, P. J. Kramer, B.R. Strain, eds. Academic Press: San Diego-NY-Boston-London-Sydney-Tokyo-Toronto, 1990. – P. 185-201.
251. **Gaastra P.** Photosynthesis of crop plants as influenced by light, carbon dioxide, temperature, and stomatal diffusion resistance // Mededelingen van de Landbouwhoogeschool de Wageningen. – 1959. – V. 59. – P. 1-68.
252. **Gates D.M.** Biophysical Ecology. Springer-Verlag:New York-Heidelberg-Berlin, 1980. – 611 p.
253. **Kedryna T.** Chemia ogylna z elementami biochemii. – Krakyw: ZKP, 1995. – 425 с.

Укладачі:

Сіренко Г.О. – професор, доктор технічних наук, завідувач катедри неорганічної та фізичної хемії.

Мазена І.В. – професор, доктор медичних наук, професор катедри біохемії та біотехнології.

Кузишин О.В. – викладач катедри неорганічної та фізичної хемії.

Рецензент

Мазена М.А. – професор, доктор медичних наук, професор катедри біохемії та біотехнології Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника.

Г.О. Сіренко, І.В. Мазепа, Л.Я. Мідак

Навчальна програма поглибленого вивчення спеціального курсу «Токсикологічна хемія»

*Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,
вул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, 76025, Україна*

Сіренко Г.О., Мазепа І.В., Мідак Л.Я. Навчальна програма поглибленого вивчення спеціального курсу «Токсикологічна хемія». – Методична розробка. – Івано-Франківськ: Прикарп. нац. ун-т ім. В.Стефаника, 2010. – 10 с.

Репрезентовано навчальну програму поглибленого вивчення спеціального курсу «Токсикологічна хемія». Програма містить загальні питання хеміко-токсикологічної аналізи, приведено властивості отрут та сильнодіючих речовин, а також методи їх аналізи. Затверджено на засіданні катедри неорганічної та фізичної хемії 29 грудня 2010 року (протокол № 5).

Навчальна програма призначена для підготовки студентів за спеціальністю «Хемія» в університетах класичного типу. Літ. джерел 205.

Ключові слова: отрута, сильнодіюча речовина, хеміко-токсикологічна аналіза, отруєння, токсичність, детоксикація, патологія.

Програма постуила до редакції 31.01.2011; прийнята до друку 25.02.2011.

Вступ

Токсикологія як наука: предмет, зміст і завдання токсикологічної хемії, її зв'язок з іншими науками і навчальними дисциплінами.

Історія поступу токсикології як науки. Основні етапи розвитку токсикологічної (судової) хемії в Україні.

Самостійні напрямки токсикології: загальна, промислова, комунальна, харчова, фармацевтична, військова, радіаційна, ветеринарна тощо.

Методи токсикології: експериментальної патології, фармакології та спеціальні методи досліджень.

Зв'язок токсикології із судовою медициною, гігієною праці, клінікою професійних захворювань, радіологією тощо.

Система ГДК (гранично допустимих концентрацій) токсичних речовин. Методи токсикологічної стандартизації сировини, продуктів.

Загальні питання токсикологічної хемії. Поняття «отрута», «отруйна речовина», «отруєння».

Класифікація отруйних і сильнодіючих речовин у токсикологічній хемії.

Отруйні речовини, що вимагають особливих методів виділення – флуориди, флуоросилікати, отруйні газові речовини, галогени, хлораміни.

1. Отрути: хемічні сполуки, які діють на організм людини в процесі промислового виробництва, пестициди, радіоактивні речовини, бактеріальні токсини та ін. отрутоагенти

неорганічного, органічного, рослинного та тваринного походження.

2. Токсини. Речовини бактеріального, рослинного та тваринного походження, що пригнічують фізіологічні функції. Відмінність токсинів (білків та поліпептидів) від неорганічних та органічних отруйних речовин.

Токсини отруйних рослин та тварин. Бактеріальні токсини: екзотоксини та ендотоксини. Поділ токсинів по типу дії на організм: нейротоксини, цитотоксини, інгібітори, ферменти.

3. Відпрацьовані гази двигунів внутрішнього згоряння та промислових процесів, їх токсикологічні компоненти. Бензопірен. Вплив на організм.

4. Застосування отруйних хемічних речовин (ОР) під час військових дій. Історія хемічної зброї. Види ОР: фосген, дифосген, хлорпікрин, іприт, дифенілхлорарсин, дифенілціанарсин тощо. Класифікація отруйних речовин хемічної зброї: нервовопаралітичні (табун, зарин, зоман, фосфорилгіохоліни); загальноотруйні речовини (синильна кислота, хлорціан); шкіропухирцеві (іприт, трихлортриетиламін, люїзит); подразнюючі (**лакриматори:** хлорацетофенон, хлорпікрин, о-хлорбензальмалонодинітрил; **стерніти:** адамсит, о-хлорбензальмалонодинітрил); психотомиметичні (діетиламін лізергінової кислоти, хінукледиловий етер дифенілоксиоцтової кислоти); задушливі (фосген, іприт, трихлортриетиламін, люїзит, хлорацетофенон, хлорпікрин).

Ступінь токсичності отруйних речовин хемічної зброї. Хемічні та біохемічні методи розпізнавання отруйних речовин хемічної зброї.

I. Загальні питання хеміко-токсикологічної аналізи

Об'єкти хеміко-токсикологічної аналізи. Речові докази. Особливості хеміко-токсикологічної аналізи. Розподіл отруйних і сильнодіючих речовин на групи в хеміко-токсикологічній аналізі. Термінологія в токсикологічній хемії.

Судова хемія – основний розділ токсикологічної хемії. Експерти-хеміки, їх обов'язки і права. Порядок проведення і організація судово-хемічних експертиз. Огляд об'єктів дослідження і визначення певних їхніх властивостей. Попередні проби в хеміко-токсикологічній аналізі. План хеміко-токсикологічної аналізи. Органи судово-медичної і судово-токсикологічної експертизи. Правила судово-токсикологічної експертизи речових доказів. Встановлення характеру об'єкта, його консистенції та хемічного складу – органолептичні та фізико-хемічні характеристики.

II. Отруєння та деякі питання токсикокінетики отруту. Отрутохемікати і методи їх хеміко-токсикологічної аналізи

Отруєння та їх класифікація. Шляхи проникнення отруту в організм. Проникнення отруту у клітини і взаємодія їх з рецепторами. Розподіл отруту в організмі. Зв'язування отруту в організмі. Виділення отруту з організму. Фактори, що впливають на токсичність хемічних сполук. Методи детоксикації. Метаболізм чужорідних сполук. Процеси кон'югації.

Механізми токсичної дії отруту. Вступ в хемічну патологію. Гостра хемічна патологія. Фізіологічні механізми хронічної дії хемічних речовин. Біохемічні механізми токсичності. Концепція токсичності в профілактичній токсикології та безпечні рівні дії хемічних речовин.

Математичне моделювання механізмів адаптації і дезадаптації під час хемічної дії отруйних речовин.

III. Методи аналізи, які застосовують в токсикологічній хемії

Загальна характеристика методів токсикологічної хемії. Типи мінералізації.

Метод екстракції. Мікрокристалоскопічна аналіза. Метод мікродифузії.

IV. Отруйні та сильнодіючі речовини, які ізолюються з біологічного матеріалу перегонкою з водяною парою

Апарати для перегонки з водяною парою. Вплив рН середовища на перегонку хемічних сполук з водяною парою. Перегонка отруйних речовин з водяною парою з підкисленого біологічного матеріалу. Перегонка отруйних речовин з водяною парою з підкисленого, а потім з підлудженого біологічного матеріалу. Фракційна перегонка речовин, що містяться в дистилятах. Ціанідна кислота. Формальдегід. Метилловий спирт. Етиловий спирт. Ізоаміловий спирт. Ацетон. Фенол. Крезолі. Хлороформ. Хлоральгідрат. Тетрахлорметан. Дихлоретан. Реакції, що дають змогу відрізнити одні хлорпохідні від інших. Тетраетилсвинець. Оцтова кислота. Етиленгліколь.

V. Отруйні і сильнодіючі речовини, що ізолюються з біологічного матеріалу підкисленим етиловим спиртом або підкисленою водою

Розвиток методів виділення алкалоїдів та інших азотистих основ з біологічного матеріалу. Вплив рН середовища на ізолювання алкалоїдів та інших азотистих основ з біологічного матеріалу. Вплив складу рідин, що застосовують для ізолювання алкалоїдів, на виділення цих речовин з біологічного матеріалу. Вплив підкисленої води і підкисленого спирту на ізолювання домішок, які переходять у витяжки з біологічного матеріалу. Очистка витяжок з біологічного матеріалу від домішок. Екстракція алкалоїдів та інших токсичних речовин з витяжок. Виявлення отруйних речовин, що ізолюються підкисленою водою або підкисленим етиловим спиртом. Кількісне визначення токсичних речовин, що ізолюються підкисленою водою або підкисленим спиртом. Метод виділення токсичних речовин, оснований на ізолюванні їх етиловим спиртом, підкисленим щавлевою кислотою. Метод виділення токсичних речовин, який базується на ізолюванні їх водою, підкисленою щавлевою кислотою. Метод виділення токсичних речовин, який базується на ізолюванні їх водою, підкисленою сульфатною кислотою.

VI. Речовини, що екстрагуються органічними розчинниками з кислих водних витяжок

Барбітурати і методи їх дослідження. Барбаміл. Барбітал. Фенобарбітал. Бутобарбітал. Етамінал-натрій. Бензонал. Гексенал. Похідні

ксантину. Кофеїн. Теобромін. Теофілін. Наркотин. Меконова кислота. Меконін. Ноксирон. Саліцилова кислота. Антипірін. Амідопірін. Фенацетин.

VII. Речовини, що екстрагуються органічними розчинниками з підлужених водних витяжок

Хінін. Опій і опіон. Морфін. Кодеїн. Папаверин. Галантамін. Анабазин. Нікотин. Ареколін. Конійн. Атропін. Скополамін. Кокаїн. Стрихнін. Бруцин. Резерпін. Пахіркапін. Секуринін. Ефедрин. Аконітин. Новокаїн. Дикаїн. Аміназин. Дипразин. Тизерцин. Хлордіазепоксид. Діазепам. Нітразепам. Оксазепам. Апоморфін. Діонін. Героїн. Промедол. Гашиш.

VIII. Речовини, що ізолюються з об'єктів мінералізацією біологічного матеріалу

Зв'язування «металічних отрут» біологічним матеріалом. Методи мінералізації органічних речовин. Сухе обзолення і сплавляння органічних речовин. Окиснювачі, які застосовуються для мінералізації біологічного матеріалу. Відбирання і підготовка проб біологічного матеріалу для мінералізації. Руйнування біологічного матеріалу нітратною і сульфатною кислотами. Руйнування біологічного матеріалу хлоридною, нітратною і сульфатною кислотами. Руйнування біологічного матеріалу пергідролем і сульфатною кислотами.

Дробний метод і систематичний хід аналізу «металічних отрут». Маскування і демаскування йонів у дробному аналізі. Реактиви, які використовуються у дробному аналізі. Дослідження мінералізаторів.

Сполуки плюмбуму. Сполуки барію. Сполуки вісмуту. Сполуки кадмію. Сполуки мангану. Сполуки купрум. Сполуки арсену. Сполуки аргентуму. Сполуки стибію. Сполуки талію. Сполуки хрому. Сполуки цинку. Сполуки ртуті.

Кількісне визначення «металічних отрут» у мінералізаторах. Кількісне визначення ртуті. Кількісне визначення купрум.

IX. Речовини, які ізолюються з біологічного матеріалу

Використані джерела інформації

1. **Абдуллаев Н.Х.** Патохимия и патогенетическая терапия хронических гепатитов и цирроза печени (Экспериментальное исследование). – Москва: Медицина, 1968. – 138 с.
2. **Авилова Г.Г.** Токсикология новых промышленных химических веществ / Под ред. А.А. Летавета, И.В. Саноцкого. – Москва: Медицина, 1971. – Вып. 12. – С. 100-110.
3. **Агрохимикаты** в окружающей среде / Э. Хайниш, Х. Пауке, Г.Д. Нагель, Д. Ханзен: Пер. с нем. и предисл. Н.Г. Ракипова. – Москва: Колос, 1979. – 357 с: ил. Библиогр.: с. 330-344 (256 найм.).

настоюванням досліджуваних об'єктів з водою

Мінеральні кислоти. Сульфатна кислота. Нітратна кислота. Хлоридна кислота. Луги і амоніак. Калій гідроксид. Натрій гідроксид. Амоніак. Солі лужних металів. Нітрити. Нітрати. N-Нітрозосполуки.

X. Речовини, які визначають безпосередньо в біологічному матеріалі

Карбон (II) оксид. Спектроскопічний метод виявлення карбон (II) оксиду в крові. Хемічні методи виявлення карбон (II) оксиду в крові. Кількісне визначення карбон (II) оксиду в крові.

XI. Шкідливі промислові речовини вчора і сьогодні

Промислові хемічні речовини: сфера застосування, токсична дія. «Металевий прес» у житті людини. Стійкі органічні забруднювачі.

XII. Пестициди сьогодні і в майбутньому

Загальна характеристика токсичної дії і класифікація пестицидів. Хеміко-токсикологічна аналіза біологічних об'єктів на пестициди.

Основні сільськогосподарські отрутохімікати. Пестициди з групи галогенопохідних: ДДТ; група гексахлорциклогексану; група поліхлорциклодієнів. Пестициди класу фенолів. Пестициди – похідні карбамінової кислоти. Фосфоровмісні пестициди.

XIII. Хемічні сполуки в побуті

Використання «побутових препаратів». Синтетичні мийні, очисні та полірувальні засоби. Засоби, що виводять плями. Лакофарбові і склеювальні засоби. Дезінфікуючі препарати і засоби боротьби з побутовими комахами та гризунами. Інші хемічні речовини, що викликають отруєння в побуті.

Перша долікарська допомога при отруєннях.

4. **Алехина С.М.** Гигиена применения, токсикология пестицидов и клиника отравления. – Киев, 1971. – С. 150-154.
5. **Ахматова М.А., Саватеев Н.В., Тиунов Л.А.** и др. Исследование биологических мембран при регламентировании содержания химических веществ в окружающей среде. – Гиг. труда и проф. забол., 1982. - №10. – С. 55-57.
6. **Бабко А.К., Пилипенко А.Т.** Фотометрический анализ. – Москва: Химия, 1968. – 388 с.
7. **Баевский Р.М.** Прогнозирование состояний на грани нормы и патологии. – Москва: Медицина. – 1979. – 298 с.
8. **Базарова Л.А.** Токсикология новых промышленных химических веществ / Под ред. А.А. Летавета, И.В. Санюцкого. – Москва: Медицина, 1973. – Вып. 13. – С. 100-107.
9. **Баландер П.А., Поляк М.Г.** Гигиена и токсикология новых пестицидов и клиника отравлений. – Москва: Медгиз, 1962. – С. 412-419.
10. **Балин П.Н., Нестеров М.Ф., Светлый С.С.** Гигиена применения, токсикология пестицидов и клиника отравлений. – Киев, 1968. – С. 572-576.
11. **Барабой В.А.** Биологическое действие фенольных соединений. – Киев: Наукова думка, 1976.
12. **Белова А.В.** Руководство к практическим занятиям по токсикологической химии. – Москва: Медицина, 1976. – 232 с.
13. **Бессмертный В.Е.** Промышленно-токсикологическое исследование длительного действия паров на механизмы регуляции синтеза белка. Автореф. дис. канд. мед. наук. – Москва, 1974. – 16 с.
14. **Бок Р.** Методы разложения в аналитической химии. – М.: Химия, 1984. – 432 с.
15. **Большев В.Н.** Индукторы и ингибиторы ферментов метаболизма лекарств // Фармакол. и токсикол. – 1985. - №4. – С. 9-20.
16. **Бочков Н.П., Иванов В.И.** Гомеостаз. – Москва: Медицина, 1981. – С. 241-255.
17. **Бурькина Л.Н., Иванов В.Н.** Материалы по токсикологии радиоактивных веществ. – Москва, 1969. – № 7. – С. 109-116.
18. **Василенко Ю.И.** К вопросу о влиянии малых концентраций токсических веществ на мышечную работоспособность: Дис. канд. – Киев, 1963. – 230 с.
19. **Виноградов Г.И.** Значение пути поступления в организм химических загрязнителей внешней среды при развитии сенсбилизации: Дис. канд. мед. наук. – 1970. – 210 с.
20. **Воложин А.Н., Субботин Ю.К.** Адаптация и компенсация – универсальный биологический механизм приспособления. – Москва: Медицина, 1987. – 176 с.
21. **Вольф Д.Л.** Принципы и методы установления ПДК вредных веществ. – Москва, 1983. – С. 101-105.
22. **Вредные химические вещества: Углеводороды, галогенпроизводные углеводородов /** Под общей ред. В.А. Филовой. - Л.: Химия, 1990. – 734 с.
23. **Гадаскина И.Д., Абрамова Ж.И.** Использование фармакологических тестов для анализа механизма действия промышленных ядов // Актуальные проблемы гигиенической токсикологии. – Москва, 1980. – С. 17-72.
24. **Гадаскина И.Д., Филов В.А.** Превращение и определение промышленных органических ядов в организме. – Москва: Медицина, 1971. – 304 с.
25. **Геллер Л.И., Мухаметова Г.М.** Хроническая интоксикация продуктами серной нефти (патогенез, клиника и лечение). – Москва: Медицина, 1966. – 126 с.
26. **Герасимова А.М., Коган А.Х., Кыдыралиева Г.К.** и др. Влияние диэтилдитиокарбамата на активность ферментов антиокислительной системы клетки // Фармакол. и токсикол. – 1981. - №5. – С. 617-677.
27. **Гичев Ю.П., Аристов В.Н., Таскаев И.И.** Исследование защитного действия фенобарбитала и амидопиридина в токсикологическом эксперименте. – Гиг. труда и проф. забол., 1983. - №9. – С. 55-57.
28. **Глушков В.М., Санюцкий И.В., Антомонов Ю.Г.** Математическое моделирование реакций организма на повторяющиеся воздействия химических веществ. – Киев: Ин-т кибернетики АН УССР, 1978.
29. **Голиков А.П., Голиков П.П.** Фармакол. и токсикол. – 1966. - №5. – С. 540-542.
30. **Голиков С.Н.** Проблемы гомеостаза в химической патологии и экспериментальная терапия отравлений. – Ленинград, 1983. – С. 3-4.
31. **Голиков С.Н.** Актуальные проблемы современной токсикологии // Фармакол. и токсикол. – 1981. - №6. – С. 645-650.
32. **Голиков С.Н. Бучко В.М., Михальчук М.А.** Гепатопатии при экзогенных интоксикациях и их лечение // Успехи гепатологии. – Рига, 1982. – Вып.Х. – С. 355-365.
33. **Голиков С.Н.** Гомеостаз и химическая патология // Всесоюзн. учред. конф. по токсикологии: Тезисы докладов. – Москва, 1980. – С. 7-9.

34. Голиков С.Н., Долго-Сабуров В.Б., Елаев Н.Р., Кулешов В.И. Холинергическая регуляция биохимических систем клетки. – Москва, 1985.
35. Голиков С.Н., Саноцкий И.В., Тиунов Л.А. Общие механизмы токсического действия/ АМН СССР. – Ленинград: Медицина, 1986. – 280 с.
36. Голубев А.А., Люблина Е.И., Толоконцев Н.А., Филов В.А. Количественная токсикология. – Москва: Медицина, 1973.
37. Голубович Е.Я., Авхименко М.Н., Чиркова Е.М. Токсикология новых промышленных химических веществ. – Москва, 1968. – Вып. 10. – С. 64-73.
38. Голубович Е.Я., Орлянская Р.Л. Токсикология новых промышленных химических веществ. – Москва, 1975. – Вып. 14. – С. 16-21.
39. Гольдберг Е.Д., Кондакова Г.С., Голубева И.В. Вопросы гематологии, радиобиологии и биологического действия магнитных полей. – Томск, 1965. – С. 179-182.
40. Гомозков О.В. Физиологически активные вещества и гомеостаз // Гомеостаз. – Москва, 1981. – С. 161-185.
41. Горизонтов П.Д. Гомеостаз. – Москва: Медицина, 1981. – С. 5-28.
42. Грек О.Р., Долгов А.В., Изюмов Е.Г. Метаболизм ксенобиотиков в печени при острой гипоксии // Фармакол. и токсикол. – 1984. - №1. – С. 98-100.
43. Гродецкая Н.С., Карамзина Н.М. Токсикология новых промышленных химических веществ / Под ред. А.А. Летавета, И.В. Саноцкого. – Москва: Медицина, 1973. – Вып. 13. – С. 12-230.
44. Губський Ю.І. Біологічна хімія. – Київ-Тернопіль: Укрмедкнига, 2000. – 508с.
45. Губський Ю.І. Біоорганічна хімія. – Вінниця: НОВА КНИГА, 2005. – 464 с.: іл. – ISBN 966-7890-71-6.
46. Гусев В.А., Панченко Л.Ф. Супероксидный радикал и супероксиддисмутаза в свободно радикальной теории старения // Вопр. мед. химии. – 1982. - №4. – С. 8.
47. Гусев С.Д., Арутюнян С.А., Якимов С.П. К вопросу об анализе и математическом моделировании системы гомеостаза при токсическом поражении // Гомеостатические процессы в изолированных системах и организме. – Красноярск, 1983. – С. 231.
48. Далин М.В., Карпунин Г.И. Токсины / БМЭ. – Москва: Сов. энциклопедия, 1985. – Т.25. – С.116-119.
49. Демиденко Н.М. Гигиена и токсикология пестицидов и клиника отравлений. – Киев: Здоров'я, 1966. – Вып 4. - С. 234-239.
50. Демьяшкин Е.Я. Токсины // БСЭ. – Москва: Сов. энциклопедия, 1977. – Т.26. – С.41-42.
51. Добрянский В.М. Гигиена применения, токсикология пестицидов и клиника отравлений / Под ред. Л.И. Медведя. – Киев: ВНИИГИНТОКС, 1971. – Вып. 9. – С. 227-229.
52. Дубініна А.А. Токсичні речовини у харчових продуктах та методи їх визначення: Підручник / А.А. Дубініна, Л.П. Малюк, Г.А. Селютіна та ін. – Київ: ВД «Професіонал», 2007. – 384 с.: табл. – Бібліогр.: с. 371-375 (68 найм.). – ISBN 978-966-370-054-0.
53. Думкин В.Н. Вопросы комплексного лечения больных с профессиональными нейроинтоксикациями в постконтактном периоде. – Гиг. труда и проф. забол., 1983. - №8. – С. 1216-1218.
54. Елизарова О.Н. Определение пороговых доз промышленных ядов при пероральном введении. – Москва: Медицина, 1971. – 192 с.
55. Заева Г.Н. Токсикология новых промышленных химических веществ / Под ред. А.А. Летавета, И.В. Саноцкого. – Москва: Медицина, 1967. – Вып. 9. – С. 163-174.
56. Заугольников С.Д., Самохин Г.С. Фармакология и токсикология фосфор-органических соединений и других биологически активных веществ. – Казань. 1969. – Т. 28. – С. 107-109.
57. Знаменский В.В., Орлянская Р.Л. Материалы по токсикологии радиоактивных веществ. – Москва: Медицина, 1969. – Вып. 7. – С. 43-50.
58. Иванов В.И., Саноцкий И.В., Сидоров К.К. Методы определения токсичности и опасности химических веществ. – Москва: Медицина, 1970. – С. 60.
59. Иванов К.П. Биоэнергетика и температурный гомеостаз. – Ленинград: Наука, 1972. – 172 с.
60. Иванов Л.Н. Вести. АМН СССР. – 1983. - №7. – С. 38-74.
61. Искандеров Т.И. Гигиена и токсикология пестицидов и клиника отравлений. – Киев: Здоров'я, 1966. – Вып 4. - С. 227-234.
62. Каган Ю.С. Принципы предельно допустимых концентраций вредных веществ в воздухе производственных помещений. – Москва: Медицина, 1970. – С. 49-65.
63. Каган Ю.С. и др. Гигиена и токсикология пестицидов и клиника отравлений. – Киев, 1967. – Вып. 5. – С. 283-299.
64. Каган Ю.С. Общая токсикология пестицидов. – Киев: Здоров'я. – 1981. – 173 с.
65. Карамзина Н.М., Гродецкая Н.С., Павленко Г.И. Проблемы токсикологии: Фармакология, химиотерапевтические средства, токсикология. – Москва, 1973. – Т. 5. – С. 145-162.

66. **Кассиль Г.Н.** Внутренняя среда организма. – Москва: Наука, 1983.
67. **Кигель Т.Б.** Отдельные показатели биологической нормы лабораторных крыс: Методическое руководство. – Москва, 1982. – 84 с.
68. **Климкина Н.В.** Методика санитарно-токсикологического эксперимента. – Москва, 1968. – С. 31-41.
69. **Климова Л.К.** Гигиена применения, токсикология пестицидов и клиника отравления. – Киев, 1969. – Вып. 7. – С. 217-223.
70. **Кондратенко Т.И.** Гигиена применения, токсикология пестицидов и клиника отравлений. – Киев, 1971. – Вып. 9. – С. 247-250.
71. **Коренман И.М.** Фотометрический анализ. – Москва: Химия, 1975. – 360 с.
72. **Коренман И.М.** Экстракция в анализе органических веществ. – Москва: Химия, 1977. – 200 с.
73. **Косян Ш.А.** Гигиена и токсикология пестицидов и клиника отравлений. – Киев: Здоров'я, 1966. – Вып 4. - С. 169-174.
74. **Крамаренко В.П.** Токсикологічна хімія: Підруч.: Пер. з рос. - Київ: Вища школа, 1995. - 423с.: іл. – Бібліогр.: с. 409-410 (28 найм.).
75. **Крамаренко В.Ф.** Токсикологическая химия. – Киев: Вища шк. Головное изд-во, 1989. – 448 с.
76. **Крамаренко В.Ф.** Химико-токсикологический анализ. – Киев: Вища шк. Головное изд-во, 1982. – 272 с.
77. **Красовский Г.Н.** Токсикология// БСЭ. – Москва: Сов. энциклопедия, 1977. – Т.26. – С.41.
78. **Крешков А.П.** Основы аналитической химии: В 3 т. – Москва: Химия, 1976. -Т.1.- 472 с.
79. **Крыжановская Н.В.** Проблема аллергенного действия химических веществ в связи с санитарной охраной атмосферного воздуха: Дис. докт. мед. наук. – Киев, 1969. – 365 с.
80. **Крылова А.Н.** Исследование биологического материала на «металлические яды» дробным методом. – Москва: Медицина, 1975. – 100 с.
81. **Курляндский Б.А.** Проблемы токсикологии. – Москва: Медицина, 1972. – С. 8-32.
82. **Курнаева В.П.** Материалы по токсикологии радиоактивных веществ. – Москва, 1969. – Вып 7. – С. 103-108.
83. **Курчатов Г.В.** Гигиена и токсикология / Под ред. Под ред. Л.И. Медведя. – Киев: Здоров'я, 1967. – С. 220-223.
84. **Курчатов Г.В., Светлый С.С.** Гигиена применения, токсикология пестицидов и клиника отравлений / Под ред. Л.И. Медведя. – Киев: ВНИИГИНТОКС, 1970. – Вып. 8. – С. 88-98.
85. **Кустов В.В., Обухова М.В., Остапенко О.Ф.** Токсикология синтетических смазочных материалов. – Москва: Медицина, 1977.
86. **Кустов В.В., Тиунов Л.А.** Гигиена и токсикология газообразных продуктов жизнедеятельности человека // Косм. биол. и авиакосм. мед. – 1980. - №4. – С. 3.
87. **Кустов В.В., Тиунов Л.А., Васильев Г.А.** Комбинированное действие промышленных ядов. – Москва: Медицина, 1975.
88. **Лазарев Н.В.** Общие вопросы промышленной токсикологии. – Москва, 1967. – С. 6.
89. **Лазарев Н.В.** Общие вопросы промышленной токсикологии. – Москва: Медицина, 1967. – С. 7-10.
90. **Лазарев Н.В.** Общие основы промышленной токсикологии. – Москва; Ленинград: Гос. изд-во мед. лит, 1968.
91. **Лакин К.М., Крылов Ю.Ф.** Биотрансформация лекарственных веществ. – Москва: Медицина, 1981. – 344 с.
92. **Ластухін Ю.О., Воронов С.А.** Органічна хімія. Підручник для вищих навчальних закладів. – Львів: Центр Європи, 2006. – 864с.
93. **Ленинджер А.** Биохимия. – Москва.: Мир, 1976. – 960 с.
94. **Лосев Н.И., Войнов В.А.** Физико-химический гомеостаз организма// Гомеостаз. – Москва, 1981. – С. 186-240.
95. **Лудевиг Р., Лос К.** Острые отравления. – Москва: Медицина, 1983. – 560 с.
96. **Лужников Е.А.** Клиническая токсикология. – Москва: Медицина, 1982. – 368 с.
97. **Лужников Е.А., Дагаев В.Н.** Отравляющие вещества/ БМЭ. – Москва: Сов. энциклопедия, 1982. – Т.18. – С.154-156.
98. **Луйк А.И., Лукьянчук В.Д.** Сывороточные альбумины и транспорт ядов. – Москва: Медицина, 1984.
99. **Люблина Е.И., Дворкин Э.А.** Проблемы гомеостаза в химической патологии и эксперименте, терапия отравлений. – Ленинград, 1983. – С. 10-11.
100. **Люблина Е.И., Минкина Н.А.** Основы общей промышленной токсикологии. – Ленинград: Медицина, 1976. – С. 64-101.
101. **Мазепа И.В.** Микроэлементы в медицине. – Киев: Здоров'я, 1971. – Вып 2. - С. 85-88.
102. **Мазепа И.В.** Микроэлементы в медицине. – Киев: Здоров'я, 1972. – Вып 3. - С. 129-132.

103. **Маркарян Д.С.** Вопросы гигиенического нормирования при изучении отдаленных последствий воздействия промышленных веществ. – Москва, 1972. – С. 24-40.
104. **Медовар А.М.** Гигиена применения, токсикология пестицидов и клиника отравлений / Под ред. Л.И. Медведя. – Киев: ВНИИГИНТОКС, 1970. – Вып. 8. – С. 277-285.
105. **Мельникова Л.В.** Токсикология новых промышленных химических веществ / Под ред. А.А. Летавета, И.В. Саноцкого. – Москва: Медицина, 1966. – Вып. 8. – С. 126-136.
106. **Михайлов С.С., Щербак И.Г.** Метаболизм фосфорорганических ядов. – Москва: Медицина, 1983.
107. **Михеев М.И., Люблина Е.И.** Методы промышленной токсикологии // Основы общей промышленной токсикологии. – Ленинград, 1976. – С. 10-11.
108. **Могош Г.** Острые отравления. – Бухарест: Мед. изд-во, 1984. – 580 с.
109. **Монов А.** Шоковые состояния при острых и аллергических заболеваниях. – София: Медицина и физкультура, 1982.
110. **Мороз А.С., Луцевич Д.Д., Яворська Л.П.** Медична хімія / Видання друге, стереотипне – Вінниця: НОВА КНИГА, 2008. – 776 с. – ISBN 978-966-382-086-6.
111. **Мхитарян В.Г., Агаджанов М.И., Геворкян Д.М.** Ферментные механизмы антирадикальной защиты клетки при экстремальных состояниях // Вестн. АМН СССР. – 1982. - №9. – С. 15-19.
112. **Несынова Л.И.** Гигиена применения, токсикология пестицидов и клиника отравления. – Киев, 1970. – Вып. 8. – С. 250-253.
113. **Общая токсикология** / Под ред. Б.А. Курляндского. - Москва: Медицина, 2002. – 614 с.
114. **Оксигенотерапия при острых отравлениях** / Под ред. Н.В. Саватеева. – Ленинград: ВМА им. С.М. Кирова, 1974.
115. **Органічна хімія: Підруч. для студ. вищ. навч. закл./** Л.Д. Бобрівник, В.М. Руденко, Г.О. Лезенко. – Київ: Ірпінь: ВТФ «Перун», 2005. -544с.
116. **Отравляющие газы** // БСЭ. – Москва: Сов. энциклопедия, 1975. – Т.19. – С.8.
117. **Павленко С.М., Юдина Т.В., Гусева В.А.** Методические подходы к оценке скрытых реакций некоторых регуляторных систем организма при различных путях поступления токсичных веществ // Гиг. и сан. – 1975. - №10. – С. 55-60.
118. **Пантелеев П.А.** Биоэнергетика мелких млекопитающих. – Москва: Наука, 1983. – 268 с.
119. **Парк Д.** Биохимия чужеродных соединений. – Москва: Медицина, 1973. – 288 с.
120. **Пашкова Г.А.** Вопросы гигиенического нормирования при изучении отдаленных последствий воздействия промышленных веществ. – Москва, 1972. – С. 55-62.
121. **Пашкова Г.А.** Токсикология новых промышленных химических веществ. – Москва, 1971. – Вып. 12. – С. 64-72.
122. **Петрунь Н.М., Власенко Ю.М.** Гигиена и токсикология пестицидов и клиника отравлений / Под ред. Л.И. Медведя. – Киев: Здоров'я, 1966. – Вып. 4. – С. 90-94.
123. **Пішак В.П.** Вплив харчування на здоров'я людини: Підручник / В.П. Пішак, М.М. Радько, А.В. Бабюк, О.О. Воробйов та ін. – Чернівці: Книги-XXI, 2006. – 500с.: табл. – Бібліогр.: с. 409-411 (57 найм.).– ISBN 966-8653-45-9.
124. **Покровский А.А.** Мембранотоксины // Вестн. АМН СССР. – 1976. - №9. – С. 79-83.
125. **Полюдек-Фабини Р., Бейрих Т.** Органический анализ. – Ленинград: Химия, 1981. – 622 с.
126. **Попов Т.А.** Биологическое и математическое моделирование интоксикаций: Автореф. дисс. докт. – Киев, 1977.
127. **Правдин Н.С.** Руководство по промышленной токсикологии. Вып. 1. – Москва, 1964.
128. **Проблема нормы в токсикологии: Современные представления и методические подходы, основные материалы и константы/** И.М. Трахтенберг, Р.Е. Сова, В.О. Шефтель, Ф.А. Оникиенко и др. / Под ред. И.М. Трахтенберга. – Москва: Медицина, 1991. – 208 с. – ISBN 5-225-00375-3.
129. **Пугаева В.П.** Экспериментальное исследование токсичности и гигиеническое нормирование окиси пропилена: Автореф. дис. канд. мед. наук. – Москва, 1971.
130. **Резник Я.Б., Рудь Г.Г.** Гигиена применения, токсикология пестицидов и клиника отравления. – Киев, 1968. – Вып. 6. – С. 815-819.
131. **Рекомендации для предварительной** оценки токсичности химических веществ ускоренным методом: Метод. письмо. – Ленинград, 1971 / Составители: Люблина Е.И., Голубев А.А., Лойт А.О., Работникова Л.В., Сгибнева Л.О.
132. **Реммер Г.** Метаболизм и детоксикация загрязнений // Загрязнение воздуха и легкие. – Москва, 1980. – С. 92-112.
133. **Родионова Р.П., Иванов Н.Г., Казбеков И.М.** Токсикология новых промышленных химических веществ / Под ред. А.А. Летавета, И.В. Саноцкого. – Москва: Медицина, 1973. – Вып. 13. – С. 131-138.
134. **Ротенберг Ю.С.** К патогенезу профессиональной интоксикации тиогликолевой кислотой (Экспериментальное исследование): Автореф. дис. канд. мед. наук. – Москва, 1968.

135. **Руководство по судебно-медицинской экспертизе отравлений** / Под ред. Р.В. Бережного. – Москва: Медицина, 1980. – 416 с.
136. **Рылова М.Л.** Методы исследования хронического действия вредных факторов среды в эксперименте. – Ленинград: Медицина, 1964. – 227 с.
137. **Сайтанов А.О., Заева Г.Н.** Методы определения токсичности и опасности химических веществ / Под ред. И.В. Саноцкого. – Москва: Медицина, 1970. – С. 166-170.
138. **Саноцкий И.В.** Методы определения токсичности и опасности химических веществ. – Москва: Медицина, 1970. – С. 50-54.
139. **Саноцкий И.В.** Проблемы гомеостаза в химической патологии и экспериментальная терапия отравлений. – Ленинград, 1983. – С. 5-7.
140. **Саноцкий И.В.** Проблемы токсикологии. – Москва: Медицина, 1973. – Т.5. – С. 41.
141. **Саноцкий И.В.** Токсикология новых промышленных химических веществ / Под ред. А.А. Летавета, А.А. Канаревской. – Москва, 1961. – Вып. 2. – С. 83-94.
142. **Саноцкий И.В., Иванов Н.Г., Авхименко М.Н.** Токсикология новых промышленных химических веществ. – Москва, 1973. – Вып. 13. – С. 18-23.
143. **Саноцкий И.В., Иванов Н.Г., Германова А.Л.** Токсикология новых промышленных химических веществ. – Москва, 1968. – Вып. 10. – С. 56-64.
144. **Саноцкий И.В., Уланова И.П.** Критерии вредности в гигиене и токсикологии при оценке опасности химических соединений. – Москва: Медицина, 1975. – 328 с.
145. **Саноцкий И.В., Уланова И.П., Карамзина Н.М., Кочеткова Т.А.** Токсикология новых промышленных химических веществ / Под ред. А.А. Летавета, И.В. Саноцкого. – Москва: Медицина, 1969. – Вып. 9. – С. 47-56.
146. **Саноцкий И.В., Фоменко В.Н.** Отдаленные последствия влияния химических соединений на организм. – Москва: Медицина, 1979.
147. **Саркисов Д.С.** Структурные основы гомеостаза // Гомеостаз. – Москва, 1981. – С. 256-311.
148. **Сгибнева Л.П., Работникова Л.В.** Вопросы гигиены труда и профессиональной патологии. – Ленинград, 1967. – С. 201-204.
149. **Соколов В.В., Грибова И.А.** Гематологические показатели здорового человека. – Москва: Медицина, 1972. – 104 с.
150. **Соколов В.В., Грибова И.А., Иванова Л.А., Горизонтова М.Н.** Проблемы гомеостаза в химической патологии и экспериментальная терапия отравлений. – Ленинград: 1983. – С. 14-15.
151. **Сперанский С.В.** Актуальные вопросы промышленной токсикологии. – Ленинград, 1970. – С. 169-179.
152. **Спыну Е.И.** Токсикология хлорорганических пестицидов диенового синтеза и гигиена труда при их применении: Дис. докт. мед. наук. – Киев, 1965.
153. **Стасенкова К.П., Карамзина Н.М.** Токсикология новых промышленных химических веществ / Под ред. А.А. Летавета, И.В. Саноцкого. – Москва: Медицина, 1971. – Вып. 12. – С. 44-54.
154. **Стасенкова К.П., Кочеткова Т.А.** Токсикология новых промышленных химических веществ. – Москва: Госиздат. мед. лит., 1963. – Вып. 5. – С. 6-20.
155. **Стасенкова К.П., Родина О.С.** Токсикология новых промышленных химических веществ. – Москва: Медицина, 1975. – Вып. 4. – С. 142-145.
156. **Степанский Г.А.** Проблема адаптации человека к современному химическому окружению // Философские и социально-гигиенические аспекты охраны окружающей среды. – Москва, 1976. – С. 171-191.
157. **Стерлин Р.Н.** Отравляющие вещества // БСЭ. – Москва: Сов. энциклопедия, 1975. – Т.19. – С.9-10.
158. **Стрекалова Э.Е.** Токсикология новых промышленных химических веществ. – Москва: Медицина, 1971. – Вып. 12. – С. 72-78.
159. **Стрекалова Э.Е., Чиркова Е.М., Голубович Е.Я.** Токсикология новых промышленных химических веществ. – Москва: Медицина, 1975. – Вып. 14. – С. 11-16.
160. **Судаков К.С.** Функциональные системы организма. – Москва: Медицина, 1976.
161. **Тарасенко Л.М., Григоренко В.К., Непорада К.С.** Функціональна біохімія/ За ред. Л.М. Тарасенко. – Вінниця: Нова Книга, 2007. – 384 с.
162. **Тиунов Л.А.** Общие вопросы промышленной токсикологии. – Москва, 1967. – С. 55-59.
163. **Тиунов Л.А., Иванова В.А., Королева Т.Р.** Антивитаминные эффекты токсических веществ // Антивитаминные в регуляции обмена веществ. – Гродно, 1983. – С. 113-114.
164. **Тиунов Л.А., Кустов В.В.** Токсикология окиси углерода. – Москва: Медицина, 1980.
165. **Токсикологическая оценка летучих веществ, выделяющихся из синтетических материалов/ В.Е. Балашов, В.Д. Бартенев, И.В. Саноцкий, И.М. Трахтенберг (ред.).** – Киев: Здоров'я, 1968. – 195 с.

166. **Токсикометрия химических веществ**, загрязняющих окружающую среду. – Москва: ЦМП ГКНТ, 1986. – 426 с.
167. **Торвальд Ю.** Сто лет криминалистики. – Москва: Прогресс, 1973. – С. 253-382.
168. **Трахтенберг И.М.** Микромеркуриализм как гигиеническая проблема. - Дис. докт. мед. наук. – Киев, 1963.
169. **Трахтенберг И.М., Иванова Л.А.** Современные представления о воздействии ртути на клеточные мембраны // Гиг. и сан. – 1984. - №5. – С. 59-63.
170. **Трахтенберг И.М., Тимофеевская Л.А., Квятковская И.Я.** Методы изучения хронического действия химических и биологических загрязнителей. – Рига: Зинатне, 1987. – 170 с.
171. **Трахтенберг И.М., Тычинин В.А.** К общебиологическим представлениям об адаптации, компенсации и привыкании в современной профилактической токсикологии // Гиг. и сан. – 1977. - №1. – С. 69-75.
172. **Трахтенберг И.М.** Книга про отрути та отруєння: Нариси токсикології: пер. з рос. –Тернопіль: ТДМУ, 2008. - 364с.: іл., табл. – Бібліогр.: с. 355-360 (116 найм.). – ISBN 978-966-673-108-4.
173. **Убайдуллаев Р.** Биологическое действие и гигиеническое значение атмосферных загрязнений. – Москва, 1968. – Вып. 2. – С. 51-72.
174. **Уланова И.П.** и др. // Токсикология новых промышленных химических веществ/ Под ред. А.А. Летавета и И.В. Саноцкого. – Москва: Медицина, 1971. – Вып. 12. – С. 5-20.
175. **Уланова И.П., Сидоров К.К., Халепо А.И.** Токсикология новых промышленных химических веществ / Под ред. А.А. Летавета, И.В. Саноцкого. – Ленинград: Медицина, 1968. – Вып. 10. – С. 18-25.
176. **Файгель Ф.** Капельный анализ органических веществ. – Москва: Госхимиздат, 1962. – 836 с.
177. **Файгель Ф., Ангер В.** Капельный анализ неорганических веществ: В 2 т. – Москва: Мир, 1976. – Т.1. – 392 с.; Т.2. – 320 с.
178. **Фармацевтична хімія.** Навчальний посібник/ за заг.ред. П.О. Безуглого. – Вінниця: НОВА КНИГА, 2006. – 552 с. – ISBN 966-382-027-6.
179. **Фоменко В.Н., Котосова Л.Д.** Токсикология новых промышленных химических веществ. – Москва, 1968. – Вып. 11. – С. 111-118.
180. **Фоменко В.Н., Стрекалова Э.Е.** Токсикология новых промышленных химических веществ. – Москва: Медицина, 1973. – Вып. 13. – С. 51-57.
181. **Фролов В.Н.** Уровни функционирования физиологических систем и методы их определения. – Ленинград: Медицина, 1972. – 176 с.
182. **Хириц Ж.** Аналитические методы исследования метаболизма лекарственных веществ. – Москва: Медицина, 1975. – 272 с.
183. **Черноморский А.Р.** Гигиеническая оценка загрязнения атмосферного воздуха крезоломи: Автореф. дис. канд. мед. наук. – Москва, 1972. – 16 с.
184. **Чипинога О.П., Заставнюк Н.П., Задорожная Н.А.** Гигиена применения, токсикология пестицидов и клиника отравления. – Киев, 1969. – Вып. 7. – С. 153-166.
185. **Чиркова Е.М., Иванов Н.Г., Казбеков И.М.** Токсикология новых промышленных химических веществ. – Москва, 1973. – Вып. 13. – С. 63-70.
186. **Чиркова Е.М., Шевелева Г.А.** Токсикология новых промышленных химических веществ. – Москва, 1975. – Вып. 14. – С. 26-31.
187. **Шаршунова М., Шварц Б., Михалец Ч.** Тонкослойная хроматография в фармации и клинической биохимии: В 2 ч. – Москва: Мир, 1980. – 624 с.
188. **Швайкова М.Д.** Токсикологическая химия: Підручник. – 3-е изд., исправ. – Москва: Медицина, 1975. – 376 с.
189. **Шевелева Г.А.** Токсикология новых промышленных химических веществ / Под ред. А.А. Летавета, И.В. Саноцкого. – Москва: Медицина, 1971. – Вып. 12. – С. 78-86.
190. **Шевелева Г.А., Говорченко В.А.** Токсикология новых промышленных химических веществ. – Москва, 1975. – Вып. 14. – С. 32-39.
191. **Шталь Э.** Хроматография в тонких слоях. – Москва: Мир, 1965. – 508 с.
192. **Шугаев В.А.** Кислородный баланс и влияние противогипоксических препаратов при интоксикации фтором // Фармакол. и токсикол. – 1984. - №4. – С. 94-97.
193. **Шумская Н.И.** Токсикология новых промышленных химических веществ / Под ред. А.А. Летавета, И.В. Саноцкого. – Москва: Медицина, 1971. – Вып. 12. – С. 137-142.
194. **Шумская Н.И., Иванов В.Н., Толгская М.С.** Токсикология новых промышленных химических веществ / Под ред. А.А. Летавета, И.В. Саноцкого. – Москва: Медицина, 1971. – Вып. 12. – С. 86-93.
195. **Шумская Н.И., Мельникова Л.В.** Токсикология новых промышленных химических веществ / Под ред. Н.Ф. Измерова, И.В. Саноцкого. – Москва: Медицина, 1975. – Вып. 14. – С. 131-138.

196. **Шумская Н.И., Муравьева Г.В., Толгская М.С.** Токсикология новых промышленных химических веществ / Под ред. А.А. Летавета, И.В. Саноцкого. – Ленинград: Медицина, 1967. – Вып. 9. – С. 126-132.
197. **Шумская Н.И., Найдено Н.Ф.** Токсикология новых промышленных химических веществ / Под ред. А.А. Летавета, И.В. Саноцкого. – Москва: Медицина, 1971. – Вып. 12. – С. 124-132.
198. **Эйтингтон А.И.** Токсикология новых промышленных химических веществ. – Москва, 1971. – Вып. 12. – С. 93-100.
199. **Clarke E.G.C.** Isolation and Identification of Drugs. – L.: The pharm. press, 1971. – 870 p.
200. **Müller P.K.** Die toxikologisch-chemische Analyse. – Dresden: Verlag Theodor Steinkopff, 1976. – 604 S.
201. **Stewart C.P., Stolman A.** Toxicology. Mechanisms and Analytical Methods. – N.-Y.; London: Acad. press, 1960. – 774 p.
202. <http://www.medcolife.ru>.
203. <http://www.nobel.org.ua>.
204. <http://www.webapteka.ru>.
205. <http://www.xumuk.ru/toxicchem>.

Укладачі:

Сіренко Г.О. – професор, доктор технічних наук, завідувач кафедри неорганічної та фізичної хемії.

Мазена І.В. – професор, доктор медичних наук, професор кафедри біохемії та біотехнології.

Мідак Л.Я. – кандидат хімічних наук, доцент кафедри неорганічної та фізичної хемії.

Рецензент

Мазена М.А. – професор, доктор медичних наук, професор кафедри біохемії та біотехнології Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника.

Г.О. Сіренко, Л.М. Солтис, О.В. Шийчук

Навчальна програма поглибленого вивчення спеціального курсу «Методологія наукових досліджень»

*Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,
вул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, 76025, Україна*

Сіренко Г.О., Солтис Л.М., Шийчук О.В. Навчальна програма поглибленого вивчення спеціального курсу «Методологія наукових досліджень». – Методична розробка. – Івано-Франківськ: Прикарп. нац. ун-т ім. В.Стефаника, 2010. – 11 с.

Репрезентовано навчальну програму поглибленого вивчення спеціального курсу «Методологія наукових досліджень». Програма містить розділи: специфіка науково-дослідницької діяльності; загальна методологія наукової творчості; основи інженерно-технічної творчості; основи технологічної творчості; методи досліджень; курсова, дипломна, магістерська роботи: написання, оформлення, захист; дисертаційні роботи. Затверджено на засіданні кафедри неорганічної та фізичної хемії 29 грудня 2010 року (протокол № 5).

Навчальна програма призначена для підготовки студентів за спеціальністю «Хемія» в університетах класичного типу. Літ. джерел 105.

Ключові слова: наука, методологія, дослідження, наукова творчість, інженерна творчість.

Програма постуила до редакції 31.01.2011; прийнята до друку 25.02.2011.

Вступ

Основні означення.

1. Теорія пізнання (гносеологія, епістемологія). Два напрямки в теорії пізнання: матеріалізм та ідеалізм. Історія теорії пізнання. Раціоналізм та емпіризм. Метафізичний матеріалізм. Суб'єктивний ідеалізм (Дж. Берклі, Д. Юм, тощо). Філософська система І.Канта. Неокантіанство. Філософська система Г.Гегеля. Ідеалістичний емпіризм (махізм, неореалізм). Діалектичний матеріалізм. Математика, металогіка. Логіка науки. Суть наукового пізнання, знання та наукового дослідження.

2. Історія становлення та розвитку науки.

2.1. Наука. Означення. Наука та інші форми вивчення та засвоєння дійсності. Основні етапи становлення та розвитку науки: мітологія, натурфілософія, культура давньо-грецького періоду (природа, суспільство та мислення Аристотеля; геометрія Евкліда; механіка Архімеда; астрономія Птоломея тощо); арабський період (Йон Сіна, Ібн Рушд, Біруні та ін.); середньовічний європейський період (схоластика, алхімія, астрологія; наука в епоху Відродження (Леонардо да Вінчі, Микола Копернік тощо); перша наукова революція (Г. Галілей, І. Кеплер, У. Гарвей, Р. Декарт, Х. Гюйгенс, І. Ньютон та ін.); період «природних начал релігії» та «людської природи» (Г. Грацій, Б. Спіноза, Т. Гоббс, Дж. Локк та ін.); період «механістичної картини Світу» (Л. Ейлер, М. Ломоносов,

П. Лаплас та ін.; концепція «людини–машини» Ж. Ламетри); фізико-хемічні теорії (Р. Майер, Дж. Джоуль, Г. Гельмгольц та ін.); клітинна теорія (Т. Шванн, М. Шлейден) та еволюційне вчення (Ч. Дарвін) в біології; створення періодичної системи первнів (І. Деберейнер, Ж. Дюма, А. Шанкуртуа, У. Одлінг, Дж. Ньюлендс, Л. Мейер, Д. Менделєєв, П. Лекок де Буабодран, Л. Нільсон, К. Вінклер, Т. Бейлі, Ю. Томсен, А. Вернер, Н. Бор, Е. Резерфорд, А. ван ден Брук, Г. Мозлі, В. Паулі, М. Борн тощо); науково-технічна революція, новітній період розвитку науки. Українська філософія, наука та українська національна та державницька ідея Л. Українки, М. Міхновського, Д. Донцова, П. Орлика, Г. Сквороди, Т. Шевченка, І. Франка, В. Липинського, М. Сціборського, Ю. Липи, Ю. Вассіяна, С. Ленкавського, Я. Стецька, С. Бандери, В. Іванишина, О. Хмельовського тощо.

2.2. Закономірності і тенденції розвитку науки. Диференціація та інтеграція в науці. Формування галузей науки за предметною та орієнтаційною ознаками.

2.3. Структура науки. Підсистеми науки: природничі, суспільні, технічні, проміжні та комплексні. Фундаментальні та прикладні науки. Емпіричні та теоретичні рівні дослідження та організації знання. Емпіричний рівень: методи порівняння, спостережень, вимірювання, індукції, дедукції, аналізу та синтезу та ін. Теоретичний рівень: гіпотеза, моделювання, ідеалізація, абстракція, узагальнення, мисленний експеримент тощо.

I. Специфіка науково-дослідницької діяльності

1. Наука як система знань.

1.1. Наукознавство як система знань.

1.2. Класифікація наук та наукових досліджень. Гносеологічний принцип класифікації наук (об'єктивний та суб'єктивний). Методологічний принцип класифікації на основі зовнішніх (координація) та внутрішніх (субординація) зв'язків наук. Логічний принцип класифікації наук: спадаючого узагальнення (від загального до частинного) та зростаючого узагальнення (від абстрактного до конкретного). Змістовний принцип класифікації наук. Діалективний принцип класифікації наук. Загальна класифікація сучасної науки. Історія класифікації наук.

1.3. Поняття, цілі і функції науки.

1.4. Структурні елементи науки, їх характеристика.

1.5. Етапи науково-дослідної роботи.

1.6. Основні риси працівника науки.

2. Основи методології науково-дослідної діяльності. Поняття методології та методики наукових досліджень. Методологія теоретичних досліджень. Основи методології досліджень емпіричного рівня. Пізнавальні прийоми і форми наукових досліджень.

3. Основні методи наукових досліджень та їх характеристика. Поняття наукового методу та його основні риси. Система методів дослідження. Загальнонаукові методи. Конкретно наукові та спеціальні методи. Методи економічного дослідження.

4. Вибір, етапи та економічна доцільність та ефективність наукового дослідження. Вибір напрямку наукового дослідження. Основні етапи проведення наукових досліджень. Економічна ефективність наукових досліджень.

5. Наука як сфера людської діяльності. Наука як соціальний інститут. Організація та управління в науці. Соціальна роля та майбутнє науки. Світоглядні оцінки науки: сцієнтизм та антисцієнтизм. Наукознавство. Наукова комунікація. Наукова школа. Науково-дослідницька діяльність студентів. Підготовка та атестація наукових і науково-педагогічних кадрів: докторантура, аспірантура; здобувачі наукового ступеня та наукового звання, які працюють над дисертаціями поза докторантурою або аспірантурою.

II. Загальна методологія наукової творчості

1. Психологія і технологія наукової творчості. Організація творчої діяльності. Психологія наукової творчості. Робочий день науковця. Робоче місце науковця. Оргтехніка, технічні

засоби наукової діяльності. Ділове спілкування. Ділове листування. Ділова розмова. Особистий архів (бібліотека) здобувача.

2. Методологія та методи наукового дослідження. Методологія дослідження. Фундаментальна, або філософська, методологія. Загальнонаукова методологія. Конкретнонаукова методологія. Методи і техніка дослідження. Використання методів наукового пізнання: методи, що застосовуються на емпіричному та теоретичному рівнях досліджень; методи теоретичних досліджень. Застосування логічних законів і правил.

3. Загальна методика наукової творчості. Вступ. Наукове вивчення як основна форма наукової роботи. Загальна схема наукового дослідження. Організація творчої діяльності. Робота над статтями та доповідями.

4. Організація науково-дослідної роботи в Україні. Організаційна структура науки. Пріоритетні напрями розвитку науки в Україні. Система підготовки наукових і науково-педагогічних кадрів.

5. Організація і проведення соціологічних досліджень. Етапи соціологічного дослідження. Розробка програми дослідження. Характеристика окремих видів досліджень: спостереження; опитування; експеримент. Формування вибіркової сукупності. Підготовка до обробки експериментальних даних або результатів спостережень чи систематизації даних. Методика обробки одержаної інформації: ручна обробка інформації; введення інформації в комп'ютер та її обробка. Аналіза та інтерпретація одержаних даних. Форми звітності про соціологічне дослідження.

6. Теорія і практика соціально-економічних досліджень. Поняття, види та етапи конкретно-економічного дослідження. Поняття, функції та структура програми соціально-економічного дослідження. Методологічний розділ програми. Методичний розділ програми.

7. Інформаційне забезпечення наукової роботи.

7.1. Суть і види науково-технічної інформації. Основні джерела наукової інформації. Формулювання теми наукового дослідження. Формулювання мети і завдань дослідження. Методологія теоретичних досліджень. Методологія експериментальних досліджень. Аналіза результатів теоретико-експериментальних досліджень. Формулювання висновків і пропозицій. Впровадження і ефективність наукових досліджень. Загальні вимоги і правила оформлення звіту з науково-дослідної роботи. Підготовка наукових матеріалів до опублікування.

7.2. Методи пошуку і збору наукової інформації. Підсистема інформації про об'єкт дослідження. Пошук вторинної документної

інформації з теми. Аналіза наукової літератури з теми. Отримання та аналіза первинної інформації.

7.3. Класифікаційні системи джерел інформації.

7.3.1. Універсальна десяткова система класифікації (УДК) наукової інформації. Означення, принципи побудови. Множинна локалізація понять, багатоаспектність УДК, ієрархічна побудова основної та додаткової таблиць. Стандартні позначення понять, типові та аналогічне розділення понять. Компактність системи УДК. Складові частини УДК: основна та допоміжна таблиці, алфавітно-предметний покажчик.

I. Основна таблиця.

1. Основні відділи. Наприклад:

- 6 – Природничі знання, медицина, техніка, сільське господарство;
- 66 – Хемічна промисловість, хемічна технологія;
- 661 – Основні продукти хемічної промисловости;
- 661.6 – Різні металоїди та їх сполуки;
- 661.63 – Фосфор. Фосфорна кислота, фосфорні добрива;
- 661.632 – Природні фосфати, суперфосфати;
- 661.632.2 – Виробництво суперфосфатів;
- 661.632.23 – Виробництво суперфосфатів з природних фосфатів і шлаків;
- 661.632.232 – Виробництво подвійних суперфосфатів тощо.

2. Спеціальні (аналітичні) визначальники.

Рухомі визначальники, відділяюча частина індексів.

II. Допоміжні таблиці.

Знаки УДК. 1. Приєднання: розповсюдження.

2. Відношення. Знак апострофа, квадратні дужки, знак (стрілка), написання індексів. **3.** Таблиці загальних визначальників: визначальники мови або мов, визначальники форми, визначальники міста, визначальники народів, визначальники часу, визначальники зору, загальні визначальники з дефісом, визначальники (–03) матеріалів, визначальники (–05) окремих осіб тощо.

3. Алфавітно-предметний вказівник (АПВ).

4. Техніки класифікацій: знайомство зі змістом класифікаційного матеріалу, звернення до АПВ та до таблиць з метою пошуку індекса або індексів для систематизації певного інформаційного матеріалу, прийняття рішення і запис індексу (шість регулів).

5. Організація довідково-інформаційних каталогів (течки) за УДК: послідовне розташування розділів та підрозділів у каталозі (течках), алфавітно-предметний ключ до течок (каталогів) за УДК.

6. Редагування ГСК. Постійне, планове та текуче редагування.

III. Основні розділи хемії та хемічної технології.

1. Хемія. Кристалохемія. Мінералогія.
2. Утворення складних індексів органічних та неорганічних сполук. **3.** Хемічна промисловість, хемічна технологія, близькі галузі, промисловість ВМС, гуми, пластичні маси, хемічні волокна.
4. Приклади індексування певних розділів хемічної промисловости тощо.

7.3.2. Міжнародний стандартний номер книги (ISBN) (англ. International Standard Book Number).

1. Основні визначення стандарту ISBN. Історія виникнення. Видавничий пакет: УДК, ББК, авторський знак, ISBN. Міжнародний стандарт ISO 2108. Новий 13-ти значний стандарт ISBN (з 2007 року), який співпадає зі штрихкодом. Стандарт періодичних видань ISSN (англ. International Standard Serial Number).

2. Структура номерів ISBN: ідентифікатор мовної групи країн; ідентифікатор країни походження видання; ідентифікатор видавництва; ідентифікатор видання; контрольна цифра. Два методи обчислення контрольної цифри.

3. Відповідальність видавця за використання ISBN.

4. Додаткова інформація в номері ISBN (багатомне видання; сумісне видання кількох видавців; видання, що вперше видається у перекладі; комплексне видання; перелік видань, на які не розповсюджується Міжнародна стандартна нумерація).

7.4. Аналіза та інтерпретація інформації.

7.5. Організація роботи з науковою літературою.

7.6. Форми обміну науковою інформацією.

8. Оформлення наукової роботи і передача інформації. Оформлення результатів наукової роботи. Оформлення замовлення на практичні розробки. Усна передача інформації про наукові результати.

9. Організація роботи наукового колективу. Основні принципи управління науковим колективом. Ділове листування. Організація ділових засідань. Психологічні аспекти взаємовідносин керівника і підлеглого. Управління конфліктами в колективі. Наукова організація і гігієна розумової діяльності. Формування і методи згуртованости наукового колективу. Організація роботи наукового колективу. Робоче місце і робочий день науковця. Етичні норми і цінности науки, етична та моральна відповідальність науковця за наукові дослідження і розробки.

III. Основи інженерно-технічної творчости

I. Теоретичні основи інженерної творчости.

1. Основні інваріантні поняття техніки. Про принципи вибору понять. Технічний об'єкт і

технологія. Ієрархія опису технічних об'єктів. Систематика завдань пошуку і вибору проектно-конструкторських рішень. Оточуюче середовище технічного об'єкту. Перелік вимог. Критерії розвитку, показники якості та перелік недоліків технічного об'єкту. Модель технічного об'єкту. Закони та закономірності техніки.

2. Функціонально-фізична аналіза технічних об'єктів. Побудова конструктивної функціональної структури. Побудова потокової функціональної структури. Опис фізичного принципу дії.

3. Критерії технічних об'єктів. Вимоги до вибору та опису критеріїв розвитку технічних об'єктів. Функціональні критерії розвитку технічних об'єктів. Технологічні критерії розвитку технічних об'єктів. Економічні критерії розвитку технічних об'єктів. Антропологічні критерії розвитку технічних об'єктів.

4. Конструктивна еволюція технічних об'єктів. Про вивчення конструктивної еволюції технічних об'єктів. Методика опису конструктивної еволюції і аналіза технічних об'єктів. Опис і аналіза конструктивної еволюції технічних об'єктів.

5. Закони будови і розвитку техніки та їх застосування. Гіпотези про деякі закони будови і розвитку техніки. Закони техніки в інженерній творчості. Закон прогресивної еволюції техніки. Закон відповідності між функцією і структурою. Закон стадійного розвитку техніки. Використання інших законів техніки.

6. Про ролі краси в інженерній творчості та естетичну підготовку інженерів. Людина і краса навколишнього світу. Система естетичного виховання в домашній період і її порушення в період інтенсивної механізації і автоматизації виробництва. Про необхідність естетичної підготовки інженерів.

II. Методи інженерної творчості.

1. Методологічні основи наукового пізнання і творчості. Поняття науково-технічного знання. Методи теоретичних та емпіричних досліджень. Елементи теорії та методології науково-технічної творчості.

2. Діалектика творчості та її особливості. Діалектика технічних систем. Психологічні особливості науково-технічної творчості. Рівні творчої діяльності. Роль колективу та особистості в науково-технічній творчості. Етика науково-технічної творчості.

3. Постановка та аналіза завдання. Попередня постановка завдання. Уточнена постановка завдання.

4. Методи пошуку нових технічних рішень.

4.1. Поняття про евристику та методи активізації творчості.

4.2. Асоціативні методи пошуку технічних рішень.

4.3. Метод контрольних запитань.

4.4. Методи мозкової атаки. Використання можливостей підсвідомості. Мозковий штурм. Метод прямої мозкової атаки. Метод зворотної мозкової атаки. Комбіноване використання методів мозкової атаки.

4.5. Метод евристичних прийомів. Евристичний прийом. Характеристика і відмінні ознаки операцій Коллера. Міжгалузевий фонд евристичних прийомів перетворення об'єкту. Фонд фізико-технічних ефектів. Постановка завдання і його вирішення. Індивідуальний фонд евристичних прийомів. Узагальнений евристичний метод. Узагальнений евристичний алгоритм.

4.6. Морфологічна аналіза і синтез технічних рішень. Синектика. Морфологічна аналіза. Морфологічна комбінаторика. Постановка завдання і побудова конструктивної функціональної структури. Складання морфологічних таблиць. Вибір найбільш ефективних технічних рішень. Алгоритм розв'язання винахідницьких завдань. Інші методи пошуку технічних рішень і активізації творчості.

4.7. Аналіза завдань і синтез технічних рішень. Основні етапи раціонального творчого процесу. Вибір технічного завдання. Аналіза технічної системи. Ідеальний результат, протиріччя, ідея розв'язання. Синтез нового технічного рішення.

4.8. Принципи вирішення технічних протиріч. Фізичні ефекти і явища, їх застосування під час розв'язання технічних завдань. Фонд технічних рішень. Застосування евристичних прийомів для вирішення технічних протиріч. Речовинно-польова аналіза та стандартні розв'язання технічних завдань.

5. Автоматизована синтез фізичних принципів дії. Фонд фізико-технічних ефектів. Синтез фізичних принципів дії за заданою фізичною операцією. Морфологічна синтез фізичних принципів дії.

6. Автоматизована синтез технічних рішень. Використання багаторівневих морфологічних таблиць. Побудова І-АБО-дерева технічних рішень. Складання списку вимог. Розробка моделі оцінювання технічних рішень. Дерево пошуку технічних рішень. Алгоритми пошуку рішення на І-АБО-дереві. Порядок розв'язання завдань.

7. Автоматизований пошук оптимальних технічних рішень. Пошук оптимальних структур. Пошук оптимальних форм.

8. Функціонально-вартісна аналіза технічних об'єктів. Всебічна економія ресурсів. Порядок проведення функціонально-вартісної аналізи. Збір і аналіза інформації. Розробка поліпшених проектно-конструкторських рішень. Розробка та впровадження результатів

функціонально-вартісної аналізи. Методичний приклад. Подальший розвиток функціонально-вартісної аналізи.

IV. Основи технологічної творчості

1. Технологічне знання – найважливіший елемент матеріальної культури. Взаємозв'язок матеріальної та духовної культур. Процеси накопичення, зберігання та передачі технологічного знання. Інтегральна модель розвитку культурного і технологічного знання.

2. Технологічне передбачення.

2.1. Індустріальний та науковий погляди на технологічне передбачення. Взаємозв'язок бізнесу через запити ринку з технологічним прогресом суспільства та новітніми технологіями. Взаємозв'язок науки через науковий імпульс з технологічним прогресом суспільства та новітніми технологіями. Зв'язок науки та бізнесу за допомогою запитів на наукову підтримку. Взаємозв'язок освіти через інтелектуальну підтримку з наукою і бізнесом.

2.2. Схема взаємодії учасників комплексу робіт по технологічному передбаченню. Рівень прийняття стратегічних рішень. Національна програма по технологічному передбаченню. Взаємозв'язок координаційного комітету з групою інтерактивної взаємодії і системних досліджень.

3. Системний підхід до аналізу технологічних процесів. Розгляд виробничого процесу як сукупності складних технологічних систем. Системна модель структури типового технологічного процесу. Узагальнена структурна схема взаємодії елементів типових технологічних процесів. Використання системних і системно-технічних моделей для опису технологічних процесів.

4. Систематизація методів інтенсифікації технологічних процесів. Проблеми і напрямки інтенсифікації технологічних процесів. Узагальнена класифікація методів інтенсифікації технологічних процесів. Методи інтенсифікації технологічних процесів. Методи інтенсифікації технологічних впливів. Інтенсифікація технологічних процесів на рівні машин та їх окремих вузлів. Методи інтенсифікації технологічних процесів на рівні макроструктур перероблюваних матеріалів. Інтенсифікація технологічних процесів на рівні молекулярних структур перероблюваних матеріалів. Методи інтенсифікації технологічних процесів на рівні атомарних структур перероблюваних матеріалів. Аналіза застосовуваності методів інтенсифікації і можливостей використання їх класифікації.

5. Інформаційна основа управління розробками нових технологій та устаткування. Проблеми координації науково-дослідницьких і дослідно-конструкторських робіт. Коротка аналіза

закордонних підходів до координації науково-дослідницьких і дослідно-конструкторських розробок. Концептуальна аналіза проблеми розробки інформаційної основи прийняття управлінських рішень. Концепція розробки інформаційної основи прийняття управлінських рішень при координації науково-дослідницьких і дослідно-конструкторських робіт. Систематизація проблем пошуку нових і вдосконалення існуючих технологій і засобів їх реалізації. Проблемно-орієнтована координація науково-дослідницьких і дослідно-конструкторських розробок. Структура інформаційної системи синтези, аналізу та прогнози нових технологічних і технічних рішень.

6. Процес відбору критичних технологій і формування політики технологічного розвитку. Гендерний відбір технологій-«кандидатів», які представлені великими підприємствами та галузям промисловости. Відбір стратегічно важливих технологій з використанням методів системної і якісної аналізи. Відбір критичних технологій, побудова сценаріїв майбутнього технологічного розвитку. Розробка політики технологічного розвитку.

7. Вдосконалення методів розробки нових технологій і обладнання. Метод гістограм для аналізу технологій, обладнання і постановка задач їх вдосконалення. Метод пошуку перспективних способів і засобів інтенсифікації технологічних процесів. Вдосконалення методів енергооцінки технологічних процесів, машин та обладнання. Комплексний метод оцінки ступеня досконалості технологій, машин та обладнання. Новий підхід до класифікації властивостей технологічної сировини, матеріалів і продуктів. Концептуальна модель комплексної універсально-спеціалізованої системи машин.

V. Методи досліджень

1. Теоретичні дослідження. Завдання і методи теоретичного дослідження. Використання математичних методів в дослідженнях. Аналітичні методи. Ймовірно-статистичні методи.

2. Моделювання в науковій і технічній творчості. Подібність і моделювання в наукових дослідженнях. Види моделей. Організація і обробка результатів експерименту в критеріальній формі. Фізична подібність та моделювання. Аналогова подібність та моделювання. Математична цифрова подібність та моделювання.

3. Експериментальне дослідження. Класифікація, типи і завдання експерименту. Метрологічне забезпечення експериментальних досліджень. Робоче місце експериментатора і його організація. Вплив психологічних факторів на хід і якість експерименту. Обчислювальний експеримент.

4. Обробка результатів експериментальних досліджень. Основи теорії випадкових помилок і методів оцінювання випадкових похибок у вимірюваннях. Методи графічної обробки результатів вимірювань. Методи підбору емпіричних формул. Регресійна аналіза. Оцінка адекватності теоретичних рішень. Елементи теорії планування експерименту та пошуку оптимальних рішень. Промисловий експеримент.

VI. Курсова, дипломна, магістерська роботи: написання, оформлення, захист

Вступ

1. Навчальні наукові праці. Джерела інформації. Аналіза джерел інформації. Робота над рукописом рефератів, курсових, дипломних та магістерських робіт. **Реферати:** основні етапи роботи над рефератом, написання реферату, основні критерії оцінки реферату, структура реферату (титольний аркуш, вступ, зміст (текстова частина), оформлення реферату, висновки, список використаних джерел). **Курсова робота:** визначення мети та завдань роботи, вибір теми й складання плану роботи, зміст роботи; вступ (обґрунтування актуальності теми, формулювання мети дослідження, визначення завдань курсової роботи й кола питань, що підлягають розгляду). **Дипломні роботи:** формулювання мети роботи, визначення структури дипломної роботи (вступ, основна частина, висновки, список використаних джерел, додатки), організація підготовки роботи, відбір і підготовка матеріалу, обґрунтування та систематизація матеріалу, написання тексту, опрацювання рукопису, види документів першоджерел (наукові та офіційні, довідкові, навчальні – підручник, навчальний посібник, навчально-методичний посібник); аналіза джерел інформації, план, виписки, анотація, резюме, конспект; робота над рукописом (структура наукової роботи), прийоми викладу наукових матеріалів, мова та стиль наукової праці; оформлення та захист навчальних наукових праць, посилання і цитування, рецензування та захист дипломної роботи.

2. Курсова, дипломна, магістерська роботи як кваліфікаційне дослідження. Курсова (дипломна) робота: загальна характеристика. Послідовність виконання курсової (дипломної) роботи. Підготовчий етап роботи над курсовою (дипломною) роботою. Робота над текстом курсової (дипломної) роботи. Заключний етап роботи над курсовою (дипломною) роботою. Підготовка до захисту та захист курсової (дипломної) роботи. Керівництво курсовою (дипломною) роботою та її рецензування.

Магістерська дисертація як кваліфікаційне дослідження.

3. Методика підготовки та оформлення курсових, дипломних і магістерських робіт. Поняття, загальна характеристика та вимоги до курсових і дипломних робіт.

3.1. Вимоги до курсової, дипломної та магістерської роботи. Цілі роботи. Програма дослідження. Структура, обсяг і оформлення роботи. Критерії оцінювання роботи.

3.2. Етапи виконання курсової, дипломної та магістерської роботи. Вибір теми. Складання орієнтовної програми дослідження та графіку виконання роботи. Добір літератури. Робота в бібліотеці з друкованими джерелами інформації, в інтернеті з електронними інформаційними ресурсами. Складання та оформлення списку літературних джерел інформації. Вивчення дібраних джерел інформації. Уточнення програми дослідження. Виконання практичної частини. Написання тексту: складання плану курсового (дипломного) твору, підготовка чернеткового та чорнового рукопису, редагування тексту, робота над стилем, логічні засади редагування рукопису, редагування окремих елементів роботи: редагування заголовків, цитування й переказ, бібліографічні посилання, оформлення таблиць та ілюстрацій, математичних та хемічних формул, скорочення та умовні позначення, додатки. Технічне оформлення роботи.

3.3. Захист курсової, дипломної та магістерської роботи. Порядок захисту. Підготовка до захисту.

VII. Дисертаційні роботи

1. Загальні положення. Дисертаційне дослідження як самостійний вид наукової роботи. Загальні типологічні ознаки дисертації як виду наукового дослідження.

2. Підготовка до написання дисертації та накопичення наукової інформації. Дисертація: означення, визначення понять, основні види. Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора наук: загальна характеристика. Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата наук (доктора філософії): загальна характеристика. Загальна схема наукового дослідження. Вибір і затвердження теми. Формулювання назви дисертації. Складання пояснювальної записки до вибору теми дисертації. Затвердження теми. Складання індивідуального та робочого планів. Складання плану дисертації. Вивчення літературних джерел інформації. Методи добору фактичних матеріалів і складання огляду літератури. Самоперевірка відповідності матеріалів дисертації встановленим вимогам.

3. Написання рукопису дисертації та форми експертизи наукових результатів. Типова схема написання рукопису дисертації. Сучасні вимоги до написання та оформлення рукопису дисертації. Композиція дисертації. Рубрикація тексту. Прийоми викладення наукових матеріалів. Мова і стиль дисертаційної праці.

4. Вимоги до змісту і структури дисертації. Загальні вимоги до дисертації. Структура дисертації. Зміст. Вступ, його композиція. Актуальність дослідження. Мета і завдання дослідження. Об'єкт і предмет дослідження. Наукова новизна одержаних результатів. Практичне значення одержаних результатів. Особистий внесок здобувача. Апробація результатів дисертації. Основна частина дисертації. Висновки. Список використаних джерел інформації. Додатки.

5. Оформлення дисертаційної роботи. Мова і стиль дисертаційної роботи. Загальні вимоги до оформлення дисертації. Нумерація. Подання текстового матеріалу. Ілюстрації. Таблиці. Формули. Загальні правила цитування та посилання на використані джерела інформації. Оформлення списку використаних джерел інформації. Правила оформлення додатків.

6. Вимоги до автореферату дисертації. Загальні вимоги до автореферату. Структура автореферату. Анотація. Оформлення автореферату. Видання автореферату. Електронний варіант автореферату дисертації.

7. Порядок захисту дисертації. Попередня експертиза дисертації (передзахист), наукові

семінари. Оформлення відгуку установи, в якій виконана дисертація. Подання дисертації для попереднього розгляду в спеціалізованій вченій раді. Перелік та оформлення документів, які необхідно подати до спеціалізованої вченої ради. Друкування і розсилання автореферату. Підготовка здобувача до захисту дисертації. Процедура прилюдного захисту дисертації. Оформлення документів атестаційної справи, порядок розгляду атестаційних справ у ВАК України.

8. Робота над публікаціями, рефератами і доповідями. Наукова публікація: поняття, функції, основні види. Публікація результатів дисертацій на здобуття наукових ступенів доктора та кандидата наук (доктора філософії) та їх апробація. Публікація основного змісту матеріалів дисертації. Мінімальна кількість та обсяг публікацій здобувача. Перелік установ, до яких обов'язково повинні надсилатися наукові видання, де можуть публікуватися основні результати дисертаційних робіт. Наукові фахові видання України, в яких можуть публікуватися результати дисертаційних робіт на здобуття наукових ступенів доктора та кандидата наук (доктора філософії). Наукова монографія. Перелік установ, до яких повинні обов'язково надсилатися наукові монографії, в яких опубліковані основні результати дисертаційних робіт. Наукова стаття. Тези наукової доповіді (повідомлення). Методика підготовки та оформлення публікації. Техніка написання тексту. Реферат. Доповідь (повідомлення). Державна українська мова у науковій сфері, в т.ч. дисертаціях.

Рекомендована література

1. **Клименюк О.В.** Системний підхід до інтенсифікації технологічних процесів. – Тернопіль: ЛПІЕЯ, 1998. – 264 с. – ISBN 966-7298-45-0.
2. **Крушельницька О.В.** Методологія та організація наукових досліджень: Навчальний посібник. – Київ: Кондор, 2003. – 192 с. – ISBN 966-7982-35-1.
3. **Луцький І.М., Скоморовський В.Б.** Методика підготовки та оформлення рефератів, курсових і дипломних робіт. – Івано-Франківськ: Гостинець, 2008. – 76 с. – ISBN 978-966-8207-93-8.
4. **Основи научных исследований:** Учебник / В.И. Крутов, И.М. Глушко, В.В. Попов и др. / Под ред. В.И. Крутова, В.В. Попова. – Москва: Высш. шк., 1989. – 400 с.: ил. – ISBN 5-06-000043-5.
5. **Чумак В.Л.** Основи наукових досліджень: підруч. / В.Л. Чумак, С.В. Іванов, М.Р. Максимюк. – Київ: Вид-во Нац. авіац. ун-ту «НАУ-друку», 2009. – 304 с. – ISBN 978-966-598-462-7.
6. **Шейко В.М., Кушнарєнко Н.М.** Організація та методика науково-дослідницької діяльності: Підручник. – 3-тє вид., стер. – Київ: Знання-Прес, 2003. – 295 с. – ISBN 966-7767-88-4.

Використані джерела інформації

1. **Адлер Ю.П., Маркова Е.В., Грановський Ю.В.** Планирование эксперимента при поиске оптимальных решений. – Москва: Наука, 1975. – 215 с.
2. **Азгальдов Г.Г., Повилейко Р.П.** О возможности оценки красоты в технике. – Москва: Изд. стандартов, 1977. – 120 с.
3. **Алгоритмы оптимизации** проектных решений / Под ред. А.И. Половинкина. – Москва: Энергия, 1976. – 264 с.

4. **Алексеев И.С., Кедров Б.М.** Наука // БСЭ. – Т. 17. – Москва: Сов. энциклопедия, 1974. – С. 323–330.
5. **Альтшуллер Г.С.** Алгоритм изобретения. – Москва: Московский рабочий, 1973. – 296 с.
6. **Альтшуллер Г.С.** Творчество как точная наука. – Москва: Сов. радио, 1979. – 184 с.
7. **Антонов Л.В.** Психология изобретательского творчества. – Киев: Вища школа, 1978. – 1976 с.
8. **Арайс Е.А., Дмитриев В.М.** Моделирование неоднородных цепей и систем на ЭВМ. – Москва: Радио и связь, 1982. – 160 с.
9. **Белый И.В., Власов К.П., Клеников В.Б.** Основы научных исследований и технического творчества. Харків: Вища школа, 1989. – 200 с.
10. **Библиографическое описание документа.** Общие требования и правила составления: ГОСТ 7.1–84. – Введ. 01.01.86. – Москва: Изд-во стандартов, 1985. – 71 с.
11. **Білуха М.Т.** Основы научных досліджень: Підручник для студ. екон. спец. вузів. – Київ: Вища шк., 1997. – 271 с.
12. **Блохин А.В.** Теория эксперимента: курс лекций. В 2 ч. / А.В. Блохин. – Минск: БГУ, 2002. – Ч. 1. – 68 с.; Ч. 2. – 67 с.
13. **Борисов В.И.** Общая методология конструирования машин. – Москва: Машиностроение, 1978. – 120 с.
14. **Буш Г.Я.** Аналогия и техническое творчество. – Рига: Авотс, – 1981. – 139 с.
15. **Буш Г.Я.** Методологические основы научного управления изобретательством. – Рига: Лиесма, 1974. – 167 с.
16. **Буш Г.Я.** Методологические проблемы технического творчества: Тезисы докладов. – Рига: Латв. РС ВОИР, 1979. – С. 12 – 17.
17. **Буш Г.Я.** Методы технического творчества. – Рига: Лиесма, 1972. – 94 с.
18. **Буш Г.Я.** Основы эвристики для изобретателей. – Рига: Знание, 1977. – Ч. 1, с. 55; ч. 2, с. 67.
19. **Буш Г.Я.** Рождение изобретательских идей. – Рига: Лиесма, 1976. – 126 с.
20. **Видання.** Основні види та визначення: ДСТУ 3017–95. – Введ. 23.05.95. – Київ: Держстандарт України, 1995. – 45 с.
21. **Воротіна Л.І., Воротін В.С., Гуткевич С.О.** Кандидатська дисертація: методика написання і захисту: посібник для аспірантів і здобувачів наукового ступеня.
22. **Гильде В., Штарке К.Д.** Нужны идеи / Пер. с нем. – Москва: Мир, 1973. – 64 с.
23. **Головащук С.І.** Українське літературне слововживання: Словник-довідник. – Київ: Вища шк., 1995. – 319 с.
24. **Горелова Г.В.** Теория вероятностей и математическая статистика в примерах и задачах с применением Excel / Г.В. Горелова. – Изд-во «Феникс», 2005. – 476 с.
25. **Грамп Е. А.** Функционально-стоимостной анализ: сущность, теоретические основы, опыт применения за рубежом. – Москва: Информэлектро, 1980. – 64 с.
26. **Грушко И.** Основы научных исследований / И. Грушко, В. Сиденко. – Киев: Знання, 2000. – 280 с.
27. **Дворянкин А.М., Половинкин А.И., Соболев А.Н.** Методы синтеза технических решений. – Москва: Наука, 1977. – 103 с.
28. **Де і як публікувати результати дисертаційних досліджень.** Зб. нормат. док. з питань атестації наук. працівн. / Укладач Ю.І. Цеков. – 3-тє вид., випр. і допов. – Київ: Ред. «Бюл. Вищої атестац. коміс. України», Вид-во «Толока», 2004. – 128 с. – ISBN 966-7990-12-5.
29. **Диксон Д.** Проектирование систем: изобретательство, анализ, принятие решений / Пер. с англ. – Москва: Мир, 1969. – 440 с.
30. **Добров Г.М.** Наука о науке / Отв. ред. Н.В. Новиков. – 3-е изд., доп. и перераб. – Київ: Наук. думка, 1998. – 304 с.
31. **Довідник здобувача наукового ступеня.** Збірник нормативних документів та інформаційних матеріалів з питань атестації наукових кадрів вищої кваліфікації / Упорядник Ю.І. Цеков; передне слово Р.В. Бойка. – Київ: Редакція «Бюлетеня Вищої атестаційної комісії України», 2000. – 64 с. – ISBN 966-7396-10-X.
32. **Довідник офіційного опонента.** Збірник нормативних документів та інформаційних матеріалів з питань експертизи дисертаційних досліджень / Упорядник Ю.І. Цеков; за редакцією Р.В. Бойка. – Київ: Редакція «Бюлетеня Вищої атестаційної комісії України», видавництво «Толока», 2001. – 64 с. – ISBN 966-7990-00-01.
33. **Документація.** Звіти у сфері науки і техніки: Структура і правила оформлення: ДСТУ 3008–95. – Введ. 23.02.95. – Київ: Держстандарт України, 1995. – 38 с.
34. **Дружинин В.В., Конторов Д.С.** Системотехника. – Москва: Радио и связь, 1985. – 200 с.
35. **Загвязинский В.И.** Методология и методика дидактического исследования. – Москва: Педагогика, 1982. – 160 с.
36. **Згуровский Михаил.** Технологическое предвидение как инструмент принятия стратегических решений / Зеркало недели. – № 39 (363) выд 6.X.2001. – С. 14.

37. **Іванов В.** Контент-аналіз як формалізований метод дослідження документів // Філософська і соціологічна думка. – 1994. – № 3–4. – С. 211 – 224.
38. **Інформація та документація.** Скорочення слів в українській мові у бібліографічному описі. Загальні вимоги та правила: ДСТУ 3582–97. – Введ. 01.07.98. – Київ: Держстандарт України, 1998. – 16 с.
39. **Каменев А.Ф.** Технические системы: закономерности развития. – Ленинград: Машиностроение, 1985. – 216 с.
40. **Кандидатська дисертація:** принципи, методи, техніка, технологія: Навч. посіб. для аспірантів / Скл. С.С. Єрмаков. – Харків: ХХІІІ, 1998. – 96 с.
41. **Кантор К.М.** Красота и польза. – Москва: Искусство, 1967. – 312 с.
42. **Кафаров В.В.** Методы кибернетики в химии и химической технологии: 4-е изд., перераб., доп. – Москва: Химия, 1985. – 448 с.
43. **Кедров Б.Е.** – В кн.: Научное творчество / Под ред. С.Р. Микулинского и М.Г. Ярошевского. – Москва: Наука, 1969. – с. 23 – 34.
44. **Клименюк О.В.** Системний підхід до інтенсифікації технологічних процесів. – Тернопіль: ЛІЛЕЯ, 1998. – 264 с. – ISBN 966-7298-45-0.
45. **Коломієць В.О.** Як виконати курсову роботу? Метод. посібник. – Київ: Вища шк., 2003. – 63 с.: іл. – ISBN 966-642-091-0.
46. **Красовский Г.И.** Планирование эксперимента / Г.И. Красовский, Г.Ф. Филарентов. – Минск: Изд-во Белорус. ун-та, 1982. – 302 с.
47. **Крейденко В.С.** Библиотечные исследования. Научные основы: Учеб. пособие. – Москва: Книга, 1983. – 143 с.
48. **Крушельницька О.В.** Методологія та організація наукових досліджень: Навчальний посібник. – Київ: Кондор, 2003. – 192 с. – ISBN 966-7982-35-1.
49. **Кузин Ф.А.** Кандидатская диссертация: Методика написания, правила оформления и порядок защиты: Практ. пособие для аспирантов и соискателей учен. степени. – Москва: Ось-89, 1997. – 208 с.
50. **Кузин Ф.А.** Магистерская диссертация: Методика написания, правила оформления и порядок защиты: Практ. пособие для студ.-магистрантов. – Москва: Ось-89, 1997. – 304 с.
51. **Кушнарєнко Н.Н.** Документоведение: Учеб. для вузов культуры. – 2-е изд., перераб. и доп. – Киев: О-во «Знання», КОО, 2000. – 460 с.
52. **Лазарев И.А.** Композиционное проектирование сложных агрегативных систем. – Москва: Радио и связь, 1986. – 326 с.
53. **Лекторский В.А.** Теория познания // БСЭ. – Т. 25. – Москва: Сов. энциклопедия, 1976. – С. 436–438.
54. **Лудченко А.А.** и др. Основы научных исследований: Учеб. пособие / А.А. Лудченко, Я.А. Лудченко, Т.А. Примак; Под ред. А.А. Лудченко. – Киев: О-во «Знання», КОО, 2000. – 114 с.
55. **Лук А.Н.** Психология творчества. – Москва: Наука, 1978. – 128 с.
56. **Луцький І.М., Скоморовський В.Б.** Методика підготовки та оформлення рефератів, курсових і дипломних робіт. – Івано-Франківськ: Гостинець, 2008. – 76 с. – ISBN 978-966-8207-93-8.
57. **Макаревич В.Н.** Игровые методы в социологии: теория и алгоритмы. – Москва: МГУ, 1994. – 168 с.
58. **Мальцев П.М.** Основы научных исследований / П.М. Мальцев, Н.А. Емельянова. – Киев: Вища шк., 1982. – 192 с.
59. **Матейко А.** Условия творческого труда. – Москва: Мир, 1970. – 304 с.
60. **Мелешенко Ю.С.** Техника и закономерности ее развития. – Ленинград: Лениздат, 1970. – 246 с.
61. **Методика навчання і наукових досліджень у вищій школі:** навч. посіб. / [Гончаренко С.У., Олейник П.М., Федорченко В.К. та ін.]; за ред. С.У. Гончаренка, П.М. Олейника. – Київ: Вища шк., 2003. – 323 с.
62. **Методические рекомендации** по работе над кандидатской диссертацией по техническим наукам для соискателей ученых степеней и аспирантов всех форм подготовки / Сост.: А.Т. Ашерев, А.И. Губинский. – Харьков: ХЗПИ, 1998. – 64 с.
63. **Методы поиска** новых технических решений / Под ред. А.И. Половинкина. – Йошкар-Ола: Марийск. кн. изд-во, 1976. – 192 с.
64. **Микулинский С.Р., Мирский Э.М.** Науковедение // БСЭ. – Т. 17. – Москва: Сов. энциклопедия, 1974. – С. 331 – 332.
65. **Монтгомери Д.К.** Планирование эксперимента и анализ данных / Д.К. Монтгомери. – Ленинград: Судостроение, 1980. – 384 с.
66. **Мороз І.В.** Структура дипломних, кваліфікаційних робіт та вимоги до їх написання, оформлення і захисту. – Київ, 1997. – 56 с.
67. **Мосалев Б.Г.** Досуг: методология и методика социологических исследований: Учеб. пособие. – Москва: МГУ, 1995. – 96 с.

68. **Мюллер И.** Эвристические методы в инженерных разработках / Пер. с нем. – Москва: Радио и связь, 1984. – 144 с.
69. **Неуймин Я.Г.** Модели в науке и технике: История, теория, практика. – Ленинград: Наука, 1984. – 189 с.
70. **Обработка экспериментальных данных:** учеб. пособие / Б.Д. Агапьев, В.Н. Белов, Ф. П. Кесаманлы и др. – Санкт-Петербург: ГТУ, 2001.
71. **Одрин В.М., Кратавов С.С.** Морфологический анализ систем. – Київ: Наукова думка, 1977. – 183 с.
72. **Організація соціологічних досліджень** в бібліотеках: Метод. поради. – Київ, 1995. – 44 с.
73. **Основы научных исследований:** Учебник / В.И. Крутов, И.М. Глушко, В.В. Попов и др. / Под ред. В.И. Крутова, В.В. Попова. – Москва: Высш. шк., 1989. – 400 с.: ил. – ISBN 5-06-000043-5.
74. **Остапчук Н.В.** Математическое моделирование технологических процессов хранения и переработки зерна. – Москва: Колос, 1987. – 239 с.
75. **Паховов О.Є., Пилипенко О.Ф., Бригадиренко В.В.** Методика виконання випускних, курсових та дипломних робіт: Навч. посіб. – Д.: РВВ ДНУ, 2003. – 32 с.
76. **Переліки та форми документів,** які використовуються при атестації наукових та науково-педагогічних працівників // Бюл. ВАК України. – 2000. – № 2. – 48 с.
77. **Петров Ю.А.** Азбука логичного мышления. – Москва: Изд-во Моск. ун-та, 1991. – 104 с.
78. **Пілюшенко В.Л.** Наукове дослідження: організація, методологія, інформаційне забезпечення / В.Л. Пілюшенко, І.В. Шкрабак, Е.І. Славенко. – Київ: Лібра, 2004. – 344 с.
79. **Повилейко Р.П.** Инженерное творчество. – Москва: Знание, серия «Техника», 4, 1977. – 64 с.
80. **Половинкин А.И.** Законы строения и развития техники / Учеб. пособие. – Волгоград: ВолгПИ, 1985. – 202 с.
81. **Половинкин А.И.** Методы инженерного творчества. Учеб. пособие. – Волгоград: ВолгПИ, 1984. – 364 с.
82. **Половинкин А.И.** Основы инженерного творчества: Учеб. пособ. – Москва: Машиностроение, 1988. – 368 с.: ил. – ISBN 5-217-00016-3.
83. **Положення про спеціалізовані вчені ради:** Наказ ВАК України від 14 лип. 1997 р. № 448 // Бюл. ВАК України. – 1997. – № 3. – С. 17 – 28.
84. **Порядок присудження** наукових ступенів і присвоєння вчених звань: Затв. Постановою Кабінету Міністрів України від 28 черв. 1997 р. № 646 // Бюл. ВАК України. – 1997. – № 3. – С. 3 – 14.
85. **Порядок присудження** наукових ступенів і присвоєння вчених звань. – Київ: Редакція «Бюлетеня Вищої атестаційної комісії України», 2000. – 32 с.
86. **Рогожкин Ю.М.** Подготовка и защита письменных работ: Учебно-практическое пособие. – Москва, 2001. – 43 с.
87. **Романчиков В.І.** Основы научных исследований: навч. посіб. / В.І. Романчиков. – Київ: ІЗМН, 1997. – 244 с.
88. **Сиденко В.М., Грушко И.М.** Основы научных исследований. – Харків: Вища школа, 1979. – 200 с.
89. **Соловійов С.М.** Основы научных исследований: навч. посіб. / С.М. Соловійов. – Київ: Центр навчальної літератури, 2007. – 176 с.
90. **Стан та проблеми** атестації наукових і науково-педагогічних кадрів (вересень – жовтень 1999 року): Порядок присудження наукових ступенів і присвоєння вчених звань. – Київ: ЦІТО, 1999. – 24 с.
91. **Тринг М., Лейтуэйт Э.** Как изобретать? / Пер. с англ. – Москва: Мир, 1980. – 272 с.
92. **Тундыков Ю.Н.** Этика научного творчества. – Москва: Знание, серия «Этика», 8, 1976. – 64 с.
93. **Уемов А.И.** Системный подход и общая теория систем. – Москва: Мысль, 1987. – 227 с.
94. **Узюмов В.Л.** Методические рекомендации по подготовке к печати научной статьи, диссертации и монографии. – Владимир, 1974. – 23 с.
95. **Универсальная десятичная классификация (УДК):** химия, химическая промышленность и смежные отрасли науки и техники. – Москва: НИИТЭХИМ, 1975. – 456 с.
96. **Федотов В.В.** Рациональная оптимизация умственного труда. – Москва: Экономика, 1987. – 109 с.
97. **Химико-технологические системы.** Синтез, оптимизация и управление / Под ред. И.П. Мухленова. – Ленинград: Химия, 1986. – 424 с.
98. **Чкалова О.Н.** Основы научных исследований. – Київ: Вища школа, 1978. – 120 с.
99. **Чумак В.Л.** Основы научных исследований: підруч. / В.Л. Чумак, С.В. Иванов, М.Р. Максимюк. – Київ: Вид-во Нац. авіац. ун-ту «НАУ-друк», 2009. – 304 с. – ISBN 978-966-598-462-7.
100. **Чус А.В., Данченко В.Н.** Основы технического творчества. – Киев; Донецк: Вища школа. Головное изд-во, 1983. – 184 с.
101. **Шейко В.М., Кушнарченко Н.М.** Організація та методика науково-дослідницької діяльності: Підручник. – 3-тє вид., стер. – Київ: Знання-Прес, 2003. – 295 с. – ISBN 966-7767-88-4.
102. **Ядов В.А.** Социологическое исследование. Методология. Программа. Методы. – Москва: Наука, 1992. – 239 с.

103. **Ядов В.А.** Стратегия социологического исследования. Описание, объяснение, понимание социальной реальности: Учебник для студ. вузов. – Москва: Добросвет, 1998. – 596 с.
104. **Як підготувати і захистити** дисертацію на здобуття наукового ступеня. Методичні поради / Автор-упорядник Л.А. Пономаренко, доктор технічних наук, професор. – Київ: Редакція «Бюлетеня Вищої атестаційної комісії України», Видавництво «Толока», 2001. – 80 с. – Бібліогр. с. 80. – ISBN 966-7396-08-8.
105. **Янч Э.** Прогнозирование научно-технического прогресса. – Москва: Прогресс, 1974. – 588 с.

Укладачі:

Сіренко Г.О. – доктор технічних наук, професор, завідувач катедри неорганічної та фізичної хемії.

Солтис Л.М. – аспірант катедри неорганічної та фізичної хемії.

Шийчук О.В. – доктор хімічних наук, професор катедри неорганічної та фізичної хемії.

Рецензент

Мідак Л.Я. – кандидат хімічних наук, доцент катедри неорганічної та фізичної хемії Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника.

Г.О. Сіренко, О.В. Кузишин, Т.Р. Татарчук

Навчальна програма поглибленого вивчення спеціального курсу «Біонеорганічна хемія»

Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника, вул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, 76025, Україна

Сіренко Г.О., Кузишин О.В., Татарчук Т.Р. Навчальна програма поглибленого вивчення спеціального курсу «Біонеорганічна хемія». – Методична розробка. – Івано-Франківськ: Прикарп. нац. ун-т ім. В.Стефаника, 2010. – 8 с.

Репрезентовано навчальну програму поглибленого вивчення спеціального курсу «Біонеорганічна хемія». Програма містить розділи: координаційна хемія; взаємодія йонів металів з амінокислотами і пептидами та хелатними агентами і білками; роль металопротейнів у накопиченні і транспорті первнів; реакції лігандів, що зумовлені координацією з металом, і металоферменти; оксидаційно-відновні процеси; порфіринові сполуки та їх ліганди; взаємодія металів з іншими простетичними групами; фізико-хемічні методи дослідження тощо. Затверджено на засіданні катедри неорганічної та фізичної хемії 29 грудня 2010 року (протокол № 5).

Навчальна програма призначена для підготовки студентів за спеціальністю «Хемія» в університетах класичного типу. Літ. джерел 21.

Ключові слова: стереохемія, амінокислоти, пептиди, сидерохроми, феритин, трансферини, церулоплазмін, гемеритрин, гемоціанін, карбоксипептидаза, карбоангідрази, кінази, оксидази, гемоглобін, міоглобін, цитохроми, пероксидази, хлорофіл.

Програма постуила до редакції 31.01.2011; прийнята до друку 25.02.2011.

I. Координаційна хемія

Розділ 1. Структура і стереохемія координаційних сполук.

Координаційне число і стереохемія. Координаційне число 2. Координаційне число 3. Координаційне число 4. Тетраedr. Плоский квадрат. Координаційне число 5. Координаційне число 6. Координаційне число 7. Координаційне число 8. Координаційне число 9. Координаційні числа більше 9. Координаційні числа і стереохемія комплексів звичайних перехідних первнів. Титан. Ванадій. Хром. Манган. Ферум. Кобальт. Нікол. Купрум. Цинк. Молібден і Вольфрам. Чинники, які впливають на координаційне число і стереохемію. Ефекти йонів металів. Йони лужних і лужноземельних металів. Йони перехідних металів. Властивості ліганда. Донорні атоми. Розмір ліганда. Стереохемія ліганда. Хелатні кільця. Стереоізомерія. Конфігураційні ізомери. Діастереомери. Оптичні ізомери. Конформаційна ізомерія. Конформаційна ізомерія в хелатах.

Розділ 2. Стійкість координаційних сполук.

Чинники, які впливають на стійкість комплексів йонів металів. Природа йона металу. Заряд і розмір йона металу. Жорстка і м'яка природа йонів металів і донорних атомів лігандів.

Послідовність Ірвінга-Уільямса стійкості комплексів йонів металів першого перехідного ряду. Природа ліганда. Основність ліганда. Хелатний ефект. Макроциклічний ефект. Змішані (або потрійні) комплекси. Оптично активні ліганди і стереоселективність. Деякі біохемічні ліганди. Амінокислоти. Пептиди. Нуклеотиди і нуклеїнові кислоти. Порфірини.

Розділ 3. Електронна будова комплексів феруму.

Теорія поля лігандів для октаедричних комплексів. Комплекси Fe^{2+} . Комплекси Fe^{3+} . Спектри переносу заряду. Димерні комплекси Fe^{3+} . Оксомостикові димери. Дигідроксомостикові димери. Електронна будова модельних хелатів Феруму і споріднених сполук, які є показними для біології. Димери ферумпорфірину. Гідроксиди ферум(III)гемопротейнів. Гемеритрин та проблема зв'язування кисню.

II. Взаємодія йонів металів з амінокислотами і пептидами та хелатними агентами і білками

Розділ 4. Комплекси металів з амінокислотами і пептидами.

Функціональні групи амінокислот і пептидів як металзв'язуючі центри. Кінцеві аміногрупи.

Кінцеві карбоксильні групи та карбоксильні групи бічних ланцюгів. Пептидні групи. Атоми Оксигену пептидних груп. Пептидні атоми Нітрогену. Імідазольні атоми Нітрогену. Взаємодії метал-імідазолів без утворення хелатів. Хелатоутворення з гістидином. Гідроксильні атоми Оксигену бічних ланцюгів. Сульфгідрильні атоми Сульфуру. Тіоестерні атоми Сульфуру. Мостикові (дисульфідні) атоми Сульфуру. Інформація, яку отримують під час дослідження «модельних сполук».

Розділ 5. Транспорт сполук феруму мікробами (сидерохром).

Термінологія. Класифікація. Біосинтез. Біологічна дія. Структура сидерохром. Розповсюдження. Властивості. Методи дослідження. Феноляти. Ентеробактин. 2-N-6-N-Ди(2,3-діоксибензоїл)-L-лізин(II). 2,3-Діоксибензоїлгліцин (ітоєва кислота). Гідроксамати. Родина феріхрому. Родина родоторулієвої кислоти. Аеробактин. Родина мікобактину. Родина фузариніну. Родина феріоксаміну. Інші сполуки.

Розділ 6. Йонофори – хелатні агенти для лужних металів.

Основні структурні особливості йонофорів. Специфічні групи йонофорів. Макротетралічні актини. Еніатин. Валіноміцин. Граміцидин. Поліциклічні естери. Катйонна селективність. Карбоксилатні йонофори. Динаміка комплексоутворення з йонофорами. Транспортні рівноваги, які каталізуються йонофорами. Застосування йонофорів.

Розділ 7. Комплекси металів з білками.

Комплекси металів з білками і методи їх дослідження. рН та інші чинники, які впливають на спорідненість йона металу до ліганду. Йони Цинку і сироватковий альбумін. Взаємодія Цинку з інсуліном. Комплекси йону Купруму з окситоцином і вазопресином. Взаємодія метміоглобіну кашалота з йонами Купруму і Цинку. Комплекси йонів Купруму з сироватковим альбуміном. Взаємодія йонів металів з рибонуклеазою.

III. Роля металопротейнів у накопиченні і транспорті первнів

Розділ 8. Феритин.

Феритин як сполука, яка накопичує Ферум. Отримання і характеристика феритину. Видалення Феруму з феритину: отримання і властивості білка апоферитина, який не містить Феруму. Четвертинна структура апоферитину. Морфологія та атомна структура феритинових ядер. Електронна мікроскопія. Розсіяння Х-променів під малими кутами. Дослідження дифракції Х-променів з великими кутами розсіяння і

дифракції електронів на Ферумвмісних ядрах феритину та їх аналогах. Магнітна сприйнятливості і спектри Мессбауера феритину і гідролізатів Fe(III). Атомна структура ядер феритину. Зв'язок білкової оболонки з ядром, яке містить гідрат Ферум оксиду. Вплив ферумвмісного компоненту на властивості і структуру білка. Біосинтез феритину і його синтез *in vitro*. Механізм утворення феритину з апоферитину. Мобілізація феруму з феритину.

Розділ 9. Трансферини (сидерофіліни).

Історія і номенклатура. Виділення і очищення. Сироватковий трансферин. Кональбумін. Лактоферин. Хемічний склад. Амінокислотний склад. Пептидні карти. Вуглеводний склад і структура. Імунохемія. Основні фізичні властивості. Молекулярна маса. Оптичні властивості. Гідродинамічні властивості. Субодична структура. Металзв'язуючі центри. Значення констант зв'язування. Типи і стани йонів металів, специфічно зв'язаних з трансферином. Роля бікарбонату. Кінетика зв'язування Феруму. Спектроскопічні дослідження. Оптичні дослідження. Дослідження дисперсії оптичного обертання і кругового дихроїзму. Спектроскопія магнітного резонансу. Вивчення хемічної модифікації. Металзв'язуючі центри сидерофілінів. Біологічні функції сидерофілінів. Фізіологічна потреба. Взаємодія трансфери-ретiculoцит. Трансферин як буфер для йонів Феруму. Біологічна функція кональбуміну і лактоферину. Генетична **різномірність** трансферинів.

Розділ 10. Церулоплазмін.

Фізичні і хемічні властивості церулоплазмину. Стан Купруму в церулоплазміні. Число атомів Купруму в молекулі церулоплазмину. Властивості церулоплазмину, зумовлені наявністю Купруму. Ступінь окиснення Купруму в церулоплазміні. Обмін Купруму церулоплазмину на Купрум з розчинів його солей. Апоцерулоплазмін. Оксидазні властивості церулоплазмину. Неоднорідність і генетичний поліморфізм церулоплазмину. Характеристика церулоплазмину як глікопротеїду. Біосинтез церулоплазмину.

Розділ 11. Гемеритрин.

Розповсюдження білка серед живих організмів і його виділення. Хемічні форми гемеритрину. Рівновага взаємодії з киснем. Процеси окиснення і реакції з малими молекулами. Утворення субодичиць. Координація Феруму в білку. Магнітні і спектральні властивості активного центру. Модельні сполуки. Гемеритрин. Спектри поглинання і кругового дихроїзму (КД). Магнітна сприйнятливості. Спектри Мессбауера. Електронний парамагнітний резонанс. Будова активного центру. Метгемеритрин. Оксигемеритрин. Деоксогемеритрин. Будова і функції гемеритрину.

Розділ 12. Гемоціанін.

Розповсюдження в тваринному світі. Молекулярна маса і четвертинна структура. Спектри поглинання. Зв'язування кисню. Зв'язування інших лігандів. Старіння і регенерація. Апогемоціанін і реставрація гемоціаніну. Центри зв'язування Купруму.

IV. Реакції лігандів, що зумовлені координацією з металом, і металоферменти

Розділ 13. Активація малих молекул під час координації з металами.

Основні ефекти координації. Каталіз нуклеофільної атаки. Деякі важливі гідролітичні процеси. Естери амінокислот. Пептидні зв'язки. Фосфатні зв'язки. Окисно-відновні властивості лігандів. Маскування реакційної здатності лігандів у комплексах. Активація малих молекул за допомогою координації.

Розділ 14. Металоферменти.

Роль йонів металів у механізмі каталітичної дії ферментів. Комплекси з містковими лігандами. Комплекси з містковими металами. Комплекси з ферментом в якості містка. Експериментальні підходи до вивчення металоферментів. Електронний парамагнітний резонанс (ЕПР). Парамагнітні ефекти на швидкості ядерної магнітної релаксації ядер лігандів. Загальні положення. Явище посилення та його застосування. Заміна металу на інший метал. Дегідрогенази. Вміст металу і деякі загальні підходи під час виявлення та кількісної оцінки йонів металу, зв'язаних з білком. Каталітична роль зв'язаного металу. Піридиннуклеотидзалежні окисні декарбоксилази. Ферменти метаболізму CO₂. Біотинвмісні ферменти. Ферменти карбоксилювання фосфоенолпірувату. Рибулозо-1,5-дифосфаткарбоксилаза. Декарбоксилази. Тіамінпірофосфатзалежні ферменти. Ізомерази. Пентозізомерази. Гексозо- і пентозофосфатізомерази. Інші ізомерази. Мутази і трансферази. Фосфоглюкомутаза і інші мутази. Трансферази. Альдолази. Гідролази і амонійліази. Гідролази. Енолаза. Аконітаза. Інші гідролази. Амонійліази. Гідролази. Гідролази, які містять Ca²⁺. Аргіназа. Синтетази. Синтетази, що каталізують відщеплення пірофосфату. Ацетилкофермент А-синтетаза. Аміноацил-тРНК-синтетази. Синтетази, що каталізують відщеплення ортофосфату. Формілтетрагідрофолатсинтетаза. Біотинкарбоксилази. Глутамінсинтетаза.

Розділ 15. Карбоксипептидаза А та інші пептидази.

Карбоксипептидаза А бика: виділення,

властивості і специфічність. Структура карбоксипептидази А та її комплексу з гліцилтирозином. Загальний опис конформації білка. Активний центр. Конформація білка. Цинк. Комплекс КПА з гліцилтирозином. Додаткові структурні дослідження. Моделювання. Комплекси з інгібіторами. Апофермент і метали, що відрізняються від Цинку. Ферментативна активність карбоксипептидази А. Кінетика (огляд). Кінетико-структурні кореляції. Приєднання субстратів і інгібіторів. Залежність активності від рН. Хемічне вивчення ролі різних залишків в активному центрі. Модифікація залишків в центрі зв'язування субстратів. Хемічна природа лігандів, зв'язаних з металом, і дисульфідний зв'язок. Механізм дії. Аналіза кристалічної структури. Деякі альтернативні механізми. Специфічність та зміна конформації. Проміжні сполуки і стадія, яка лімітує швидкість. Інші пептидази. Карбоксипептидаза В. Інші карбоксипептидази і прокарбоксипептидази. Лейцинамінопептидаза. Деякі інші металвмісні протеїнази.

Розділ 16. Карбоангідраза.

Ізоферменти і видові варіанти – фізико-хемічні властивості. Амінокислотний склад. Карбоангідрази рослин. Інші карбоангідрази. Послідовність амінокислот. Кислотно-основні властивості. Спектри поглинання і оптична активність. Оптичне обертання. Металокарбоангідрази: апоферменти, зв'язування металу, спектри поглинання і зв'язування інгібіторів. Апофермент. Ферментативна активність і стійкість комплексів метал-білок. Спектри поглинання і оптична активність. Зв'язування інгібіторів. Комплекси карбоангідрази з сульфамідами. Утворення комплексів, константи дисоціації. Спектри поглинання і круговий дихроїзм. Взаємодія з сульфамідами, які містять хромофори. Оптичні спектри. Флуоресценція. Фосфоресценція. Ядерний магнітний резонанс (ЯМР) і електронний парамагнітний резонанс (ЕПР). Карбоангідраза з спіновими мітками. Магнітна сприйнятливості. Х-структурна аналіза карбоангідрази С людини. Механізм дії.

Розділ 17. Фосфатний перенос і його активація йонами металів; лужна фосфатаза.

Фосфати і біоенергетика. Потенціали переносу фосфорильної групи. Фосфорилування і фосфороліз. Механізми переносу фосфату. Розщеплювання зв'язків Р-О і Х-О. Гідроліз. Фосфатази і фосфотрансферази. Потреба йонів металів. Лужна фосфатаза. Приєднання металів. Фосфорилфермент. Приєднання фосфату. Моделі активного центру. Роль йонів металів. Потрійні комплекси ферментів з металами і субстратами. Нейтралізація заряду. Поляризація. Активація води. Стереохемічні моделі.

Розділ 18. Кінази.

Загальні властивості кіназ. Природа кіназних реакцій. Рівновага метал–субстрат. Швидкості утворення МАДФ⁻ і МАТФ²⁻. Структура комплексів метал–нуклеотид: у розчині; на ферменті. Кінетичні дослідження кіназ. Методи дослідження фермент–субстратних комплексів у рівновазі. Застосування методів магнітного резонансу. Електронний парамагнітний резонанс (ЕПР). Ядерний магнітний резонанс (ЯМР). Окремі ферменти. Креатинкіназа. Аргінінкіназа. Піруваткіназа. Фосфоенолпіруваткарбоксихіназа (фосфопіруваткарбоксилаза). Аденілаткіназа. Гексокіназа. 3-Фосфогліцераткіназа. Фосфофруктокіназа. Нуклеозиддифосфаткіназа.

V. Оксидаційно-відновні процеси

Розділ 19. Оксидаційно-відновні реакції координаційних сполук.

Теоретичні підходи. Поверхня потенційної енергії. Опис за допомогою методу резонансу. Опис за допомогою методу збурень. Тунельний ефект. Енергія взаємодії. Елементарні стадії. Утворення попереднього комплексу. Перебудова внутрішньої сфери. Перебудова розчинника. Теорія та експериментальні результати. Реакції обміну електроном. Перехресні реакції перенесення електрона. Одноелектронний і двоелектронний переноси. Мостикові групи. Гідроксил та інші неорганічні аніони. Органічні мостикові групи. Окисно-відновні реакції, які лімітуються конформаційними змінами або процесами заміщення. Окисне приєднання.

Розділ 20. Каталіз йонами металів реакцій молекулярного кисню.

Енергетика відновлення кисню. Реакції проникнення. Повне проникнення з розривом зв'язку O–O. Ферментативні системи. Модельні системи. Реакції неповного проникнення. Гідроген пероксид як окисник. Реакції гідроксилування. Гідроксилування за допомогою реактиву Фентона. Модельні пероксидазні системи. Ферменти пероксидазної дії. Гідроксилування під час безпосереднього відновлення молекулярного кисню. Монооксигенази або ферменти із змішаною оксидазною функцією. Природа відновника у ферментативних системах із змішаною оксидазною функцією. Механізм стадії проникнення кисню. Радикальні реакції неповного проникнення кисню. Проникнення без розриву зв'язку O–O. Реакції без проникнення, під час яких кисень відновлюється до гідроген пероксиду. Синтетичні і природні переносники кисню. Отримання і властивості синтетичних переносників кисню. Геометрична будова деяких переносників кисню. Реакції переносників кисню. Модельні системи. Окиснення аскорбінової кислоти, яке каталізується йонами металів та

йонами хелатованих металів. Окиснення катехінів. Системи, що моделюють амінооксидази. Ферментативні системи. Реакції повного відновлення O₂ до H₂O без проникнення кисню в субстрат. Вільнорадикальні реакції без проникнення кисню в субстрат. Диспропорціонування гідроген пероксиду. Моделі каталази. Комплекси Cu(II) з поліамінами. Комплекси Mn(II) і Fe(III) з триетилентетраміном. Ферменти каталазної дії.

Розділ 21. Купрумвмісні оксидази.

Форми Купруму в купрумвмісних оксидазах. «Синій» йон. Спектральні характеристики. Моделі оточення «синього» йона Cu²⁺. «Не синій» йон Cu²⁺. Спектральні характеристики. Роль «не синій» йонів Cu²⁺ в каталітичній активності оксидаз. «ЕПР-недетектований» Купрум. Каталітична активність купрумвмісних оксидаз. Кінетика окисно-відновних реакцій, які каталізуються лаказою. Функції різних типів атомів Купруму в оксидазних реакціях.

Розділ 22. Ферредоксини та інші ферум-сульфурвмісні білки.

Номенклатура. Білки типу 1-Fe-S і 2-Fe-S. Білки типу 4-Fe-S. Білки типу 8-Fe-S.

Розділ 23. Біонеорганічна хемія фіксації молекулярного азоту.

Хемія диїтрогену. Біологічна фіксація молекулярного азоту. Хемічні і фізичні властивості N₂-ази. Нітрогеназа. Мо-Fe-білок. Моделі. Нітрогеназна реакція. Джерела і переносники електронів. Енергія. Реакції відновлення, що каталізується нітрогеназою. Реакції молекулярного водню. Інгібітори. Механізми біологічної фіксації N₂. Нітридний механізм. Діазеновий і (або) гідразіновий механізми. Допоміжні функції металів в біологічній фіксації N₂. Абіологічна фіксація молекулярного азоту. Процес Габера-Боша. Гомогенний каталіз. Комплекси N₂ з перехідними металами. Комплекси, стабілізовані амоніаком та амінами. Комплекси, стабілізовані фосфінами. Зв'язок метал-N₂. Реакції некаталітичної фіксації N₂.

VI. Порфіринові сполуки та їх ліганди

Розділ 24. Ферумпорфірини-геми і геміни.

Структура порфіринів з природних гемів. Похідні природних гемів. Похідні гема *a*. Похідні гема *b* і гема *s*. Похідні гема *c*. Синтетичні порфірини. Вплив структури порфіринів на їх властивості. Геміни з одним аксіальним лігандом. Геміни з двома транс-аксіальними лігандами. μ -Оксобісгеміни. Ферум(III) порфірини.

Розділ 25. Гемоглобін і міоглобін.

Координаційна хемія гемоглобіну і міоглобіну. Геометрія комплексів. Спіновий стан. Необхідність наявності ферум(II). Роль порфірину. Взаємодії, які включають порфірин та інші частини комплексу. Вплив виведення феруму з площини порфіринового кільця. Значення площинної будови порфірину. Роль ліганда в п'ятому координаційному положенні. Зв'язок Оксиген-Ферум. Орієнтація Оксигену відносно гема. Перенесення електронів від Феруму до Оксигену. Оборотно оксигенування. Роль білка в попередженні автоокиснення гема. Зв'язування лігандів з міоглобіном. Роль амінокислотних залишків білка в оточенні гема. Вплив конформацій білкової частини гемоглобіну і міоглобіну. Конформаційні зміни, індуковані лігандами. Аlostеричний зв'язок між активним центром в шостому координаційному положенні та іншими центрами. Зв'язування лігандів з гемоглобіном. Конформаційні зміни, які викликаються взаємодією лігандів з гемоглобіном. Х-структурні дослідження. Спектральні методи. Функціональне значення конформаційних змін. Дистальна сторона гема. Проксимальна сторона гема. Рівноваги і кінетика зв'язування лігандів з гемоглобіном. Дослідження рівноваг. Кінетичні дослідження. Нееквівалентність α - і β -субодиноць. Дисоціація гемоглобіну. Чинники, які впливають на рівновагу і кінетику взаємодії з лігандами. Взаємодія між субодиноцями (міжгемова взаємодія). Вплив гема. Вплив білка. Ускладнення, викликані контактами субодиноць. Джерела енергії взаємодії.

Розділ 26. Цитохроми *b* і *c*.

Цитохроми *c*. Цитохроми *c* ссавців. Первинна структура. Лігандні групи. Пропіонатні зв'язки. Міжгір'я для гема, яка утворюється поліпептидним ланцюгом. Повна структура цитохрому *c*. Взаємодія білка з простетичною групою. Перенос електронів. Інші цитохроми *c* евкаріотів. Цитохроми *c* прокаріотів. Цитохром *c*₂. Цитохром *c*₃. Цитохром *c'* і *cc'*. Цитохроми *b*-типу. Цитохром *b*. Цитохроми *b*₅. Цитохром *b*-555. Цитохром *b*-562. Цитохром *b*₂. Цитохроми *P*-450.

Розділ 27. Цитохромоксидаза.

Очищені препарати цитохромоксидази. Методи виділення. Визначення молекулярної маси ферменту. Склад цитохромоксидази. Спектральні властивості. Спектри поглинання. Круговий дихроїзм і дисперсія оптичного обертання. Простетичні групи. Гем *c*. Властивості Феруму. Властивості Купруму. Дослідження спектрів ЕПР Купруму. Оксидаційно-відновні потенціали. Реакції цитохромоксидази. Реакції з цитохромом *c*. Реакція з киснем. Реакції Купруму. Реакції з інгібіторами.

Розділ 28. Пероксидази і каталази.

Пероксидаза. Розповсюдження в природі. Ізоферменти. Номенклатура. Властивості пероксидази хрому (ПОХ). Сполуки пероксидази хрому (ПОХ) з гідроген пероксидом. Пероксидазне окиснення амінів. Анілін. Неорганічні каталізатори та анілін. *n*-Толуїдин. Неорганічні каталізатори і *n*-толуїдин. Мезидин (2,4,6-триметиланілін). Каталізатори і мезидин. 4-Метокси-2,6-диметиланілін. Диметиланілін. *n*-Анізидин. *n*-Хлоранілін. *n*-Флуоранілін: ферментативний розрив зв'язку С–F. Інші *n*-галогенаніліни. Реакції переалкілування. Бензидинова проба крові і пов'язані з нею дослідження. Пероксидазне окиснення сумішей. Окиснення фенолів. Ферментативне окиснення –CH₃ до –CHO. 2,3,5,6-Тетраметилфенол. Гваякол. Гідроксильні радикали і система пероксидаза – гідроген пероксид. Механізм дії пероксидази. Окиснення системою пероксидази інших речовин. Манган. Хелатовані йони Феруму. Каталази. Розповсюдження в природі. Номенклатура. Механізм дії каталази. Деякі неорганічні моделі каталази. Сумісна дія каталази і пероксидази.

Розділ 29. Хлорофіл.

Загальні відомості. Властивості хлорофілів. Координаційні властивості Магнію в хлорофілі. Електронодонорні та електроноакцепторні властивості хлорофілу. Спектроскопія хлорофілів. Хлорофіл-хлорофільна (внутрішня) взаємодія. ІЧ-спектри в ділянці поглинання карбонільної групи (1800-1600 см⁻¹). Спектри ядерного магнітного резонансу (ЯМР). Хлорофіл-хлорофільні олігомери. Хлорофіл-лігандна (зовнішня) взаємодія. Дослідження взаємодії хлорофіл-ліганд методами ІЧ-спектроскопії. Взаємодія хлорофіл-ліганд за даними спектроскопії ЯМР. Взаємодія хлорофілу з біфункціональними лігандами. Взаємодія хлорофілу з водою. Взаємодія хлорофілу з феофітином. Рівноважні перетворення хлорофілвмісних частинок. Форми хлорофілу, які поглинають у довгохвильовій частині спектру. Розгортка електронних спектрів. Електронні спектри димерів хлорофілу *a*. Електронні спектри олігомерів хлорофілу *a*. Електронні спектри аддуктів хлорофілу з біфункціональними лігандами. Електронні спектри Triptonema aequalis. Фотоактивність частинок, які містять хлорофіл. Сигнали ЕПР мономерних комплексів хлорофілу. Сигнали ЕПР димерів та олігомерів хлорофілу. Сигнали ЕПР гідратованих олігомерів (Chl-H₂O)_n. Спектри ЕПР фотосинтезуючих організмів. Ширина ліній в спектрах ЕПР хлорофільних частинок. Походження сигналу I. Модель фотосинтезуючої одиниці.

Розділ 30. Коринноїди.

Номенклатура. Основні хемічні властивості. Порівняльна хемія кобальт(III)коринноїдів.

Структура кориноїдів. Деякі властивості, які визначаються атомом Кобальту та аксіальними лігандами. *cis*- і *trans*-Ефекти. Електронні спектри поглинання. Кобальт(II) кориноїди. Кобальт(I) кориноїди. Реакції кобальткориноїдів. Реакції з сульфурвмісними лігандами. Реакції з карбон оксидом. Реакції кобальторганічних комплексів. Фотоліз. Термоліз. Відновне розщеплення. Реакції нуклеофільного заміщення карбонвмісних лігандів. Реакції з електрофілами. Кислотне розщеплення. Реакції з йодом. Реакції з йонами металів. Ферментативні реакції, які залежать від кориноїдів. Біосинтез коферментів, що містять залишок 5'-дезоксаденозину. Метилмалоніл-КоА-мутаза. Глутаматмутаза і α -метилглутаратмутаза. Дегідратаза діолів. Дезаміназа етаноламіну. L- β -Лізинмутаза. Рибонуклеотидредуктаза. Метіонінсинтетаза (5-N-метилтетрагідрофолатгомоцистеїнкобаламін-трансфераза). Метіонін-синтетаза і метилтрансфераза. Ацетатсинтетаза. Механізм біохемічних реакцій, що проходять за участю коферменту B₁₂.

VII. Взаємодія металів з іншими простетичними групами

Розділ 31. Комплекси вітаміну B₆.

Тип і структура комплексів. Механізм утворення комплексів. Реакції в модельних системах. Реакції, що є результатом лабілізації α -гідрогену. Трансамінування. Рацемізація. β -Елюмінування. Синтез триптофану. Обмін β -протона. γ -Елюмінування. Синтез α -аміно- β -оксикислот. Реакції, що є результатом лабілізації карбоксильних груп. Реакції, що проходять внаслідок лабілізації групи R. Окисне дезамінування.

Розділ 32. Структура і реакційна здатність металофлавінових комплексів.

Хелати з переносом заряду. Хелати металів з флавохінонами. Хелати металів з флавосеміхінонами. Біохемічні функції флавінів.

VIII. Взаємодія йонів металів з нуклеїновими кислотами та їх мономерами

Розділ 33. Комплекси нуклеозидів і нуклеотидів.

Потенційні центри зв'язування металу. Стійкість комплексів металів з основами, нуклеозидами і нуклеотидами. Структура комплексів металів з нуклеозидами і нуклеотидами. Комплекси основ. Комплекси аденіннуклеозиду і аденіннуклеотиду. Комплекси інших нуклеозидів і нуклеотидів з металами.

Розділ 34. Комплекси полінуклеотидів і нуклеїнових кислот.

Йони металів і реплікація ДНК. Йони металів і транскрипція. Йони металів і трансляція. Стійкість комплексів металів з полінуклеотидами. Центри приєднання металів до полінуклеотидів. Вплив йонів металів на ДНК. Стабілізація. Розкручування і скручування. Взаємодія Hg(II) і Ag(I) з ДНК. Вплив йонів металів на РНК. Стабілізація. Стабілізація і дестабілізація різних конформацій йонами металів. Дестабілізація впорядкованої структури полірибонуклеотидів йонами металів. Деполімеризація РНК і полірибонуклеотидів йонами металів. Вплив йонів металів на ферментативне руйнування РНК і ДНК. Йони металів і нуклеопротейни.

IX. Фізико-хемічні методи дослідження

Розділ 35. X-променеве структурне дослідження металнуклеотидних і металнуклеозидних комплексів.

Металокомплекси нуклеозидів. Комплекси пуринових нуклеозидів. Комплекси піримідинових нуклеозидів. Металокомплекси нуклеотидів. Комплекси пуринових нуклеотидів. Комплекси піримідинових нуклеотидів. Динуклеотиди і транспортна РНК. Солі динуклеотидів. Металокомплекси транспортної РНК.

Розділ 36. Взаємодія між йонами металів та нуклеїновими основами, нуклеозидами і нуклеотидами в розчинах.

Місця протонування нуклеїнових основ. Фактори, що впливають на місця зв'язування йонів металів. Основність. рН. Утворення гідросокомплексів. Природа донорного атома та йона металу. Непряме хелатування. Кінетичні фактори. Водневий зв'язок. Первинні аміногрупи. Зв'язування йона металу з нуклеїновими основами. Зв'язування уридину та тимідину; залежність від величини рН. Зв'язування гуанозину та інозиту. Зв'язування за кільцевими атомами Карбону. ЯМР-релаксаційні методи для визначення місць зв'язування. Зв'язування йона металу рибозою. *анти*-Конформація глікозидного зв'язку. Зв'язування йона металу нуклеотидами. Порівняння стійкості. Дефосфорилування, промотоване йонами металу. Кристалічні структури. Дослідження швидкості релаксації. Природа взаємодії нуклеотид – йон металу.

Розділ 37. Амбівалентні властивості нуклеотидів, які модифіковані за основами.

Нуклеотиди ряду аденін-N(1)-оксиду. Комплекси аденозин-5'-монофосфат-N(1)-оксиду. Комплекси аденозин-5'-дифосфат-N(1)-оксиду.

Нуклеотиди ряду інозин-N(1)-оксиду. Потенціальні амбівалентні властивості нуклеотидів і утворення змішаних комплексів. Інші нуклеотиди, модифіковані за основами з можливими амбівалентними властивостями.

Розділ 38. Електронна мікроскопія нуклеотидів і полінуклеотидів, які мічені важкими металами.

Електронна мікроскопія. Розрішення і контрастність. Прилади. Руйнування зразка під дією опромінення. Хемія процесу. Потенційні мітки. Прямі реакції. Селективна модифікація основ. Введення модифікованих нуклеотидів у біополімери. Визначення послідовності основ за

допомогою електронної мікроскопії.

Розділ 39. Природні макромолекули в комплексоутворенні.

Комплексоутворення з макромолекулами нуклеїнових кислот і поліпептидів. Можливі місця зв'язування і кооперативність. Структура координаційних центрів, рН-залежність і конформаційна мінливість. Модельні сполуки, низькомолекулярні і макромолекулярні. Оборотноість і її моделювання. Специфіка взаємодії макромолекула-метал. Різні підходи до процесу комплексоутворення з макромолекулами. Вплив полімерної природи лігандів.

Рекомендована література

1. **Йоны металлов** в биологических системах / Под редакцией Хельмута Зигеля / Р. Геддерт, Р. Бау, Р. Мартин и др. / Пер. с англ. С.Л. Давыдовой. – Москва: Мир, 1982. – 168 с.
2. **Неорганическая биохимия** / Ред. Г. Эйхгорн / Пер. с англ. под ред. М.Е. Вольпина, К.Б. Яцимирского. – Москва: Мир, 1978. – 712 с. (I том); 736 с. (II том).

Використані джерела інформації

1. **Ахметов Н.С.** Общая и неорганическая химия. – Москва: Высш. шк., 2002. – 612с.
2. **Басов В.П., Родіонов В.М.** Хімія: Навч. посіб. 5-е вид. – Київ: Каравела, 2005. – 320 с.: іл. (13 рис.). – Табл. 7. – Бібліогр.: с. 318 (12 назв).
3. **Глінка Н.Л.** Загальна хімія / За ред. В.А.Рабіновича. – 5-е вид. – Київ: Вища шк., 1982. – 608 с.
4. **Делимарский Ю.К.** Неорганическая химия. – Киев: Высш. шк, 1973. – 196 с.
5. **Загальна та неорганічна хімія** у двох частинах: Підручник. Частина II [для студ. вищ. навч. закл.] / О.М. Степаненко, Л.Г. Рейтер, В.М. Ледовських, С.В. Иванов; [Мін-во освіти і науки України; гриф: лист № 212 від 03.06.1999]. – Київ: Пед. преса, 2000. – 784с.: іл., 125 рис., 63 табл. – Бібліогр.: с. 771 (28 назв). – Імен. покажч.: с.772–773. – Предметн. покажч.: с.774–783. – ISBN 955-7320-13-8.
6. **Йоны металлов** в биологических системах / Под редакцией Хельмута Зигеля / Р. Геддерт, Р. Бау, Р. Мартин и др. / Пер. с англ. С.Л. Давыдовой. – Москва: Мир, 1982. – 168 с.
7. **Карапетьянци М.Х., Дракин С.Н.** Общая и неорганическая химия. – Москва, 1981.
8. **Кириченко В.І.** Загальна хімія: Навчальний посібник. [для студ. інженер.-техн. спец. вищ. навч. закл.] / Віктор Іванович Кириченко; [Мін-во освіти і науки України; гриф: лист №14/18.2–1285 від 03.06.2005]. – Київ: Вища шк., 2005. –639с.: іл., 83 рис., 80 табл. – Інформаційне середовище: на поч. розд. – Контрол. запитання: після розд. – Структурно-логічні схеми: після розд. – Бібліогр.: с. 635 (22 назви). – ISBN 966-642-182-8.
9. **Левітін Є.Я.** Загальна та неорганічна хімія. Підручник. [для студ., аспір., виклад. і практ. працівн.] / Є.Я. Левітін, А.М. Бризицька, Р.Г. Ключова; [ЦМК Мін-во охорони здоров'я України]. – Вінниця: НОВА КНИГА, 2003.– Вінниця: НОВА КНИГА, 2003. – 468 с.: іл., 55 рис., 39 табл. – Предметн. покажч.: с.460–463. – ISBN 5-7766-0784-1.
10. **Нагорний П.Г., Петренко О.В.** Хімія. Посібник для студентів нехімічних спеціальностей (II видання). – Київ: Фітосоціоцентр, 2006. – 196с.
11. **Неорганическая биохимия** / Ред. Г. Эйхгорн / Пер. с англ. под ред. М.Е. Вольпина, К.Б. Яцимирского. – Москва: Мир, 1978. – 712 с. (I том); 736 с. (II том).
12. **Павлов Н.Н.** Неорганическая химия. – Москва: Высш. шк., 1986.
13. **Рипан Р., Четяну И.** Неорганическая химия. – В 2-х т. – Т. 1. – Химия металлов / Пер. с рум. Д.Г. Батыра и Х.Ш. Харитона; под ред. В.И. Спицына и И.Д. Калли. – Москва: Мир, 1971. – Т.1. – 560с.
14. **Рипан Р., Четяну И.** Неорганическая химия. – В 2-х т. – Т. 2. – Химия металлов / Пер. с рум. Д.Г. Батыра и Х.Ш. Харитона; под ред. В.И. Спицына и И.Д. Калли. – Москва: Мир, 1972. – Т.2. – 871с.: ил. (36 рис.). – Табл. 77. – Библиогр.: с.843 – 844 (66 назв). – Предм. указ.: с. 845 – 865.
15. **Романова Н.В.** Загальна та неорганічна хімія: Підручник [для студ. вищ. навч. закл.] / Неоніла Володимирівна Романова; [Мін-во освіти і науки України; гриф: лист №13710594 від 30.06.1995]. – Київ: Ірпінь: ВТФ «Перун», 2004. –480с.: 54 рис., 30 табл. – Бібліогр.: с. 465 (25 назв). – Імен. покажч.: с. 466–467. – Предм. покажч.: с. 468–477. – ISBN 966-569-106-6.

16. **Скопенко В.В., Григор'єва В.В.** Найважливіші класи неорганічних сполук. – Київ: Либідь, 1996. – 152с.
17. **Слободяник М.С., Гордієнко О.В., Корнілов М.Ю., Павленко В.О., Пономарьова В.В.** Хімія: Навчальний посібник. – Київ: Либідь, 2003. – 352 с. – Табл. 19. – Бібліогр.: с. 340-341 (16 назв).
18. **Тадеуш В.А.** Взаємоперетворення в хімії: Довідник. – Київ: Юніверс, 199. – 224 с. – Рос.
19. **Телегус В.С., Бодак О.І., Заречнюк О.С., Кінжибало В.В.** Основи загальної хімії / За ред. В.С. Телегуса: Підручник. – Львів: Світ, 2000. – 424с.
20. **Хомченко Г.П., Цитович И.К.** Неорганическая химия. – Москва: Высш. шк., 1987.
21. **Цветкова Л.Б., Романюк О.П.** Неорганічна та органічна хімія: навчальний посібник. Ч. II. – Львів: «Магнолія-2006», 2007. – 358 с.: іл. (25 рис.). – Табл. 28. – Бібліогр.: с. 355-357 (42 назви).

Укладачі:

Сіренко Г.О. – доктор технічних наук, професор, завідувач кафедри неорганічної та фізичної хемії.

Кузишин О.В. – викладач кафедри неорганічної та фізичної хемії.

Татарчук Т.Р. – кандидат хімічних наук, доцент кафедри неорганічної та фізичної хемії.

Рецензент

Мідак Л.Я. – кандидат хімічних наук, доцент кафедри неорганічної та фізичної хемії Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника.

Г.О. Сіренко, Л.В. Базюк

Навчальна програма поглибленого вивчення спеціального курсу «Хемія неорганічних волокон»

*Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,
вул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, 76025, Україна*

Сіренко Г.О., Базюк Л.В. Навчальна програма поглибленого вивчення спеціального курсу «Хемія неорганічних волокон». – Методична розробка. – Івано-Франківськ: Прикарп. нац. ун-т ім. В.Стефаника, 2010. – 4 с.

Репрезентовано навчальну програму поглибленого вивчення спеціального курсу «Хемія неорганічних волокон». Програма містить розділи: вуглецеві волокна та матеріали на їх основі, лускові та стрічкові наповнювачі, неперервні волокнисті наповнювачі. Затверджено на засіданні кафедри теоретичної і прикладної хемії 31 серпня 2009 року (протокол № 1).

Навчальна програма призначена для підготовки студентів за спеціальністю «Хемія» в університетах класичного типу. Літ. джерел 8.

Ключові слова: волокна, матеріали, вуглецеві волокна, графітація, карбонізація.

Програма поступила до редакції 31.01.2011; прийнята до друку 25.02.2011.

Вступ

Проблеми стійкості матеріалів під час дії високих температур. Термостійкість і теплостійкість. Теплоізоляція. Армвані пластичні матеріали. Комбіновані матеріали.

I. Вуглецеві волокна та матеріали на їх основі

1. Структурні форми Карбону. Структура графіту. Перехідні форми Карбону. Теорії графітації. Термічне перетворення гомогенно-графітованого Карбону. Структура волокнистих форм Карбону.

2. Отримання вуглецевих волокнистих матеріалів на основі целюлози. Вихідна сировина і вимоги до неї. Попередня підготовка волокна. Термічна деструкція целюлози: склад продуктів деструкції целюлози; термічна деструкція целюлози в присутності каталізаторів; вплив середовища; фізико-хемічні процеси піролізу; піроліз різних типів целюлози; механізм піролізу целюлози; структурно-хемічні зміни гідратцелюлозних волокон на ранній стадії їх піролізу; механізм початкової стадії термічного розкладу гідратцелюлозних волокон; вплив надмолекулярної структури гідратцелюлозних волокон на процес їх піролізу.

Закономірності карбонізації целюлози та основні умови отримання вуглецевого волокна: фізико-хемічні процеси карбонізації; зміна

властивостей волокна при карбонізації; умови проведення процесу карбонізації.

Закономірності процесу та основні умови графітації вуглецевого волокна: фізико-хемічні процеси графітації; умови проведення графітації. Витягування волокна в процесі карбонізації та графітації.

Принципи обігріву та апаратурне оформлення процесів карбонізації та графітації: способи нагріву; апаратурне оформлення процесів карбонізації та графітації.

3. Отримання вуглецевих волокнистих матеріалів на основі поліакрилонітрильного волокна (ПАН-волокна). Вимоги до вихідного ПАН-волокна. Термічна та оксидційна деструкція поліакрилонітрилу: фізико-хемічні процеси, що протікають при деструкції ПАН-волокна; фактори, що впливають на циклізацію поліакрилонітрилу; продукти розкладу поліакрилонітрилу; основні умови оксидції ПАН-волокна; витягування ПАН-волокна в процесі оксидції.

Карбонізація: фізико-хемічні процеси при карбонізації; структурні перетворення ПАН-волокна при карбонізації; зміна властивостей волокна в процесі карбонізації; закономірності процесу карбонізації; основні умови карбонізації.

Графітація вуглецевого волокна: фізико-хемічні процеси графітації; основні умови графітації та вплив їх на властивості волокна; витягування волокна при графітації. Принципи апаратурного оформлення процесу графітації.

4. Принципи отримання вуглецевих волокон з хемічних волокон інших типів. Полівінілспиртове волокно (ПВС-волокно): дегідратація ПВС-волокна. Волокно саран. Інші типи хемічних волокон.

5. Пеки, фенольні смоли, лігнін. Вуглецеві волокна на основі рідкокристалічних пеків. Вуглецеві волокна на основі звичайних пеків. Пек на основі полівінілхлориду: отримання МР-волокна.

Нафтовий та кам'яновугільний пеки: попередня підготовка пеків; отримання вуглецевого волокна. Фенольні смоли: отримання вуглецевого волокна. Лігнін.

6. Властивості та області застосування вуглецевих волокнистих матеріалів. Типи вуглецевих волокон. Механічні та фізико-хемічні властивості різних типів вуглецевих волокнистих матеріалів: морфологія волокна; механічні властивості; термічні властивості; хемічні властивості; підвищення стійкості вуглецевого волокна до кисню повітря; фізичні властивості; густина вуглецевих волокон; модуль пружності; міцність; електропровідність; поверхневі властивості; оцінка теоретичної (граничної) міцності та твердості вуглецевих волокон та нитковидних кристалів; вплив газоутворюючих оксидників на вуглецеві волокна. Експериментальні методи дослідження властивостей вуглецевих волокон.

Властивості високомодульних волокон: пружні модулі волокон; міцність волокон.

Області застосування вуглецевих волокнистих матеріалів: застосування власне вуглецевих волокон; підвищення адгезії вуглецевих волокон до зв'язуючих; теплозахисні композиції; антифрикційні композиції; конструкційні композиції; області застосування композиційних матеріалів на основі вуглецевих волокон; економічні показники виробництва та застосування волокнистих матеріалів.

7. Отримання та переробка матеріалів армованих вуглецевими волокнами. Обґрунтування вибору полімерної матриці: терморективні смоли; термопластичні смоли. Обґрунтування вибору вуглецевих волокон та наповнювачів: вуглецеві волокна; однонаправлені препреги; тканини та препреги на їх основі; тасьма (тасьма, торочка, жічка) чи плетений рукав; мата.

8. Властивості пластмас, армованих вуглецевими волокнами. Статистична міцність: міцнісні характеристики попередньо просочених стрічок (препрегів); міцнісні характеристики тканинного вуглепластика.

Міцність від втомі: основні характеристики; вплив умов навантаження на втомні характеристики шарових пластиків. Граничні механічні характеристики: основи теорії

розрахунків; характеристики крихкого руйнування. Міцність при повзучості. Стійкість до дії навколишнього середовища: епоксидні смоли; шарові пластики. Прогноз покращення характеристик вуглепластиків.

9. Волокна на основі інших неорганічних матеріалів.

9.1. Ниткуваті кристали: принципи отримання ниткуватих кристалів («вусів»). Монокристали («вуса»): визначення; історична довідка; ріст та властивості «вусів». Отримання «вусів» відновленням солей металів, у паровій фазі, з оксидів алюмінію, з оксиду магнію. Вуса «лисиний хвіст» на поверхні вуглецевих, борних та інших неорганічних волокон. Фактори, що впливають на міцність ниткуватих кристалів («вусів»): теоретична міцність твердих тіл; максимальна міцність ниткуватих кристалів («вусів»); модуль пружності ниткуватих кристалів; вплив розмірів ниткуватих кристалів (фактор скалі) на їх міцність; міцність «вусів» та ступінь їх досконалості; вплив домішок та легування на властивості ниткуватих кристалів; вплив температури на міцність ниткуватих кристалів; вплив поверхневих шарів та зовнішнього середовища на міцність ниткуватих кристалів. Міцність монокристалічних волокон.

9.2. Металеві волокна: методи виготовлення металевих волокон; отримання волокон волочінням; формування волокон із розтопів; отримання волокон методом спікання; переробка металевих волокон у текстильні форми; механічні властивості металевих волокон; фізичні та фізико-хемічні властивості; області застосування металевих волокон. Металічна «шерсть» і неперервні волокна. Пластмасові пресформи, армовані металічними волокнами. Ущільнювальні матеріали на основі металічних волокон. Металургія волокнистих металевих матеріалів. Области застосування металічних волокон: папір на основі металічних волокон, керамічні матеріали, армовані металічними волокнами (кермети). Оксид торію, армований металічними волокнами. Шарові матеріали на основі кераміки і важкотопких металів. Кераміка, армована важкотопкими металічними волокнами. Металокерамічні матеріали. Волокнисті кермети. Металеві композиції, що армовані металічними волокнами. Текстильна переробка металічних волокон. Ткани металеві матеріали. Трикотажні металеві матеріали. Волокна з металевими покриттями.

9.3. Волокна на основі жаростійких (важкотопких) оксидів: отримання волокон із розтопів; отримання волокон із суспензій та розчинів; отримання волокон просочуванням хемічних волокон.

9.4. Топлені кремнеземні волокна: матеріали з топлених кремнеземних волокон; неперервні

топлені кремнеземні волокна; властивості та застосування; армовані пластмаси; армовані керамічні вироби; топлені кремнеземні волокна з металевим покриттям; комбіновані матеріали.

9.5. *Волокна з високим вмістом силіцій (IV) оксиду.* Волокно рефразил: отримання, властивості, застосування; пластмаси армовані рефразилом (астразил та астроліт); формування та механічна обробка виробів з астроліту. Інші волокна з високим вмістом силіцій(IV)оксиду; волокна мікрокварц; папір із мікрокварцу. Волокна з силікату кальцію (воластоніт).

9.6. *Волокна з алюміній силікату.* Волокно фایберфракс: волокниста маса; довговолокнистий матеріал; повсть (повстїна) та мата; папір; текстильні вироби; комбіновані текстильні матеріали; формовочні суміші; блоки; покриття. Інші алюмосилікатні волокна: філаментні волокна; волокна з бокситів; волокна з боровмісних порід.

9.7. *Волокна з калій титанату.* Волокна тайперсол: отримання волокон та виробів; застосування волокон та виробів. Армовані пластмаси.

9.8. *Карбідні волокна:* отримання карбідних волокон газофазним методом. Отримання карбідних волокон методом просочування хемічних волокон та наступною карбідизацією.

9.9. *Борнітридне волокно.* Методи отримання. Властивості.

9.10. *Борне волокно:* вибір процесу виготовлення; структура та мікроструктура; механічні властивості борних волокон; механічні властивості композицій.

9.11. *Використання азбесту в термостійких комбінованих матеріалах.* Хризотилевий азбест. Крокідолітовий азбест (блакитний). Амоситовий азбест. Комбіновані матеріали на основі азбесту та скловолокна. Композиції на основі азбестокерамічних волокон. Комбіновані матеріали на основі азбесту та металів. Комбіновані матеріали з азбесту, металічної «шерсті» та дроту. Азбестографітові композиції. Комбіновані ізоляційні матеріали із силіцій(IV)оксиду, цирконій(IV)оксиду та азбесту. Комбіновані абляційні матеріали з азбестових і поліамідних волокон. Термостійкі комбіновані матеріали на основі азбесту та флуорвуглеводнів.

10. Властивості та області застосування неорганічних жаростійких волокон.

Властивості неорганічних жаростійких волокон. Полікристалічні волокна: виробництво волокон; плівковий процес виробництва волокон; екструзія волокон; морфологія, властивості та застосування неорганічних полікристалічних (жаростійких) волокон. Полікристалічні волокна з цирконій(IV)оксиду. Волокна з алюміній оксиду. Волокна з титан(IV)оксиду. Волокна на основі бору. Волокна з магній оксиду. Короткі мікротонкі волокна.

II. Лускові та стрічкові наповнювачі

Слюда та інші лускові наповнювачі. Стрічкові наповнювачі.

III. Неперервні волокнисті наповнювачі

1. **Скляні волокна.** Скловолокно для високоміцних композиційних матеріалів: спеціальні методи випробувань волокон; Е-скло; скло спеціального призначення; обробка поверхні; властивості скляних волокон у композиціях. Профільні скляні волокна: процес формування; композиції, армовані профільними волокнами; області застосування композицій з профільними волокнами.

2. **Базальтові волокна.** Технологія отримання та властивості базальтових волокон: гірські породи України – сировина для виробництва волокон; дослідження основних властивостей розтопів гірських порід; основи технології отримання базальтових волокон та їх властивості; методи досліджень базальтових волокон та їх фізико-хемічні властивості; вплив базальтоволокнистого наповнювача та властивостей полімерної матриці на властивості композиційних матеріалів; вплив орієнтації армування на властивості базальтопластиків під час гнучких колювань.

3. **Керамічні волокна.** Флуоропласти, армовані керамічним волокном. Фенопласти, армовані керамічним волокном. Застосування керамічних волокон у різних конструкціях. Волокно каовул. Керамічне волокно ІМ.

Використані джерела інформації

1. **Конкин А.А.** Углеродные и другие жаростойкие волокнистые материалы. – Москва: Химия, 1974. – 376 с.
2. **Наполнители для полимерных композиционных материалов:** Справочное пособие / Пер. с англ. под ред. П.Г. Бабаевского. – Москва: Химия, 1981. – 736 с.
3. **Современные композиционные материалы** / Под. ред. Л. Браутмана, Р. Крока / Пер. с англ. Г.С. Петелиной, В.Н. Грибова, С.И. Троянова; под. ред. И.Л. Светлова. – Москва: Мир, 1970. – 672 с.

4. **Новые химические волокна** технического назначения. – Ленинград: Химия, 1973. – 200с.: ил. (103 рис.), 104 табл. – Лит-ра 500 назв.: С. 196 – 198.
5. **Волокнистые композиционные материалы** / Пер. с англ. Г.С. Петелиной, И.Л. Светлова; под ред. С.З. Бокштейна. – Москва: Мир, 1967. – 284 с.
6. **Базальто-волоконные** композиционные материалы и конструкции: Сборник научных трудов Института прикладных проблем механики и математики. – Киев: Наукова думка, 1980. – 244 с.
7. **Карром-Порчинский Ц.** Материалы будущего /Пер. с англ. под ред. Н.В. Михайлова. – Москва: Химия, 1966. – 239 с.
8. **Углеродные волокна** / С. Симамура, А. Синдо, К. Коцука и др. / Под ред. С. Симамуры / Пер. с яп. Ю.М. Товмасына; под ред. Э.С. Зеленского. – Москва: Мир, 1987. – 304 с.

Укладачі:

Сіренко Г.О. – доктор технічних наук, професор, завідувач кафедри неорганічної та фізичної хемії.

Базюк Л.В. – викладач кафедри неорганічної та фізичної хемії.

Рецензент

Мідак Л.Я. – кандидат хімічних наук, доцент кафедри неорганічної та фізичної хемії Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника.

ПЕРСОНАЛІЇ

Вітаємо з 70-літтям та 40-ми роковинами науково-педагогічної діяльності



Сіренка Геннадія Олександровича

Академіка (Дійсного члена) Академії технологічних наук України,
доктора технічних наук, професора, завідувача кафедри неорганічної та фізичної хемії
Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника,
завідувача кафедри політології та націології Української Духовної Академії Рідновірів («УДАР»)

Народився 29 грудня 1940 року в місті Сніжне Донецької області в сім'ї шахтарки Ольги Ярошенко (Ерошенко) (28 років підземного стажу) та гірничого інженера Олександера Сіренка (50 років підземного стажу). Закінчив у 1958 році середню школу № 3 м. Сніжного, а у 1960 році – Макіївське педагогічне училище фізичного виховання з відзнакою та у 1967 році – Новочеркаський політехнічний інститут, набувши кваліфікацію інженера-технолога зі спеціальності «Хемічна технологія пластичних мас та синтетичного каучуку».

В інституті слухав лекції видатних науковців і педагогів: професорів Ільїна (неорганічна хемія), Петрашеня (аналітична хемія), Семченка (фізична хемія), подружжя Салько (вища математика), Мамаєва (технологія високомолекулярних сполук, технологія пластмас) тощо.

У 1970 році захистив кандидатську дисертацію за спеціальністю «Тертя та зношування в машинах» за темою, що відноситься до рідких пластичних мастил спеціального призначення, під керівництвом професора Кутькова О.А. З травня 1971 року до середини 1994 року (з перервою з 1980 до 1982 року в Сумській філії Харківського політехнічного інституту для роботи над докторською дисертацією) працював у Хмельницькому технологічному інституті старшим викладачем, доцентом на кафедрі хемічної технології, а з 1983 року – завідувачем кафедри технології металів, де викладав фізичну і колоїдну хемію, термодинаміку та теплопередачу, теплотехніку, математичні методи в хемії, основи наукових досліджень, процеси та апарати хемічної технології та інші спеціальні курси. У цьому інституті

організував наукову та технологічну проблемну лабораторію «Самозмашувальні антифрикційні матеріали», а згодом «Проблем матеріалознавства», яку очолював і здійснював наукове керівництво з 1971 до 1994 року.

У 1997 році в Інституті проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича успішно захищає докторську дисертацію на тему «Створення антифрикційних композитних матеріалів на основі порошків термотривких полімерів та вуглецевих волокон» за спеціальністю «Порошкова металургія та композиційні матеріали». Доцент (1977 р.), професор (1998 р.). З 1994 р. до 1998 р. на політичній роботі. З 1998 року до 2004 року працює професором у Луцькому державному технічному університеті, а з 2001 року професором катедри біоорганічної хемії, з 2003 року – завідувачем катедри теоретичної і прикладної хемії (зараз – неорганічної та фізичної хемії). За останні 25 років повністю визначилась направленість педагогічної діяльності професора Сіренка Г.О.: фізична і колоїдна хемія, хемія високомолекулярних сполук, математичні методи в хемії і хемічній технології, математичні методи в біології, біотехнології, екології та лісознавстві, тепломасообмін в хемічній технології, термодинаміка, металознавство тощо. Відповідно за цими дисциплінами професор Сіренко Г.О. опублікував біля 40 навчально-методичних праць та англо-російсько-український словник з хемії, фізики і механіки антифрикційних полімерів і тлумачний словник наукових термінів з буквою «г».

На 1.01.2011 року професор Сіренко Г.О. є автором 65 навчально-методичних та 348 наукових праць, з них 3 монографії, 43 патентів і авторських свідоцтв на винаходи та 185 наукових публікацій у фахових журналах: Фізика і хемія твердого тіла, Проблеми трибології, Полімерний журнал, Проблемы трения и изнашивания, Вопросы химии и химической технологии, Хемічна промисловість України, Трение и износ, Механика композитных материалов, Пластические массы, Механика полимеров, Химическое и нефтяное машиностроение, Химия и технология топлив и масел, Композиційні полімерні матеріали, Техника кино и телевидения, Вопросы оборонной техники, Порошкова металлургия тощо.

Сфера наукових інтересів доктора Сіренка Г.О. – це композитні полімерні матеріали; рідкі і пластичні мастильні матеріали; фізика і хемія поверхні твердих тіл; антифрикційні покриття; тертя, зношування і мащення твердих тіл; порошкова металургія і композиційні матеріали; шорсткість поверхні і контактні явища; взаємодія рідин з твердими тілами та хемічний опір матеріалів; математичні методи в плануванні експерименту та пошуці оптимальних рішень тощо.

Учасник багатьох наукових міжнародних конгресів та конференцій і політичних форумів у Мюнхені, Дебрецені, Києві, Львові, Гомелі, Мінську, Гродно, Санкт-Петербурзі тощо. Є автором ХМА-технології отримання антифрикційних полімерних матеріалів. Під його науковим керівництвом і безпосередньої участі розроблено нові композитні матеріали «флубон», «графелон», «хтіболон» і низка рідких і пластичних мастил «ХТПО», виробництво яких організовано на чотирьох заводах. Нові матеріали знайшли використання більше, ніж на 20 підприємствах України, Білорусії, Росії. Розроблені матеріали демонструвалися на міжнародних і всеукраїнських виставках, ВДНГ СРСР і УРСР. Нагороджений медалями «Винахідник СРСР», «ВДНГ СРСР», «ВДНГ УРСР», «90-років Степанів Бандері». Підготував 9 кандидатів наук. Член редакційної колегії журналу «Фізика і хемія твердого тіла», заступник головного редактора «Вісника Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника. Серія Хемія», вчений секретар спеціалізованої вченої ради Д 20.051.06 по захисту докторських (кандидатських) дисертацій за спеціальностями «Фізика і хемія поверхні» (фізико-математичні науки) та «Фізика колоїдних систем» (фізико-математичні науки) та член спеціалізованої вченої ради К 20.051.03 по захисту кандидатських дисертацій за спеціальностями «Хемія твердих тіл» (хемічні науки) та «Фізика і хемія поверхні» (хемічні науки).

Має досвід роботи у владних структурах: був депутатом Хмельницької міської ради (1990-1994, 1994-1998 р.р.) та Хмельницької обласної ради (1994-1998 р.р.), член Конгресу українських націоналістів з 01.12.1992 р., Педагогічного товариства ім. Г. Ващенко, Наукового і професійного товариства ім. М. Міхновського.

Журналіст. Публікується в газетах «Україна молода», «Нація і держава», «Українське слово», «Шлях перемоги», «Українська думка», журналі «Визвольний шлях», Бюлетень УЦС тощо.

Брав участь у створенні Проекту Конституції України – 1996 р. від Конгресу українських націоналістів; розробив Проект нової Конституції України – 2010 р.

Політичною роботою займається з 1987 р. У 1994-1999 р.р. був Головою Секретаріату Конгресу українських націоналістів (Голова Конгресу українських націоналістів, голова ОУН(б) славної пам'яті Пані Слави Стецько), зараз – член Головного проводу, член Івано-Франківського обласного проводу Конгресу українських націоналістів. У 1989-1996 р.р. був членом Народного руху України, Подільського Фронту, Національного Фронту, учасник багаточисельних політичних мітингів, демонстрацій, голодувань тощо у 1988-2011 р.р. Досліджує ідеологію української держави, ідеологію українського націоналізму, лібералізму, консерватизму, демократизму.

Одружений, має 2 дітей (сина і доньку, обидва кандидати біологічних наук) та 4 онуків. Дружина – Дубінець Ганна Мусіївна, математик.

Редакційна колегія

ПРАВИЛА ДЛЯ АВТОРІВ

1. ЗАГАЛЬНІ ПОЛОЖЕННЯ

- 1.1. Засновник Вісника Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника. Серія Хімія (далі Вісник) – Державний вищий навчальний заклад «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника».
- 1.2. Вісник зареєстрований Міністерством юстиції України: Свідоцтво про державну реєстрацію друкованого засобу масової інформації серія КВ №13140–2024 від 25.07.2007 р.
- 1.3. Вісник є науковим збірником і приймає до розгляду наукові статті за результатами досліджень (від 3 до 16 сторінок) і наукові оглядові статті (до 20 сторінок), рецензії та матеріали на правах дискусії за такою тематичною спрямованістю:
 - неорганічна хемія;
 - органічна хемія;
 - аналітична хемія;
 - фізична і колоїдна хемія;
 - хемія високомолекулярних сполук;
 - пластичні маси;
 - радіохемія;
 - трибохемія;
 - хемія і технологія мастильних матеріалів;
 - композиційні матеріали;
 - хемічна технологія;
 - біоорганічна хемія (хемічні науки);
 - хемія твердого тіла (хемічні науки);
 - фізика твердого тіла (фізико-математичні науки);
 - фізика і хемія поверхні (хемічні науки);
 - фізика і хемія поверхні (фізико-математичні науки);
 - математичні методи в хемії та хемічній технології;
 - стандартизація та охорона праці в хемічній промисловості;
 - екологія;
 - методика викладання хемії;
 - українська хемічна термінологія та номенклатура
 - новітні навчальні програми з хемії;
 - новітні методи та методології наукових досліджень в хемії;
 - науково-методичні та навчально-методичні розробки з хемії та хемічної технології;
 - джерелознавство з хемії та хемічної технології;
 - відгуки та рецензії;
 - великі хеміки;
 - персоналії.
- 1.4. Вісник видається українською та англійською мовами і має статус вітчизняного, сфера розповсюдження – загальнодержавна. Вісник є фаховим виданням з хімічних, фізико-математичних і технічних наук.
- 1.5. Вісник адресується такій категорії читачів: викладачі, студенти, наукові співробітники вищих навчальних закладів, наукові співробітники науково-дослідних інститутів Національної Академії Наук України та Академій галузевих Міністерств України.
- 1.6. Вісник друкує переважно статті викладачів, аспірантів і студентів Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника і, в першу чергу, його базових підрозділів з хімії: кафедри теоретичної і прикладної хімії, кафедри органічної та аналітичної хімії, кафедри фізики і хімії твердого тіла, Фізико-хімічного інституту.
- 1.7. Окрім статей і оглядів Вісник публікує: повідомлення обсягом від 1 до 3 сторінок, які містять абсолютно нові результати і потребують термінового оприлюднення для захисту пріоритету; статті на замовлення (не більше 1 статті у випуск, обсягом до 10 сторінок),

які є узагальненням і узгодженням власних досліджень і публікацій і становлять загальний інтерес для широкого кола читачів, а також новітні навчальні програми або науково-методичні та навчально-методичні розробки з хімії та хімічної технології. Вісник публікує серійні (з продовженням) статті.

- 1.8. Вісник Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника, Серія Хімія, починаючи з V випуску 2008 р., є правонаступником Вісника Прикарпатського університету. Серія Хімія, випусків I (2001 р.), II (2002 р.), III (2002 р.), IV (2004 р.).
- 1.9. Стаття, яка подається для публікації, повинна містити: текст статті, рисунки, підписи до них, таблиці, реферати українською і англійською мовами, відомості про установу (установи), де виконана робота та її адресу, відомості про авторів (науковий ступінь, вчене звання, посада тощо).
- 1.10. Два примірника надрукованої статті українською або англійською мовами (допускаються статті на латині, німецькою, іспанською або польською мовами) подаються разом з комп'ютерним диском (дискетою), який містить ідентичну електронну версію статті. Текст статті повинний бути збережений у MS Word (*.rtf,*.doc) форматі; рисунки приймаються у форматах: TIFF, GIF, BMP, CDR, Mathcad, Microcal Origin (*.opj). Рисунки, що виконані пакетами математичної та статистичної обробки, повинні бути конвертовані у вищенаведені графічні формати.
- 1.11. Усі статті, повідомлення, огляди тощо, які подаються у Вісник, рецензуються в редакції членами редакційної колегії, а за рішенням редакційної колегії – зовнішніми рецензентами. Автори – члени редколегії – публікують статті виключно за зовнішньою рецензією без експертного висновку і несуть повну відповідальність за подану інформацію. Всі решта авторів подають разом із статтею до редакції експертний висновок про можливість відкритої публікації статті (для авторів з України, Грузії та країн СНД) та лист-направлення установи, у якій виконані дослідження і результати яких представлені у статті. При відсутності експертного висновку всю відповідальність за подану інформацію несуть автори.
- 1.12. Вісник як періодичне видання підписується до друку виключно за рішенням вченої ради університету, про що зазначається у вихідних даних.
- 1.13. Наклад Вісника становить 300 примірників.
- 1.14. Видавництво або університет здійснює розсилку примірників Вісника у фонди бібліотек України, перелік яких затверджено ВАК України.
- 1.15. Редакційна колегія Вісника та видавництво гарантує повне дотримання вимог редакційного оформлення Вісника згідно з чинними державними стандартами України.
- 1.16. Рукописи надсилаються за адресою: Редакція Вісника Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника, Інститут природничих наук, вул. Галицька, 201, авд. 718 (7-й поверх), Івано-Франківськ, 76000, Україна. E-mail: sirenkog@ Rambler.ru. Tel.: 0342.71.49.26; 0342.77.64.15; 096.813.93.53.

2. Рукопис статті повинний бути виконаний згідно наступних правил:

- 2.1. Обсяг звичайної статті не може перевищувати 16 сторінок формату А4, набраний через 1 інтервал без переносів, шрифт Times New Roman 10-12 кегль, з полями 25 мм зі всіх боків.
- 2.2. Загальна структура статті:
перша сторінка:
 - Коди УДК або PACS.
 - Назва статті (16 кегль) відзначається жирним шрифтом.
 - Ініціали та прізвище(а) автора(ів).
 - Установа, де виконана робота (назва установи, відомча приналежність, індекс і повна поштова адреса, телефони, факс, адреса електронної пошти). Якщо колектив авторів включає співробітників різних установ, то слід вказати місце роботи кожного автора.
 - Резюме українською мовою: обсягом до 200 слів. Ключові слова: до 12 слів. Допускається використання нероздільних термінів, що складаються з двох або трьох слів.

- Резюме англійською мовою: обсягом до 200 слів. Перед текстом резюме вказується ініціали, прізвища всіх авторів, назва статті, адреса організації (для кожного з авторів). Ключові слова (Key words).
- У разі представлення статті німецькою, польською, іспанською мовою або на латині додатково подається резюме на мові оригіналу.
- Під текстом резюме розміщується: стаття поступила до редакції (дата); прийнята до друку (дата). Дати визначає редакційна колегія.
- Текст: використовується шрифт Times New Roman 10-12 кегль через 1 інтервал. Заголовки розділів (14 кегль), заголовки підрозділів (11 кегль) відзначаються жирним шрифтом. Текст розміщується на аркуші А4 з полями 25 мм у одну колонку розміром 160 мм.

Текст статті повинен містити такі складові частини:

- Вступ, в якому висвітлюється історія питання, огляд останніх досліджень та їх критичний аналіз, постановка проблеми, формулювання завдання та мети досліджень.
- I. Експериментальна частина, у якій дається опис вихідних матеріалів для досліджень, їх ступінь чистоти та агрегатний і фазовий стани; технологія приготування проміжних і кінцевих продуктів; прилади, методи та методологія досліджень; математичні методи планування експерименту та статистичної обробки експериментальних даних.
- II. Результати та обговорення. Виклад основного матеріалу дослідження з повним обґрунтуванням отриманих наукових результатів.
- Висновки та рекомендації; наукова новизна та практична цінність отриманих даних.
- Список використаних джерел інформації: Посилання на літературу повинні нумеруватись послідовно у порядку їх появи в тексті статті у квадратних дужках, наприклад [5], [1-7], [1, 5, 10-15] тощо.

Бібліографічний опис літератури оформлюється згідно: ГОСТ 7.1–84. СИБІД. «Библиографическое описание документа. Общие требования и правила составления»; ДСТУ 3582–97 «Інформація та документація. Скорочення слів в українській мові в бібліографічному описі. Загальні вимоги та правила»; ГОСТ 7.12–93 «Библиографическая запись. Сокращение слов на русском языке. Общие требования и правила»; ДСТУ 3008–95 «Документація. Звіти у сфері науки і техніки. Структура і правила оформлення»; «Довідник здобувача наукового ступеня» (2000 р., с. 23–24, 28–30), «Бюлетень Вищої атестаційної комісії України. Спеціальний випуск», 2000, с. 15–16; «Бюлетень Вищої атестаційної комісії України», форма 23.–2007.–№6.–С. 23–25 та вимог до електронних версій видання, що розміщується на сайті Національної бібліотеки ім. В.І. Вернадського НАНУ України (<http://www.nbuv.ua/>), наприклад, «Вісника Донецького університету».

Приклади оформлення бібліографічного опису у списку джерел інформації, який наводять у статті:

КНИГИ, МОНОГРАФІЇ

Однотомний документ

Один автор

1. Бейли Н. Статистические методы в биологии / Норман Т. Дж. Бейли; [пер. с англ. В.П. Смильги] / Под ред. и предислов. В.В. Налимова. – М.: 1963. – 272 с. – Перевод. за вид.: STATISTICAL METHODS IN BIOLOGY by NORMAN T. J. BAILEY, M.A., D.S.C. READER in Biometry, University of Oxford (THE ENGLISH UNIVERSITIES PRESS LTD., 1959): ил., табл. – Библиогр.: с.7 (5 наимен.), с. 222 (9 наимен.). – Краткое руковод. по применению статист. формул: с. 223 – 259. – Приложения: с. 260 – 267 (5 табл.).
2. Губський Ю.І. Біоорганічна хімія: підруч. [для студ. вищ. медич. та фармацевт. заклад. освіти III-IV рівня акредит.] / Юрій Губський [Рек. Мін-вом охорони здоров'я України: протокол №1 від 10.02.2004 р.]. – [Вид. 2-ге, доопрац. та допов.]. – Київ-Вінниця: Нова книга, 2007. – 432 с.: ил., табл. – Библиогр.: с. 408 – 409 (програма, тематич. план лекцій,

- тематич. план лабор. І практ. занять та перелік контр. питань з біологічної хімії). – Предмет. покажчик: с. 410 -431. – ISBN 978 – 966 – 382 – 045 – 3.
3. Посудін Ю.І. Біофізика рослин: підруч. [для студ. вищ. навч. закл.] / Юрій Посудін; [М-во освіти і науки України ; гриф: лист №1 / 11-3141 від 21.07.2003 р.]. – Вінниця: Нова книга, 2004. – 256 с.: іл., табл., портр. – Додаток: с. 241 – 247 (фізичні сталі, множники і префікси для творення кратних і часткових величин, одиниці вимірювання і розмірності фізичних величин, грецький та латинський алфавіти). – Бібліогр.: с. 248 – 252 (74 назви) та в підрядк. прим. – Реклама нових книг видавництва «Нова книга»: с. 253 – 254 (13 назв). – ISBN 966 – 7890 – 98 – 8.
 4. Гродзинський Д.М. Радіобіологія: підручник [для студ. біолог. спеціальн. вищ. навч. закл.] / Дмитро Гродзинський; [М-во освіти і науки України; гриф: лист №14 /18.2 – 964 від 26.06.2001 р.]. – [2-ге вид.]. – К.: Либідь, 2001. – 448 с.: іл., табл., портр., відомості про автора. – Імен. покажчик: с. 430 – 437. – Бібліогр. в підрядк. прим. – ISBN 966 – 06 – 0204 – 9 (в опр.).
 5. Ли Ч. Введение в популяционную генетику / Ч.Ч. Ли; [пер. с англ. Е.А. Салменковой, Е.Я. Тегушкина; под ред. Ю.П. Алтухова, Л.А. Животовского]. – М.: Мир, 1978. – 557 с.: іл., табл. – Библиогр.: с. 527 – 547 (771 наймен.). – Предмет указ.: с. 548 – 549.
 6. Ремизов А.Н. Медицинская и биологическая физика: учебник [для студ. мед. специал. высш. учеб. завед.] / А.Н. Ремизов. – [изд. 2-е, исправ.]. – М.: Высш. шк., 1996. – 270 с.: іл., табл. – Библиогр. в конце гл.

Два автори

7. Миронович Л.М. Медична хімія: Навч. посібник [для студ. мед. спеціал. вищ. навч. заклад.] / Л.М. Миронович, О.О. Мордашко; [Мін-во освіти і науки України; гриф: лист №1. 4/18-Г-960 від 19.10.2006 р.]. – К.: Каравела, 2008. – 168 с.: іл., табл. – Бібліогр.: с. 155 (6 назв). – Додатки: с. 156 – 162 (8 табл.). – ISBN 966 – 8019 – 69 – 5.

Три автори

8. Мороз А.С. Медична хімія: підручник [для студ. вищ. мед. заклад. III-IV рівнів акредит.; рекомендов. студ. біолог. та природ. спеціальн. університетів] / А.С. Мороз, Д.Д. Луцевич, Л.П. Яворська; [ЦМК Мін-ва охорони здоров'я України; гриф: протокол №1 від 11.01.2002 р.]. – Вінниця: Нова Книга, 2006. – 776 с.: іл., табл. – Предмет. покажчик: с. 762 – 775. – Контрол. Запитання: після гл. – Бібліогр.: с. 760 – 761 (31 назва). – ISBN 966 – 8609 – 53 – 0.
9. Туркевич М.М. Фармацевтична хімія (стероїдні гормони, їх синтетичні замінники і гетероциклічні сполуки як лікарські засоби): підручник [для студ. вищих фармац. закладів освіти та фармац. факульт. вищих медич. заклад. освіти III-IV рівнів акредит.] / М.М. Туркевич, О.В. Владзімірська, Р.Б. Лесик; [за ред. Б.С. Зіменковського]; [Мін-во охорони здоров'я; гриф: протокол №4 від 14.10.2003 р.]. – Вінниця: Нова Книга, 2003. – 464 с.: іл., портр. та інформац. про авторів: с. 6 – Предмет. покажчик: с. 449 – 453. – Імен. покажчик: с. 454 – 457. – Бібліогр.: с. 458 – 459 (42 назви). – ISBN 966 – 7890 – 33 – 3.

Чотири автори

10. Загальна та біоорганічна хімія: підручник [для студентів сільськогосподар. спеціал. вищих аграр. навч. заклад.] / [О.І. Карнаухов, Д.О. Мельничук, К.О. Чеботько, В.А. Копілевич]; [Мін-во аграрн. Політики України; гриф: лист № 18-2-1 / 118 від 22.06. 2001 р.]. – Вінниця : Нова Книга, 2003. – 544 с.: іл., табл. – Контрол. питання та опис лаб. робіт у кінці розд. – Додатки: с. 510 – 529 (12 табл.). – Бібліогр.: с. 530 – 531 (41 назва). – Предмет. покажчик: с. 532 – 540. – ISBN 966 – 7890 – 46 – 5.
11. Фармацевтична хімія: навчальний посібник [для студ. фармацев. вищих навчал. закладів та факульт.] / [П.О. Безуглий, І.С. Грищенко, І.В. Українець та ін.]; [Мін-во освіти і науки України; гриф: лист № 14/18-Г-593 від 27.07.2006 р.]. – [перероб. і допов.]. –

Вінниця: Нова Книга, 2006. – 552 с.: Автори вказані на зворот. тит. арк.: табл. – Бібліогр.: с. 551 (26 назв). – 966 – 382 – 027 – 6.

12. Медицинская химии: Учебник [для студ. высш. учеб. завед. III-IV уровней акред. мед., фарм., биол. и эколог. специал.] / [В.А. Калибачук, Л.И. Грищенко, В.И. Галинская и др.]; [Мин-во здравоохран. Украины; Мин-во образ. и науки Украины]; под ред. В.А. Калибачук. - [2-е изд.]. – К.: Медицина, 2008. – 400 с. – Переклад з укр. вид.: Медична хімія / За ред. В.О. Калібачук. – К.: Інтермед, 2006. – Авт. указаны на обороте тит. л.: ил., табл. – Вопросы и задания для самоконтроля в конце разд. – Пред. указат.: с. 394 – 399. – Библиогр.: с. 393 (15 назв.). – ISBN 978 – 966 – 8144 – 90 – 5.

Без автора

13. Проблеми біологічної типологічної та квантитативної лексикології = Problems of biological of Typological and Quantitative Lexicology: [зб. наук. праць / наук. ред. В.І. Каліущенко та ін.]. – Чернівці: Рута, 2007. – 310 с.: іл., табл. – Текст: укр., рос., англ. – Бібліогр. в кінці ст. – ISBN 978 – 966 – 568 – 897 – 6.
14. Історія біології / [автор тексту В. Клос]. – К.: Грані-Т, 2007. – 120 с.: іл., табл., портр. – (Грані світу науки). – ISBN 978 – 966 – 2923 – 73 – 5.
15. Токсикологія: довідник / [упорядкув., ст., пер. і прим. А.В. Шейчука]. – К.: Медицина, 2007. – 542, [1] с. – Бібліогр. в прим. в кінці розд. – ISBN 978 – 966 – 349 – 045.

Багатотомний документ

1. Історія Національної академії наук України: в 2-х ч. / [упоряд. Л.М. Яременко та ін.]; НАУ України, Нац. б-ка України ім. В.І. Вернадського, Ін-т архівознав., Ін-т укр. археографії та джерелознав. ім. М.С. Грушевського. – К.: Нац. б-ка України ім. В.І. Вернадського, 2007. – (Джерела з історії науки України). – Бібліогр. в підпорядк. прим. – ISBN 978 – 966 – 02 – 4254 – 8.
Ч. 2: Додатки. – 2007. – 573, [1] с.: іл., табл. – Бібліогр.: с. 346 – 370 (2046 назв). – Імен. покажч.: с. 529 – 554. – Геогр. покажч.: с. 555 – 565. – ISBN 978 – 966 – 02 – 4256 – 5 (в опр.).
2. Кучерявенко М.П. Курс генетики: Особлива частина: в 6 т. / Микола Кучерявенко. – Харків: Фоліо, 2002. – ISBN 966 – 957 – 54 – 6 – X.
Т.4: Молекулярна генетика. – 2007. – 534 с. – Бібліогр. в прим. в кінці розд. – ISBN 966 – 8467 – 91 – 4 (в пер.).
3. Жлуктенко В.І. Теорія ймовірностей і математична статистика: навч.-метод. посібник [для студ. вищ. навч. заклад.]: У 2-х ч. – Ч. II. Математична статистика / В.І. Жлуктенко, С.І. Наконечний, С.С. Савіна; [Мін-во освіти і науки України; гриф: лист № 14 /18.2-183 від 27.02.2001 р.]. – К.: Київ. нац. економ. ун-т, 2001. – 336 с.: іл., табл. – Теор. запит. та завдання до теми в кінці теми. – Лаб. роб. після тем 14, 15. – Додатки: с. 242 – 246, 292 – 331. – Бібліогр.: с. 246 (4 назви). – ISBN 966 – 574 – 265 – 5.

Матеріали симпозіумів, конференцій, семінарів і з'їздів

1. Економіка, менеджмент, освіта в системі реформування агропромислового комплексу: матеріали Всеукр. конф. молодих учених-аграрників ["Молодь України і аграрна реформа"], (Харків, 11-13 жовт. 2000 р.) / М-во аграр. політики, Харків. держ. аграр. ун-т ім. В. В. Докучаєва; редкол.: В. М. Нагаєв [та ін.]. – Х.: Харків. держ. аграр. ун-т ім. В. В. Докучаєва, 2000. – 167 с.: іл., табл. – Бібліогр. в кінці доп. – ISBN 966-7392-31-7.
2. Кібернетика в сучасних економічних процесах: зб. текстів виступів на республік. міжвуз. наук.-практ. конф. / Держкомстат України, Ін-т статистики, обліку та аудиту. – К.: ІСОА, 2002. – 147 с.: іл., табл. – ISBN 966-8059-08-5.
3. Оцінка й обґрунтування продовження ресурсу елементів конструкцій: праці конф., 6-9 черв. 2000 р., Київ. Т. 2 / відп. ред. В. Т. Трошенко. – К.: НАН України, Ін-т пробл. міцності, 2000. – С. 559 – 956, XIII, [2] с. — (Ресурс 2000). – Текст парал.: укр., рос., англ. – Бібліогр. в кінці доп.
4. Проблеми обчислювальної механіки і міцності конструкцій = Problems of mechanics and strength of structures: зб. наук. пр. / наук. ред. В. І. Моссаковський. – Дніпропетровськ :

Навч. кн., 1999. – 215 с.: іл., табл. – Текст: укр., рос. – Бібліогр. в кінці ст. – ISBN 966-7056-81-3.

5. Ризикологія в економіці та підприємстві : зб. наук. праць за матеріалами міжнар. наук.-практ. конф., 27-28 берез. 2001 р. / М-во освіти і науки України, Держ податк. адмін. України [та ін.]; редкол.: О. Д. Шарапов (голов. ред.) [та ін.]. – К.: КНЕУ: Акад. ДПС України, 2001. – 452 с. – Текст: укр., рос. – Бібліогр. в кінці ст. – ISBN 966-7257-60-6.

Тези доповідей

1. Литвин В.М. Втрати України в Другій світовій війні // Українська історична наука на сучасному етапі розвитку: II Міжнар. наук. конгрес укр. істориків. – Кам'янець-Подільський, 17-18 верес. 2003 р. – Кам'янець-Подільський – Київ – Нью-Йорк: Острог, 2005. – Т.1. – С. 23-26.

Препринти

1. Шиляев Б. А. Расчеты параметров радиационного повреждения материалов нейтронами источника ННЦ ХФТИ/ANL USA с подкритической сборкой, управляемой ускорителем электронов / Шиляев Б. А., Воеводин В. Н. – Х. : ННЦ ХФТИ, 2006. – 19 с.: іл., табл. – (Препринт / НАН України, Нац. науч. центр "Харьков. физ.-техн. ин-т"; ХФТИ 2006-4). – Библиогр.: с. 18-19 (23 назв.).
2. Панасюк М. І. Про точність визначення активності твердих радіоактивних відходів гамма-методами / Панасюк М. І., Скорбун А. Д., Сплошной Б. М. – Чернобыль : Ін-т пробл. безпеки АЕС НАН України, 2006. – 7, [1] с.: іл., табл. – (Препринт / НАН України, Ін-т пробл. безпеки АЕС; 06-1). – Бібліогр.: с. 8.

Словники та довідники

1. Географія: словник-довідник / [авт.-уклад. Ципін В. Л.]. – Х.: Халімон, 2006. – 175, [1] с.: табл. – Алф. покажч. ст.: с. 166-175. – ISBN 978-966-2011-05-0.
2. Тимошенко З. І. Болонський процес в дії: слов.-довід. основ. термінів і понять з орг. навч. процесу у вищ. навч. закл. / З. І. Тимошенко, О. І. Тимошенко; Європ. ун-т. – К.: Європ. ун-т, 2007. – 57 с.: табл. – ISBN 966-301-090-8.
3. Українсько-німецький тематичний словник = Ukrainisch-deutsches thematisches Wörterbuch : [близько 15 000 термінів / уклад. Н. Яцко та ін.]. – К.: Карпенко, 2007. – 219 с. – ISBN 966-8387-23-6.
4. Європейський Союз: словник-довідник / [ред.-упоряд. М. Марченко]. – 2-ге вид. – К.: К.І.С., 2006. – 138 с.: іл., табл. – ISBN 966-8039-97-1.

Атласи

1. Україна: екол.-геогр. атлас: присвяч. всесвіт. дню науки в ім'я миру та розв. згідно з рішенням 31 сесії ген. конф. ЮНЕСКО / [наук. редкол.: С. С. Куруленко та ін.]; Рада по вивч. продукт. сил України НАН України [та ін.]. – К.: Варта, 2006. – 217, [1] с.: іл., табл., портр., карти. – ISBN 966-585-199-3 (в опр.).
2. Анатомія пам'яті: атлас схем і рисунків провід. шляхів і структур нервової системи, що беруть участь у процесах пам'яті : посіб. для студ. та лікарів / О.Л. Дроздов, Л. А. Дзяк, В. О. Козлов, В. Д. Маковецький. – 2-ге вид., розшир. та доповн. – Дніпропетровськ: Пороги, 2005. – 218 с.: іл., табл. – Бібліогр.: с. 217-218. – ISBN 966-7985-93-8.
3. Куерда Х. Атлас ботаніки / Хосе Куерда; [пер. з ісп. В. Й. Шовкун]. – Х.: Ранок, 2005. – 96 с.: іл. – Алф. покажч.: с. 94-96. – ISBN 966-672-178-3.

Законодавчі та нормативні документи

1. Кримінально-процесуальний кодекс України : за станом на 1 груд. 2005 р. / Верховна Рада України. – Офіц. вид. – К.: Парлам. вид-во, 2006. – 207 с. – (Бібліотека офіційних видань). – ISBN 966-611-412-7.
2. Медична статистика: зб. нормат. док. / упоряд. та голов. ред. В. М. Заболотько; М-во охорони здоров'я України, Голов. упр. охорони здоров'я та мед. забезп. м. Києва, Київ.

міськ. наук. інформ.-аналіт. центр мед. статистики. – К.: МНІАЦ мед. статистики: Медінформ, 2006. – 459 с.: табл. – (Нормативні директивні правові документи). – ISBN 966-8318-99-4 (в опр.).

3. Експлуатація, порядок і терміни перевірки запобіжних пристроїв посудин, апаратів і трубопроводів теплових електростанцій: СОУ-Н ЕЕ 39.501:2007. – Офіц. вид. – К.: ГРІФРЕ: М-во палива та енергетики України, 2007. – VI, 74 с.: іл., табл. – (Нормативний документ Мінпаливенерго України. Інструкція). – Бібліогр.: с. 73.

Стандарти

1. Графічні символи, що їх використовують на устаткуванні. Показчик та огляд (ISO 7000:2004, IDT): ДСТУ ISO 7000: 2004. – [Чинний від 2006-01-01]. – К.: Держспоживстандарт України 2006. – IV, 231 с.: табл. – (Національний стандарт України).
2. Якість води. Словник термінів: ДСТУ ISO 6107-1:2004 – ДСТУ ISO 6107-9:2004. – [Чинний від 2005-04-01]. – К.: Держспоживстандарт України, 2006. – 181 с.: табл. – (Національні стандарти України). – Текст: нім., англ., фр., рос., укр.
3. Вимоги щодо безпечності контрольно-вимірювального та лабораторного електричного устаткування. Частина 2-020. Додаткові вимоги до лабораторних центрифуг (EN 61010-2-020:1994, IDT): ДСТУ EN 61010-2-020:2005. – [Чинний від 2007-01-01]. – К.: Держспоживстандарт України, 2007. – IV, 18 с.: табл. – (Національний стандарт України).

Каталоги

1. Межгосударственные стандарты: каталог: в 6 т. / [сост. Ковалева И. В., Павлюкова В. А.; ред. Иванов В. Л.]. – Львов: НТЦ "Леонорм-стандарт, 2006 – . – (Серия "Нормативная база предприятия"). – ISBN 966-7961-77-X.
Т. 5. – 2007. – 264 с. – ISBN 966-7961-75-3.
Т. 6. – 2007. – 277 с.: табл. – Библиогр.: с. 277 (6 назв.). – ISBN 966-7961-76-1.
2. Пам'ятки історії та мистецтва Львівської області: каталог-довідник / [авт.-упоряд. М. Зобків та ін.]; Упр. культури Львів. облдержадмін., Львів. іст. музей. – Львів: Новий час, 2003. – 160 с.: іл., табл. – ISBN 966-96146-0-0.
3. Університетська книга: осінь, 2003: [каталог]. – [Суми: Унів. кн., 2003]. – 11 с.: іл.
4. Горницкая И.П. Каталог растений для работ по фитодизайну / Горницкая И. П., Ткачук Л. П.; Донец. ботан. сад НАН Украины. – Донецк: Лебедь, 2005. – 228 с., [4] л. ил.: табл. – Библиогр.: с. 226-227 (28 назв.). – Алф. указ. рус. и латин. назв. растений: с. 181-192. – ISBN 966-508-397-X (в пер.).

Бібліографічні покажчики

1. Куц О.С. Бібліографічний покажчик та анотації кандидатських дисертацій, захищених у спеціалізованій вченій раді Львівського державного університету фізичної культури у 2006 році: спец.: 24.00.01 – олімп. і проф. спорт, 24.00.02 – фіз. культура, фіз. виховання різних груп населення, 24.00.03 – фіз. реабілітація / О. Куц, О. Вацеба ; Львів. держ. ун-т фіз. культури. – Львів: Укр. технології, 2007. – 74 с.: табл. – Текст: укр., рос., англ.
2. Систематизований покажчик матеріалів з кримінального права, опублікованих у Віснику Конституційного Суду України за 1997-2005 роки / М-во внутр. справ України, Львів. держ. ун-т внутр. справ; [уклад. Кириш Б. О., Потлань О. С.]. – Львів: Львів. держ. ун-т внутр. справ, 2006. – 11 с. – (Серія: Бібліографічні довідники; вип. 2).

Дисертації

1. Петров П.П. Активність молодих зірок сонячної маси: Дис. на здобуття наук. ступеня доктора фіз.-мат. наук: спец. 01.03.02 / П.П. Петров; Київ. техн. ун-т. – Захищена 09.12.2005; Затв. 09.03.2006. – К., 2005. – 276 с.: іл., табл. – Бібліогр.: с. 240-276 (320 назв).

Автореферати дисертацій

1. Новосад І.Я. Технологічне забезпечення виготовлення секцій робочих органів гнучких гвинтових конвеєрів: автореф. дис. на здобуття наук. ступеня канд. техн. наук: спец. 05.02.08 "Технологія машинобудування" / І. Я. Новосад; Тернопіл. держ. техн. ун-т ім. Івана Пулюя. – Тернопіль, 2007. – 20, [1] с., включ. обкл.: іл. – Бібліогр.: с. 17-18.
2. Нгуен Ші Данг. Моделювання і прогнозування макроекономічних показників в системі підтримки прийняття рішень управління державними фінансами: автореф. дис. на здобуття наук. ступеня канд. техн. наук: спец. 05.13.06 "Автоматиз. системи упр. та прогрес. інформ. технології" / Нгуен Ші Данг; Нац. техн. ун-т України "Харків. політехн. ін-т". – К., 2007. – 20 с.: іл., табл. – Бібліогр.: с. 17-18.

Складові частини книги, періодичного, продовжуваного видання, збірника, журналу

1. Козіна Ж. Л. Теоретичні основи і результати практичного застосування системного аналізу в наукових дослідженнях в області біології / Ж. Л. Козіна // Теорія та методика біологічних досліджень. – 2007. – № 6. – С. 1–18, 35–38. – Бібліогр.: с. 38 (10 назв).
2. Гранчак Т. Інформаційно-аналітичні структури бібліотек в умовах демократичних перетворень / Тетяна Гранчак, Валерій Горовий // Бібліотечний вісник. – 2006. – № 6. – С. 14-17.
3. Валькман Ю. Р. Моделирование НЕ-факторов – основа интеллектуализации компьютерных технологий / Ю. Р. Валькман, В. С. Быков, А. Ю. Рыхальский // Системні дослідження та інформаційні технології. – 2007. – № 1. – С. 39 – 61. – Библиогр.: с. 59 – 61 (15 назв).
4. Ма Шуїн. Проблеми психологічної підготовки в системі біологічної освіти / Ма Шуїн // Теорія та методика біологічних досліджень. – 2007. – № 5. – С. 12 – 14. – Бібліогр.: с. 14.
5. Регіональні особливості смертності населення України / Л. А. Чепелевська, Р. О. Моїсеєнко, Г. І. Баторшина [та ін.] // Вісник соціальної гігієни та організації охорони здоров'я України. – 2007. – № 1. – С. 25 – 29. – Бібліогр.: с. 29.
6. Валова І. Нові принципи угоди Базель II / І. Валова; пер. з англ. Н. М. Середи // Банки та банківські системи. – 2007. – Т. 2, № 2. – С. 13 – 20. – Бібліогр.: с. 20.
7. Зеров М. Поетична діяльність Куліша // Українське письменство XIX ст. Від Куліша до Винниченка: (нариси з новітнього укр. письменства): статті / Микола Зеров. – Дрогобич, 2007. – С. 245–291.
8. Третьяк В. В. Возможности использования баз знаний для проектирования технологии взрывной штамповки / В. В. Третьяк, С. А. Стадник, Н. В. Калайтан // Современное состояние использования импульсных источников энергии в промышленности: Междунар. науч.-техн. конф, 3–5 окт. 2007 г.: тезисы докл. – Х., 2007. – С. 33.
9. Чорний Д. Міське самоврядування: тягарі проблем, принади цивілізації / Д. М. Чорний // По лівий бік Дніпра: проблеми модернізації міст України: (кінець XIX – початок XX ст.) / Д. М. Чорний. – Х., 2007. – Розд. 3. – С. 137 – 202.
10. Литвин В.М. Акт проголошення незалежності України // Енциклопедія історії України. – К., 2003. – Т.1: А-В. – С.57-58. – Бібліогр.: с. 58 (10 назв).
11. Василенко Н.Є. Громадсько-політична та культурно-освітня діяльність І.М.Труби // Питання історії України. Історико-культурні аспекти: Зб. наук. праць. – Дніпропетровськ, 1993. – С.72-79.
12. Шийчук А.В. Прямое определение числа разрывов макромолекул по измерениям характеристической вязкости // Украин. хим. журнал. – 1994. – Т.60, № 1. – С. 106 – 108.
13. Giltrow J.P. The influence of temperature on the wear of carbon fiber reinforced resins // ASLE Trans. – 1973. – Vol. 16, N 2. – P. 83 – 90.
14. Влияние динамических нагрузок на изнашивание полимеров, наполненных дисперсными и волокнистыми материалами / Г.А. Сиренко, В.П. Свицерский, И.И. Новиков и др. // Трение и износ. – 1986. – Т. 7. – № 1. – С. 136 – 147.
15. Wear transfer films formed by carbon fiber reinforced epoxy resin on stainless steel / W. Bonfield, B.C. Edwards, A.J. Markham, J.R. White // Wear. – 1976. – Vol. 8, N 1. – P. 113 – 121.

Електронні ресурси

1. Богомольний Б. Р. Медицина екстремальних ситуацій : навч. посіб. для студ. мед. вузів III–IV рівнів акредитації / Б.Р. Богомольний, В.В. Кононенко, П.М. Чуєв. – 80 Min / 700 MB. – Одеса: Одес. мед. ун-т, 2003. – (Бібліотека студента-медика = Medical student's library: започатк. 1999 р.) – 1 електрон. опт. диск (CD-ROM) ; 12 см. – Систем. вимоги: Pentium; 32 Mb RAM ; Windows 95, 98, 2000, XP; MS Word 97-2000. – Назва з контейнера.
2. Розподіл населення найбільш численних національностей за статтю та віком, шлюбним станом, мовними ознаками та рівнем освіти [Електронний ресурс]: За даними Всеукр. перепису населення 2001 р. / Держ. ком. статистики України. Ред.О.Г.Осауленко. – К.: CD-вид-во «Інфодиск», 2004. – 1 електрон. опт. диск (CD-ROM), цв; 12 см. – (Всеукр. перепис населення, 2001). – Систем. вимоги: Pentium-266; 32 Mb RAM; CD ROM Windows 98/2000/NT/XP. – Заголовок з титул. екрану.
3. Спадщина [Електронний ресурс]: Альм. Укранознав. Самвидав. 1988-2000 р.р. Вип 1-4 / Ред. альм. М.І.Жарких. – Електрон. текстові дані (150 Мб). – К.: Корона тор, 2005. – 1 електрон. опт. диск (CD-ROM), цв; 12 см. – Систем. вимоги: Windows 95/98/ME/NT4/2000/XP. Acrobat Reader. – Заголовок з титул. екрану.
4. Бібліотека і доступність інформації у сучасному світі: електронні ресурси науки, культурі та освіті: (Підсумки 10-ї Міжнар. конф. «Крим-2003»). [Електронний ресурс] / Л.Й.Костенко, А.О. Чекмарьов, А.Г.Бровкін, І.А.Павлуша // Бібл. Вісн. – 2003. – №4. – С.43. – Режим доступу до журн. <http://www.nbuv.gov.ua/articles/2003/03klinko.htm>
5. Форум: Електрон. інформ. бюл. – 2005. № 118 – Режим доступу <http://www.mcforum.vinnitsa.com/mail-list/118.html>. – Заголовок з екрану.

Посібники

1. Система оперативного управління підприємством «GroosVeeXXI» Версія 3.30. Рук. користувача. Ч.5, гл.9. Підсистема учета производства / Сост. С. Беслик. – Днепропетровск: Арт-Прес, 2002. – 186 с: ил., табл. – Библиогр.: с. 166-180 (240 наим.).

Звіт про науково-дослідну роботу

1. Проведение испытаний и исследований теплотехнических свойств камер КХС-2-12-В3 и КХС-2-12-К3Ю: Отчет о НИР (промежуточ.) / Всесоюз. заоч. ин-т пищ. пром-ти. – ОЦО 102ТЭ; № ГР 800571; Инв. № В 119692. – М., 1981. – 90 с.

Авторські свідоцтва на винаходи

1. Линейный импульсный модулятор: А.с. 1626362, Украина. МКИ НОЗК7/02 / В.Г.Петров. –№4653428/21; Заявл. 23.03.92; Опубл. 30.03.93, Бюл. № 13. –4 с.: ил.

Патенти на винаходи

1. Масильна композиція: Пат. 18077А, Україна. МКІ С10М1/28; С10М1/18 / Г.О. Сіренко, В.І. Кириченко, Л.М. Кириченко, В.П. Свідерський. – № 95031240; Заявл. 20.03.95; Опубл. 17.06.97, Бюл. № 5. – 5 с
2. Microfilming system with zone controlled adaptive lighting: Пат. 4601572, США. МКИ G 03 В 27 / D.S.Wise (США); McGraw-Hill Inc. – №721205; Заявл. 09.04.85; Опубл. 22.06.86, НКІ 355/68. – 3 с.

Збірники наукових праць

1. Пластичные смазки и твердые смазочные покрытия: Труды Всесоюз. науч.-исследов. ин-та нефтеперерабат. промышл. / Под ред. Е.М. Никонорова. – М.: Химия. – 1969. – Вып. XI. – 288 с.: ил., табл. – Библиогр. в конце ст.
2. Обчислювальна і прикладна математика: Зб. Наук.праць. – К.: Либідь, 1993. – 99 с.: ил., табл. – Бібліогр. в кінці ст.
3. Сиренко Г.А., Свідерський В.П., Тараненко С.Н. Теплофизические и антифрикционные свойства композитов на основе термостойких полимеров // Проблемы изнашивания: Респ. межвед. науч.-техн. сб. – К.: Техніка, 1992. – Вып. 42. – С. 36 – 38: ил., табл. – Библиогр.: с. 38 (15 наимен.).

Скорочена назва міста видавництва: К.(Київ); М.(Москва); Л.(Ленінград); Спб.(Санкт-Петербург); М.-Л.(Москва-Ленінград); Київ-Харків; Львів; Харків; Івано-Франківськ тощо.

Після літератури подаються

- **Відомості про автора (авторів):** прізвище, ім'я, по-батькові, науковий ступінь, вчене звання, посада, повна поштова адреса, адрес для листування, роб. і дом. тел., моб.тел., факс, e-mail, інші дані про автора для зацікавлення читачів.
- **Рецензент:** Прізвище, ініціали, вчене звання, науковий ступінь, посада, установа. Наприклад: Сіренко Г.О., професор, доктор технічних наук, завідувач кафедри теоретичної і прикладної хімії Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника.

Зауваги до тексту:

- У **назві статті** не допускається запис скорочень, навіть загальноприйнятих.
- **Всі одиниці** розмірностей повинні бути у Міжнародній системі одиниць (SI).
- **Рівняння** необхідно друкувати у редакторі формул MS Equation Editor та давати визначення величин, що з'являються в тексті вперше. Допускається написання формул на А-4 над двома колонками. Всі математичні та хімічні рівняння повинні мати наскрізну нумерацію в дужках (...) справа.
- **Таблиці** повинні бути виконані на окремих сторінках у табличних редакторах. Нумерація таблиць (таблиця 1) без крапки, під нею – назва таблиці, якщо таблиця переноситься на наступну сторінку, то над таблицею друкують: «Продовження табл.1» і повторюють назви колонок. Назви колонок друкують із заглавної літери. Допускається розміщення таблиць на А-4 над двома колонками тексту.
- **Рисунки** виконуються шириною до 80 мм або до 160 мм. Кожен рисунок подається на окремому аркуші (на зворотній стороні вказують номер рисунка, прізвище першого автора та скорочену назву до рисунку). Товщина вісі на графіках повинна складати ~ 0,5 pt, товщина кривих ~ 1,0 pt. Рисунки повинні бути якісні, розміри підписів до осей та скалі ~ 10 та 12 pt при вказаних розмірах відповідно. Допускається розміщення рисунка до 80 мм над однією з колонок тексту, а до 160 мм над двома колонками тексту.
- **Підписи до рисунків і таблиць** (у кінці тексту крапка не ставиться) друкуються на окремому аркуші через 1 інтервал 10-12 кеглем, наприклад:

Рис.1. Двовимірні перерізи функції відгуку коефіцієнта тертя в кінці другого етапу при фіксованому значенні вмісту твердого мастила $C_{MoS_2} = 9\%$ ($X_1 = 0$) та фіксованому часі змішування композиції.

Рис. 2. – Об'ємний (масовий) розподіл Вейбулла (*a*) і гамма-розподіл (*b*) за довжинами вуглецевого волокна УТМ-8 після подрібнення довгих (3–15мм) волокон в дробарці МРП-1 протягом:
1 – 3; 2 – 5; 3 – 8; 4 – 10; 5 – 15; 6 – 20; 7 – 30хв.

Таблиця 1. Термомеханічні характеристики епоксидних композицій

Зауваження:

- У тексті статті посилаються: рис. 1; рис. 1-3, рис. 1,2; рис. 1.4,6-8; табл. 1; табл. 2-4, табл. 1.5; табл. 3.4.7-9.
- Якщо табл. 1 переноситься на наступну сторінку, то переносять і її назву у формі:
Продовження табл. 2.

При цьому повторюється головка таблиці.

- **Ілюстрації** приймаються до друку тільки високоякісні, підписи і символи в які повинні бути вдруковані. Не приймаються до друку негативи і слайди.
- **Світлинні (фотографії)** повинні надаватися у вигляді оригінальних відбитків.

3. Електронна версія Вісника Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника. Серія Хімія. Вип. V (2008) прийнята до загальнодержавного електронного депозитарію наукових видань для зберігання в Національній бібліотеці України імені В.І. Вернадського і представлена на порталі наукової періодики НАНУ.

РЕДАКЦІЙНА КОЛЕГІЯ

ЗМІСТ

НЕОРГАНІЧНА ХЕМІЯ

- О.М. Дуда, І.Ю. Костів. Термічна обробка природного доломіту і взаємодія одержаних продуктів з водою.....4
- Т.Р. Татарчук. Вплив домішок оксидів лужних металів на природу активних центрів гематиту.....8

ХЕМІЯ ТВЕРДОГО ТІЛА

- В.В. Прокопів (мол.). p_x - P - T -діаграми рівноваги для CdTe, PbTe, SnTe при двотемпературному відпалі.....14
- Л.В. Туровська. Легування плюмбум телуриду перехідними металами (Co, Ni).....21

ФІЗИКА І ХЕМІЯ ПОВЕРХНІ ТВЕРДОГО ТІЛА

- С.І. Яремій. Кристалічна структура приповерхневих шарів монокристалів $Gd_3Ga_5O_{12}$, імплантованих йонами He^+26
- О.О. Григорук. Магнітна і кристалічна мікроструктури плівок залізо-ітрієвого гранату (ЗІГ), імплантованих йонами фосфору та кисню.....37
- Р.І. Никируй. Структура та фізико-хімічні властивості плівок халькогенідів плюмбуму, отриманих із газодинамічного потоку пари.....48

ФІЗИКА І ХЕМІЯ КОЛОЇДНИХ СИСТЕМ

- Б.Я. Депутат. Синтез, кристалічна структура та електричні властивості керамік $Li_2O - Fe_2O_3 - Al_2O_3$ на межі метастабільних станів.....59

ОРГАНІЧНА ХЕМІЯ

- О.М. Верста-Ядлош. Вплив метильного замісника в β -положенні хінолінового ядра на величини порядків зв'язків індолінових похідних четвертинних солей 1-Алкіл(Арил)-3,4-диметилхінолінію.....73

ФІЗИЧНА ХЕМІЯ

- М.І. Артус, І.Ю. Костів. Дослідження реакцій конверсії хлоридних калійних і калійно-магнієвих мінералів із натрій сульфатом.....77

МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

- Л.В. Базюк, Н.В. Мещерякова. Методи визначення ентальпії металів та стопів (огляд).....81

ХЕМІЧНА ТЕХНОЛОГІЯ

О.Б. Целішев. Аналіза енергетичних та економічних показників процесу прямої конверсії метану в метанол у «м'яких» умовах.....	90
---	----

ТРИБОПОВЕРХНЕВІ ЯВИЩА

Л.М. Солтис, Г.О. Сіренко, Л.Я. Мідак. Вплив орієнтації волокнистих наповнювачів полімерного композиту на зношування та параметри мікрошорсткоти поверхонь тертя.....	95
---	----

НАВЧАЛЬНІ ПРОГРАМИ З ХЕМІЇ

Г.О. Сіренко, М.А. Мазепа, Л.В. Базюк. Навчальна програма поглибленого вивчення спеціального курсу «Фармацевтична хемія та фармакологія».....	105
Г.О. Сіренко, І.В. Мазепа, О.В. Кузишин. Навчальна програма поглибленого вивчення спеціального курсу «Медична хемія».....	117
Г.О. Сіренко, І.В. Мазепа, Л.Я. Мідак. Навчальна програма поглибленого вивчення спеціального курсу «Токсикологічна хемія».....	133
Г.О. Сіренко, Л.М. Солтис, О.В. Шийчук. Навчальна програма поглибленого вивчення спеціального курсу «Методологія наукових досліджень».....	143
Г.О. Сіренко, О.В. Кузишин, Т.Р. Татарчук. Навчальна програма поглибленого вивчення спеціального курсу «Біонеорганічна хемія».....	154
Г.О. Сіренко, Л.В. Базюк. Навчальна програма поглибленого вивчення спеціального курсу «Хемія неорганічних волокон».....	162

ПЕРСОНАЛІЇ

Г.О. Сіренко.....	166
-------------------	-----

ПРАВИЛА ДЛЯ АВТОРІВ	168
----------------------------------	-----

CONTENT

INORGANIC CHEMISTRY

- O.M. Duda, I.Yu. Kostiv. Thermal processing of natural dolomite cooperating of the got foods with water.....4
- T.R. Tatarchuk. Influence of impurity oxides of alkali metals on the nature of active centers of hematite.....8

CHEMISTRY OF SOLID STATE

- V.V. Prokopiv (Jr). n_x -P-T-diagrams of equilibrium for CdTe, PbTe, SnTe of two temperature annealing.....14
- L.V. Turovska. Doping of lead telluride by transition metals (Co, Ni).....21

PHYSICS AND CHEMISTRY OF SURFACE OF SOLID STATE

- S.I. Yaremiy. The crystal structure of near-surface layers of $Gd_3Ga_5O_{12}$ single crystals implanted by He^+ ions.....26
- O.O. Grygoruk. The magnetic and crystalline microstructures of yttrium-iron garnet films implanted by the ions of phosphorus and oxygen.....37
- R.I. Nykyruy. Structure and physical properties of films of lead chalcogenides obtained from gas-dynamic stream of steam.....48

PHYSICS AND CHEMISTRY OF COLLOIDAL SYSTEMS

- B.Ya. Deputat. Synthesis, crystal structure and electric properties of ceramics $Li_2O - Fe_2O_3 - Al_2O_3$ on transition to metastable condition.....59

ORGANIC CHEMISTRY

- O.M. Versta-Yadlosk. Influence of methyl substitute in β -position of quinoline nucleus on the values of orders bonds of indoline derivatives of quaternary salts of 1-Alk(Ar)-3,4-dimethylquinoline.....73

PHYSICAL CHEMISTRY

- M.I. Artus, I.Yu. Kostiv. Research reactions conversion of chloride, potassium and potassium-magnesium minerals from sodium sulphate.....77

METHODS OF RESEARCH

- L.V. Bazyuk, N.V. Meshcheryakova. Methods of determination the enthalpy of metals and alloys (review).....81

CHEMICAL TECHNOLOGY

A.B. Tselishchev. Analysis energy and economic factors of the process to direct conversion of the methane in methanol in "soft" condition.....	90
--	----

TRIBOSURFACE PHENOMENA

L.M. Soltys, H.O. Sirenko, L.Ya. Midak. The influence of orientation of fibrous fillers of polymer composite on the wear and microroughness parameters of friction surfaces.....	95
--	----

CURRICULUMS OF CHEMISTRY

H.O. Sirenko, M.A. Mazepa, L.V. Bazyuk. Curriculum of deep study of special course "Pharmaceutical chemistry and pharmacology".....	105
H.O. Sirenko, I.V. Mazepa, O.V. Kuzyshyn. Curriculum of deep study of special course "Medical chemistry".....	117
H.O. Sirenko, I.V. Mazepa, L.Ya. Midak. Curriculum of deep study of special course "Toxicological chemistry".....	133
H.O. Sirenko, L.M. Soltys, O.V. Shyichuk. Curriculum of deep study of special course "Methodology of scientific research".....	143
H.O. Sirenko, O.V. Kuzyshyn, T.R. Tatarchuk. Curriculum of deep study of special course "Bioinorganic chemistry".....	154
H.O. Sirenko, L.V. Bazyuk. Curriculum of deep study of special course "Chemistry of inorganic fibers".....	162

PERSONS

H.O. Sirenko.....	166
-------------------	-----

RULES FOR AUTHORS	168
--------------------------------	-----