

Міністерство освіти і науки, молоді та
спорту України
Прикарпатський національний університет
імені Василя Стефаника



ВІСНИК
Прикарпатського
національного
університету
імені Василя Стефаника

ВИПУСК XVI

Серія Хімія

ФІЗИЧНІ МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ РЕЧОВИН

2012

УДК 544.723:549.67

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ, МОЛОДІ ТА
СПОРТУ УКРАЇНИ**

**ВІСНИК
ПРИКАРПАТСЬКОГО НАЦІОНАЛЬНОГО
УНІВЕРСИТЕТУ**

імені Василя Стефаника

СЕРІЯ ХІМІЯ

ВИПУСК XVI



**Івано-Франківськ
2012**

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ, МОЛОДІ ТА
СПОРТУ УКРАЇНИ**

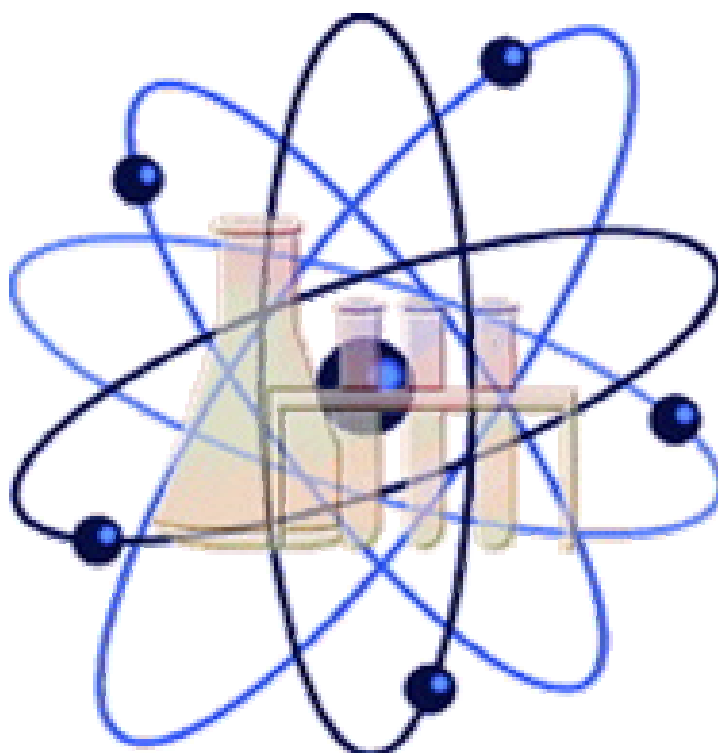
**Прикарпатський національний університет
імені Василя Стефаника**

ВІСНИК

**Прикарпатського національного університету
імені Василя Стефаника**

Серія ХІМІЯ

ВИПУСК XVI



**ФІЗИЧНІ МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ РЕЧОВИН
ФІЗИКА ТА ХЕМІЯ ПОВЕРХНІ ТВЕРДОГО ТІЛА
ФІЗИКА ТА ХЕМІЯ КОЛОЇДНИХ СИСТЕМ
НЕОРГАНІЧНА ХЕМІЯ
ОРГАНІЧНА ХЕМІЯ
ФІЗИЧНА ХЕМІЯ
БІОЛЮГІЧНА ХЕМІЯ
ЕЛЕКТРОХЕМІЯ
ХЕМІЯ МАСТИЛЬНИХ МАТЕРІАЛІВ
ФАХОВА ІНОЗЕМНА МОВА ДЛЯ ХЕМІКІВ
НАВЧАЛЬНІ ПРОГРАМИ З ХЕМІЇ
ХЕМІЧНІ НОВИНИ
ПРАВИЛА ДЛЯ АВТОРІВ**

*Друкується за ухвалою Вченої Ради Прикарпатського національного
університету імені Василя Стефаника.
Протокол № 1 від 31.01.2012.*

Редакційна колегія: д.х.н. І.Ф. МИРОНЮК (головний редактор), д.т.н., проф. Г.О. СІРЕНКО (заступник головного редактора), Л.М. СОЛТИС (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. КОСТИВ, 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: 2012. – Випуск XVI. – 200 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. Chemistry. –
Ivano-Frankivsk: 2012. – Part XVI. – 200 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. Свідectво 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.

Міністерство освіти і науки, молоді та спорту України
Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника

Наукове видання

ВІСНИК

Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника

Серія Хімія. Випуск XVI. 2012.

Видається з 1995 р.

Адреса редакційної колегії:

76000, м. Івано-Франківськ, вул. Галицька, 201, авд. 718 (7 поверх).
Тел. 0342.59.61.69; 0342.77.64.15; 096.813.93.53.

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

NEWSLETTER

Pecarpathian National University named after Vasyl Stefanyk
Herald. Chemistry. Part XVI. 2012.

Published since 1995

Editorial address:

Institute of Natural Sciences, Precarpathian National University named after Vasyl Stefanyk,
201, Galytska Str., Ivano-Frankivsk, 76000, Ukraine.
Tel. 0342.59.61.69; 0342.77.64.15; 096.813.93.53.

Листування

Катедра неорганічної та фізичної хемії,
Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,
вул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, 76025, Україна.

E-mail: orijant@gmail.com

Correspondence

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

E-mail: orijant@gmail.com

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.

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 12.11.2012 р. Формат 60×84. Папір офсетний. Гарнітура «Times New Roman». Умовн. друк. арк. – 10,4. Обл. вид. арк. – 10,9. Замов. 50. Наклад 100 примір.

Видавець

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

Я.С. Криворучко¹, Л.Б. Лерман²

Визначення ефективної діелектричної проникності, коефіцієнтів відбиття та прозорості електромагнітного випромінювання армованими полімерами

¹Національний університет біоресурсів і природокористування України,
вул. Героїв оборони, 15, м. Київ-41, 0341, Україна

²Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка Національної академії наук України,
вул. Генерала Наумова, 17, м. Київ, 03164, Україна

Розглянуті математичні моделі, які визначають ефективну діелектричну проникність армованих полімерів типу склопластиків і враховують наявність в них пор. За допомогою відомих формул визначення діелектричної функції гетерогенних систем запропоновано метод визначення цих функцій, в якому поєднуються узагальнені рівняння Дж. Максвелла-Гарнетта для гетерогенних систем і статистичних моделей К. Ліхтенекера. Наведено результати розрахунків для склопластиків і отримані дані співставлені з експериментальними. Знайдено значення ефективної діелектричної проникності при різному вмісті води і повітря в порах, які порівняні з результатами вимірювання. Показано, що вода в порах склопластику суттєво впливає на коефіцієнти відбиття і прозорості для плоскої електромагнітної хвилі.

Ключові слова: математичні моделі, склопластик, діелектрична проникність.

Ya.S. Kryvoruchko¹, L.B. Lerman²

Determination of Effective Permeability and Absorption of the Reinforced Polymers

¹National University of Bioresources and Nature Management of Ukraine,
15, Heroes of Defence Str., Kyiv-41, 0341, Ukraine

²Chuyko Institute of Surface Chemistry National Academy of Sciences of Ukraine,
17, General Naumov Str., Kyiv, 03164, Ukraine

A mathematical model, describing the effective permeability of the reinforced polymers of fiberglass type is considered. With using the known formulas for permeability function of the heterogeneous systems the effective method of determination of this function is propose. In this approach generalized equations of Maksvell-Garnetta for the heterogeneous systems and statistical models of Likhteneckera are joined together. The results of calculations are obtained for pore fiberglass. The values of effective permeability are found at different maintenance of water and air in pores. For dried material the comparing with experimental data is fulfilled. Influence of presence of water in pores on a reflectivity plane electromagnetic waves is studied.

Key words: mathematical models, fiberglass, dielectric permittivity.

Стаття постуила до редакції 18.09.2012; прийнята до друку 09.11.2012.

Вступ

Армовані полімери, наприклад, склопластики, мають широке практичне застосування. Такі матеріали використовуються у різних галузях техніки, зокрема у радіотехнічних конструкціях (радіопрозорих авіаційних обтічників та наземних укріттях, корабельних пристроях тощо) [1]. Внаслідок того, що діелектрична проникність

(ДП) води становить ($\epsilon_w \approx 80$ одиниць) у діапазоні надвисоких частот (НВЧ) значно більша за ДП скла і полімеру ($\epsilon = 3\div 8$), навіть невелика її кількість у склопластику значно впливає на діелектричні характеристики армованого матеріалу і, відповідно, на радіотехнічні характеристики. Теоретичне визначення цього впливу є актуальним завданням. Армований полімер, якщо не враховувати його конкретну геометричну структуру, можна розглядати як дисперсну систему (ДС). Для ви-

значення ДП таких систем запропоновано багато формул, аналіз яких можна знайти в роботах [2, 3].

Склопластик можна віднести до тіл, які містять пори. Останні завжди виникають під час технологічних операцій на межі розділу фаз волокно-матриця, а також завдяки неповному просмоктуванню скляних волокон полімером-матрицею. На практиці пористі тіла не є чисто двофазними системами, а містять декілька фракцій. Як правило, лише частина внутрішнього об'єму пор заповнена водою або іншою речовиною, а за межами цієї частини в порах лишається повітря. Також у таких тілах одночасно можуть існувати пори повністю заповнені рідиною або повітрям. Для пористо-капілярного середовища капіляри теж можуть бути неповністю заповнені рідиною, і в них також виникають ділянки, в яких зберігається повітря. Звичайно, визначити дійсну внутрішню будову таких тіл майже неможливо, але певні оцінки ефективної ДП, які ґрунтуються на апріорній заданості об'ємних часток фракцій, отримати можна.

Мета даної роботи полягала у тому, щоби для означених систем теоретично визначити ЕДП, коефіцієнти відбиття та прозорості в діапазоні НВЧ, а розрахунки значень ЕДП склопластику порівняти з експериментальними даними та виявити вплив присутності води на зміни радіопрозорості склопластикових конструкцій.

I. Експериментальна частина та теоретичні моделі

1.1. Матеріали. Розглянемо склопластиковий лист і врахуємо наявність у ньому системи пор. Найчастіше у склопластиках частка скляних волокон складає 60-70%, а решту займає полімеризована смола. Пори, які присутні у волокнах і в смолі склопластику, заповнені спочатку вологим повітрям, а з часом – накопичують вологу за рахунок дифузії і руху рідини по капілярах, а також за рахунок виникнення конденсату, який утворюється під час проходження вологого повітря через точки роси у процесах технологічних операцій та експлуатації склопластикових конструкцій. Частку, яку займає повітря, точно визначити досить важко, але в процесі певних технологічних операцій отримання матеріалу її можна знайти наступним чином. Вагу смоли можна виміряти безпосередньо під час просмоктування скловолокон. Вагу полімеризованого зразка можна визначити прямим зважуванням, а методом випалювання – знайти масу чистого скла.

1.2. Фізичні та математичні моделі. У цій роботі пропонується модель, яка враховує наявність пор, частково заповнених водою. Властивості таких систем на сьогодні досліджені недостатньо. Серед формул, які застосовуються для розрахунку ефективної діелектричної проникності (ЕДП) гетерогенних ДС, відмітимо узагальнену

формулу Дж. Максвелла-Гарнетта [2] та роботи К. Ліхтенекера [4-6]. Модель будується наступним чином. Вважається, що ДС складається із скляних волокон і полімерної матриці. Для такої двофазної системи записується формальна формула К. Ліхтенекера. Після цього приймається припущення, що скловолокно і матриця містять повітряні включення, частково заповнені водою, і для визначення ДП отриманих трифазних систем (скло-повітря-вода, смола-повітря-вода) використовується узагальнена формула Дж. Максвелла-Гарнетта, а отримані вирази підставляються у формулу К. Ліхтенекера.

II. Результати та обговорення

2.1. Визначення ефективної діелектричної проникності армованого полімеру.

1. Для армованого діелектрика (склопластику) приймемо таку модель. Ідеальний композит, що не містить пор, складається з полімерної матриці і армуючого матеріалу, ДП яких дорівнює:

$$\epsilon_{res} = \epsilon'_{res} + i\epsilon''_{res} = \epsilon'_{res}(1 + \operatorname{tg}\delta_{res}), \quad (1)$$

$$\epsilon_{gl} = \epsilon'_{gl} + \epsilon''_{gl} = \epsilon'_{gl}(1 + \operatorname{tg}\delta_{gl}) \quad (2)$$

відповідно. Приймемо для них такі значення:

$$\epsilon'_{res} = 3,5; \quad \epsilon''_{res} = 0,005; \quad \epsilon'_{gl} = 5,5; \quad \epsilon''_{gl} = 0,04. \quad (3)$$

Для визначення ЕДП $\tilde{\epsilon}$ ідеального армованого матеріалу скористаємось формулою К. Ліхтенекера [2, 4-6] з показником $k=1/3$:

$$\tilde{\epsilon} = \left(f_{res} \sqrt[3]{\epsilon_{res}} + f_{gl} \sqrt[3]{\epsilon_{gl}} \right)^3, \quad (4)$$

де f_{res}, f_{gl} – об'ємні частки смоли і скла відповідно.

У розрахунках приймемо, що $f_{res}=0,3, f_{gl}=0,7$.

2. Практично створити ідеальний матеріал неможливо, тому в ньому завжди будуть присутні пори, які можуть виникати як у смолі, так і у скловолокнах та у проміжках між скловолокнами, а також поблизу поверхонь розділу фаз між смолою і скловолокнами. Отже, і смолу, і скловолокна можна розглядати незалежно як матеріали з двома видами включень: повітрям і водою. Об'ємна частка цих включень незначна (інакше матеріал не буде мати необхідні механічні характеристики), тому для визначення ϵ_{res} та ϵ_{gl} можна скористатися узагальненою формулою Дж. Максвелла-Гарнетта для двох фракцій [2]. Отже, ЕДП смоли і скловолокна буде змінюватись у залежності від об'ємної частки включень, тому, в формулу (4) необхідно підставляти нові значення ϵ_{res} та ϵ_{gl} , які позначимо через $\hat{\epsilon}_{res}$ і $\hat{\epsilon}_{gl}$ та визначимо за формулами, які впливають безпосередньо із узагальненої формули Дж. Максвелла-Гарнетта:

$$\epsilon_{res} = \epsilon_{res} \frac{1 + 2 \left(f_{air} \frac{1 - \epsilon_{res}}{1 + 2\epsilon_{res}} + f_w \frac{\epsilon_w - \epsilon_{res}}{\epsilon_w + 2\epsilon_{res}} \right)}{1 - \left(f_{air} \frac{1 - \epsilon_{res}}{1 + 2\epsilon_{res}} + f_w \frac{\epsilon_w - \epsilon_{res}}{\epsilon_w + 2\epsilon_{res}} \right)}, \quad (5)$$

$$\epsilon_{gl} = \epsilon_{gl} \frac{1 + 2 \left(f_{air} \frac{1 - \epsilon_{gl}}{1 + 2\epsilon_{gl}} + f_w \frac{\epsilon_w - \epsilon_{gl}}{\epsilon_w + 2\epsilon_{gl}} \right)}{1 - \left(f_{air} \frac{1 - \epsilon_{gl}}{1 + 2\epsilon_{gl}} + f_w \frac{\epsilon_w - \epsilon_{gl}}{\epsilon_w + 2\epsilon_{gl}} \right)}. \quad (6)$$

При цьому змінюються і об'ємні частки чистого в'язучого – полімерної матриці – і чистого скловолокна, тому формула (4) набуває вигляду:

$$\tilde{\epsilon} = \left(\hat{f}_{res} \sqrt[3]{\hat{\epsilon}_{res}} + \hat{f}_{gl} \sqrt[3]{\hat{\epsilon}_{gl}} \right)^3, \quad (7)$$

де $\hat{f}_{res}$ та $\hat{f}_{gl}$ скориговані значення об'ємних часток.

Будемо змінювати об'ємну частку води, збираючи суму часток води + повітря сталими $f_{air} + f_w = 0,1$. Результати розрахунків зведено у табл. 1.

З даних, наведених у табл. 1, випливає, що наявність пор, які заповнені повітрям, веде до зменшення значень дійсної частини ЕДП у порівнянні з ідеальним матеріалом без пор. Наявність повітряних пор приводить до суттєвого зниження ДП у порівнянні з ідеальним матеріалом. Під час збільшення частки води у порах дійсна та уявна частини ЕДП поступово зростають і в порівнянні з випадком, коли пори заповнені тільки повітрям, дійсна частина збільшується на 15%, а уявна – на 21%. Одночасно, тангенс діелектричних втрат $\text{tg}\delta$ змінюється тільки у третьому знаку.

Таблиця 1

Ефективні діелектричні характеристики склопластику при різних співвідношеннях води і повітря в порах

Об'ємна частка		Ефективні діелектричні характеристики		
води, f_w	повітря, f_{air}	$\tilde{\epsilon}'$	$\tilde{\epsilon}''$	$\text{tg}\delta$
пори відсутні		4,64	0,15	0,032
0,00	0,10	4,27	0,14	0,033
0,02	0,08	4,40	0,15	0,034
0,04	0,06	4,53	0,15	0,033
0,06	0,04	4,66	0,16	0,034
0,08	0,02	4,78	0,16	0,034
0,10	0,00	4,90	0,17	0,035

3. Порівняємо знайдені значення з експериментальними результатами визначення діелектричних характеристик склопластиків різного типу. Ці властивості залежать від типу склотканини та використаного полімеру. Досліди по визначенню ϵ і $\text{tg}\delta$ проводились у хвильоводі при довжині хвилі 3 см за стандартною методикою Інституту хемії поверхні НАН України. Результати наведено в табл. 2.

Порівнюючи експериментальні результати (табл. 2) з даними, наведеними в другому рядку табл. 1, можна стверджувати, що в межах достатньо простої математичної моделі може бути досягнута досить добра узгодженість результатів незалежно від типу склопластику. Для сухого епоксифенольного склопластику (колонка 1 у табл. 2) розбіжність визначення дійсної частини ДП складає близько 2%, але для $\text{tg}\delta$ розбіжність досягає майже 50%. Це можна пояснити наближеним характером обраної математичної моделі і недостатньо точним заданням ДП скловолокна і смоли.

Таблиця 2

Експериментальні значення діелектричних характеристик деяких склопластиків

Склопластик на основі епоксифенольного в'язучого і тканини типу Т10 з алюмоборосілікатного скла		Склопластик на основі епоксифенольного в'язучого і кварцової тканини		Склопластик на основі поліефірного в'язучого і тканини типу Т10 з алюмоборосілікатного скла	
ϵ	$\text{tg}\delta$	ϵ	$\text{tg}\delta$	ϵ	$\text{tg}\delta$
4,2±3 %	0,02±5 %	3,8±5 %	0,003±10 %	4,0±3 %	0,015±8 %

2.2. Вплив вмісту води на коефіцієнти відбиття та прозорості електромагнітного

випромінювання армованими полімерами.

1. Для визначення радіотехнічних характеристик використаємо імпедансний метод [7, 8], застосований у наших роботах [9-13]. Отже, для n шарів комплексні коефіцієнти відбиття V і прозорості W для плоскої хвилі, яка падає під кутом θ на зовнішню поверхню твердого тіла, обчислюється за формулою:

$$V = \frac{Z_{ex}^{(n)} - Z_{n+1}}{Z_{ex}^{(n)} + Z_{n+1}}, \quad (8)$$

де $W = 1 + V$.

У формулах (5, 6) вхідний імпеданс обчислюється рекурентно:

$$Z_{ex}^{(n)} = \frac{Z_{ex}^{(n-1)} - iZ_n \operatorname{tg}(k_{nz} d_n)}{Z_n - iZ_{ex}^{(n-1)} \operatorname{tg}(k_{nz} d_n)} Z_n, \quad (9)$$

де k_{nz} – хвильові числа, d_n – товщина n -го шару, а імпеданси шарів визначаються виразами:

$$Z_j = Z_j^0 / \cos \theta_j, \quad (10)$$

$$Z_j = Z_j^0 \cos \theta_j, \quad (11)$$

відповідно для перпендикулярної і паралельної поляризації електромагнітних хвиль (ЕМХ);

θ_j – кути заломлення хвилі після проходження повз j -й шар.

Хвильовий опір j -го шару позначимо через:

$$Z_j^0 = (\mu_j / \varepsilon_j)^{1/2}. \quad (12)$$

Зауважимо, що для комплексних ДП шарів і хвильових чисел коефіцієнти відбиття і прозорості теж будуть комплексними числами. Зазвичай вводять коефіцієнти відбиття та прозорості за потужністю, які визначаються співвідношеннями:

$$|R|^2 = V \cdot V^*, \quad |T|^2 = W \cdot W^*, \quad (13)$$

де V^* , W^* – комплексно спряжені числа.

2. Наведені формули дозволяють повністю розв'язати завдання щодо встановлення залежності коефіцієнтів відбиття та прозорості під час проходження плоских ЕМХ через шарувате покриття в залежності від довжини плоскої хвилі (частоти), кута падіння і поляризації. Для оцінки впливу присутності води у порах і отриманих значень ДП знайдемо коефіцієнти відбиття і прозорості за потужністю від листового склопластику. Під час розрахунків прийнято, що довжина хвилі 8 мм, товщина склопластику 2 мм. Діелектричні характеристики приймемо згідно з даними, наведеними в табл. 2. Результати для двох видів поляризацій показані на рис. 1 та рис. 2.

3.3 наведених даних впливає наступне. Для обраних значень параметрів структури вплив вмісту води в матеріалі несуттєво впливає на радіотехнічні характеристики матеріалу. Для коефіцієнта відбиття на графіках чітко спостерігається кут Брюстера $\approx 45^\circ$ (для різних значень ДП) на кривих для паралельно поляризованої хвилі і максимум прозорості $\approx 63^\circ$ теж для

паралельно поляризованої хвилі. Це пояснюється тим, що товщина склопластику вибрана з умови максимуму прозорості (напівхвильова стінка, розмір якої під час нормального падіння визначається за умови:

$$d = \lambda / (2\sqrt{\varepsilon'}) \approx 2 \text{ мм}. \quad (14)$$

Оскільки в розрахунках $\varepsilon' > 4$, то і максимум прозорості зсувається в ділянку більших кутів. Найбільш суттєво прозорість зменшується для малих кутів і для нормального падіння ЕМХ зменшується з 87 до 79%, а відбиття збільшується з 0,75 до 6,9%. При цьому вплив вмісту води є більш суттєвим для перпендикулярної поляризації у порівнянні з паралельно поляризованою хвилею за великих кутів сканування. Звичайно, при збільшенні вмісту води цей вплив буде зростати.

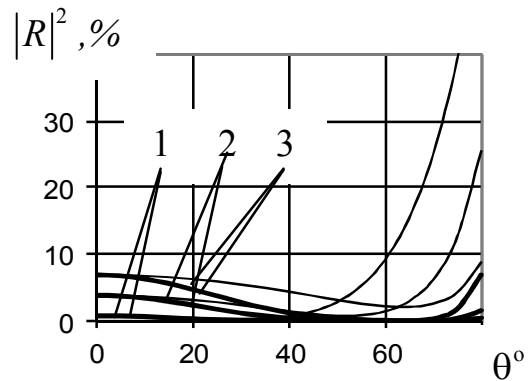


Рис. 1. Коефіцієнт відбиття від листового склопластику для різного вмісту води і повітря в порах: 1 $\square f_w=0, f_{air}=0,1$; 2 $\square f_w=0,04, f_{air}=0,06$; 3 $\square f_w=0,1, f_{air}=0,0$.

— паралельна поляризація
— перпендикулярна поляризація

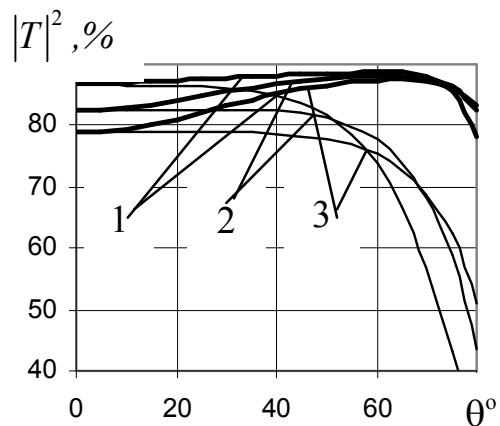


Рис. 2. Коефіцієнт прозорості листового склопластику за різним вмістом води і повітря в порах: 1 $\square f_w=0, f_{air}=0,1$; 2 $\square f_w=0,04, f_{air}=0,06$; 3 $\square f_w=0,1, f_{air}=0,0$.

— паралельна поляризація
— перпендикулярна поляризація

Висновки

1. На прикладі армованого полімеру (склопластику) запропонована методика знаходження ефективної діелектричної проникності гетерогенних систем, які містять більш, ніж дві фракції (полімерна матриця, скло, вода і повітря в порах).

2. Встановлено вплив одночасної присутності води і повітря в порах на ефективну діелектричну проникність композиту, зокрема, отримано

чисельні результати залежності ефективної діелектричної проникності для епоксіфенольного склопластику від об'ємних часток води і повітря в порах.

3. Показано, що присутність води в порах приводить до зміни ЕДП склопластику і в міліметровому діапазоні НВЧ суттєво впливає на коефіцієнти прозорості і відбиття плоскої електромагнітної хвилі.

Література

1. **Гуртовник И.Г.** Радиопрозрачные изделия из стеклопластиков / И.Г. Гуртовник – Москва: Мир, 2003. – 320 с.
2. **Венгер Е.Ф.** Оптика малих частинок і дисперсних середовищ / Е.Ф. Венгер, А.В. Гончаренко, М.Л. Дмитрук. – Київ: Наукова думка, 1999. – 348 с.
3. **Криворучко Я.С.** Визначення ефективної діелектричної проникності гетерогенних середовищ та оцінка вмісту вологи в ґрунтах / Я.С. Криворучко // Поверхность. – 2011. – Вып. 3(18). – С. 22-28.
4. **Bruggeman D.A.J.** Berechnung verschiedener physikalischer konstanten von heterigenen Substanzen. P. II / D.A.J. Bruggeman // Ann. Phys. (Leipzig). – 1935. – Vol. 24, №. 8. – P. 665-679.
5. **Lichtenecker K.** Dielectrizitats konstante naturlicher und Kunstlicher Mischkorper / K.Lichtenecker // Physik Z. – 1926. – B. 27. – P. 115-255.
6. **Jayannavar A.M.** Generalization of Bruggeman's unsymmetrical effective-medium theory to a three-component composite / A.M. Jayannavar, N. Kumar // Phys. Rev. B. – 1991. – Vol.44, № 21. – P. 12014-12015.
7. **Бреховских Л.М.** Волны в слоистых средах / Л.М. Бреховских – Москва: Наука, 1973. – 343 с.
8. **Бреховских Л.М.** Акустика слоистых сред / Л.М. Бреховских, О.А.Годин. – Москва: Наука, 1989. – 416 с.
9. **Криворучко Я.С.** Чисельно-аналітичне розв'язання рівнянь Максвелла для неоднорідного шару з комплексними діелектричною і магнітною проникностями / Я.С. Криворучко, Л.Б. Лерман // XII Міжнародна наукова конференція ім. акад. М. Кравчука, 15-17 травня 2008 р.: зб. наук. праць за матеріалами конференції. – К., 2008. – С. 218.
10. **Визначення вологості** пористих середовищ з використанням методів радіометрії (обернені задачі) / Я.С. Криворучко, Л.Б. Лерман, М.О. Лющенко, Р.Я. Якимів // Вісник Національного технічного університету «Київський політехнічний інститут. Сер. Радіотехніка. Радіоапаратуробудування. – 2007. – Вып. 35. – С. 49-53.
11. **Обратные задачи** оптической и диэлектрической спектроскопии суспензий наночастиц и увлажненных пористых сред / Я.С. Криворучко, Л.Б. Лерман, М.А. Лющенко, Н.Г. Шкода, С.В. Шостак // Химия, физика и технология поверхности. – 2008. – Вып. 14. – С. 73-90.
12. **Криворучко Я.С.** Взаємодія електромагнітного випромінювання з металевими наночастиками на поверхні твердого тіла / Я.С. Криворучко, Л.Б. Лерман, М.О. Лющенко // Поверхность. – 2009. – Вып. 1(16). – С.271-277.
13. **Криворучко Я.С.** Відбиття електромагнітного випромінювання від багаточастотних металевих нанопокриттів / Я.С. Криворучко, Л.Б. Лерман, М.О. Лющенко // Поверхность. – 2010. – Вып. 2(17). – С. 7-13.

Криворучко Яніна Сергіївна – викладач математики Відокремленого підрозділу «Немішайвський агротехнічний коледж»; e-mail: krayana@ukr.net.

Лерман Леонід Борисович – кандидат технічних наук, старший науковий співробітник; e-mail: llerman@yandex.ru.

Рецензент

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

УДК 535:537:539

Я.С. Криворучко

Поширення електромагнітних хвиль у шаруватих і пористих середовищах: прямі та обернені завдання

*Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйки Національної академії наук України,
вул. Генерала Наумова, 17, м. Київ, 03164, Україна*

Робота присвячена вивченню взаємодії електромагнітного випромінювання з гетерогенними системами, зокрема з пористими середовищами. З використанням співвідношень для визначення ефективної діелектричної проникності дисперсних систем і теорії поширення хвиль у плоскошаруватих середовищах встановлено зв'язок між коефіцієнтом відбиття електромагнітних хвиль і вмістом води у пористих середовищах. Встановлено суттєвий вплив наявності води у пористому діелектрику на коефіцієнт відбиття електромагнітних хвиль.

Для різних моделей дисперсних середовищ виконано порівняння чисельних результатів з експериментальними даними при визначенні ефективної діелектричної проникності зволжених ґрунтів. Для визначення радіотехнічних характеристик – коефіцієнтів відбиття і прозорості – використано імпедансний метод. Це дозволило дослідити кутову залежність для обраного частотного діапазону електромагнітних хвиль. При цьому вологий ґрунт моделювався плоскошаруватим середовищем з різними діелектричними проникностями шарів.

Показано, що багат шарові нанопокриття із шарами золота і срібла або шарів діелектрика і срібла, що чергуються, володіють фільтруючими властивостями і на відміну від багат шарових покриттів із чисто діелектричних плівок мають дуже вузьку область резонансу і різке спадання піку коефіцієнта відбиття.

За допомогою узагальнення прямого методу Тихонова шляхом введення до функціоналу нев'язок додаткових вагових коефіцієнтів розв'язано обернені завдання радіометрії. Мінімум функціоналу знайдено методом випадкового пошуку із застосуванням спеціальних двійкових послідовностей. Також побудовано алгоритм розв'язання оберненого завдання в моделі локально пористого середовища для визначення перколяційної складової.

Отримані результати мають практичну направленість і, зокрема, можуть бути застосовані у системі точного землеробства, радіотехніці і при створенні різноманітних оптичних пристроїв типу фільтрів і діалічників.

Ключові слова: радіометрія, дисперсні системи, ґрунти, обернені завдання, нанопокриття, перколяція.

Ya.S. Kryvoruchko

Electromagnetic Waves Propagation in the Layered and Porous Media: Straight and Inverse Problems

*Chuyko Institute of Surface Chemistry National Academy of Sciences of Ukraine,
17, Generala Naumova Str., Kyiv, 03164, Ukraine*

The thesis is devoted to the study of interaction processes of electromagnetic radiation with heterogeneous systems, in particular with porous media. With the use of relationship for determination of effective dielectric permeability of disperse systems and the theory of waves propagation in flat-laminated media, it has been set connection between a reflection coefficient of electromagnetic waves and presence of water in porous media. A significant influence of water content in a porous dielectric on a reflection coefficient of electromagnetic waves has been proved.

Comparison of numeral results with experimental data obtained from determination of effective permeability of high moisture soils has been performed for different models of dispersion media. For determination of radio engineering characteristics (reflectivity and transparency coefficients), the impedance

method has been used. It has allowed investigation of an angular dependence for selected frequency range of electromagnetic waves. Thus, high moisture soil has been designed as a flat-laminated media with various dielectric permeabilities.

It has been shown that multi-layered nano-covers with the alternating layers of gold and silver or dielectric and silver possess filter properties and unlike the stratified covers from pure dielectric films had a very narrow resonance domain width and a sharp decline of reflectivity coefficient peak.

By generalization of direct Tikhonov method by introduction of additional scales discrepancy to the functional, inverse problems of radiometry have been solved. A functional minimum has been found by the method of random search with the use of the special binary sequences. The algorithm of solving of inverse problem has also been built in a locally porous media model for determination of percolation constituent.

The obtained results have a practical orientation and, in particular, can be used in the systems of precise agriculture, at the radio engineering and at creation of different optical devices like filters and divisors.

Key words: radiometry, disperse systems, soils, inverse problems, nano-covers, percolation.

Стаття поступила до редакції 24.09.2012; прийнята до друку 09.11.2012.

Вступ

Вивчення взаємодії електромагнітного випромінювання (ЕМВ) з гетерогенними системами (ГС) представляє значний науковий і практичний інтерес для широкого кола завдань науки та техніки. Серед таких систем важливе місце займають пористі середовища (ПС). Прикладом ПС, які викликають особливу зацікавленість у зв'язку з розвитком систем точного землеробства, є ґрунти. Для ПС не створені спеціальні моделі, а властивості звичайних моделей описують у рамках моделей ГС. Тому, актуальним завданням є вибір та обґрунтування найбільш адекватних моделей для ПС. На практиці поширені дисперсні системи (ДС), які включають більше, ніж дві фракції, які досліджені недостатньо добре і неповно визначені їх властивості, тому з цього боку вивчення властивостей моделей теж є актуальним завданням.

Діелектрична проникність (ДП) води ($\epsilon_{\text{води}} \approx 80$) в діапазоні надвисоких частот (НВЧ) значно відрізняється від ДП ґрунту ($\epsilon_{\text{гр}} \approx 3-6$), і тому ефективна діелектрична проникність (ЕДП) вологого ґрунту також буде відрізнятися від відповідної характеристики сухого середовища. Ця різниця буде суттєво впливати на коефіцієнт відбиття електромагнітної хвилі (ЕМХ) від поверхні. Завдання вимірювання коефіцієнта відбиття експериментально вирішено, що дозволяє за його зміною оцінювати вміст води. З цією метою зручно використовувати радіометрію, яка в діапазоні НВЧ з використанням літаків та космічних супутників застосовується вже багато років, а останнім часом виникла можливість використання пересувних наземних станцій з мікрохвильовими джерелами випромінювання.

З практичної сторони важливе значення набуває можливість отримання достовірної інформації про будову, вологість та глибину проникнення води в ПС. Практичне використання відповідних методів потребує не тільки високочутливої електронної апаратури, але й ефективних методик

обробки результатів, щоби за даними вимірювань в реальному режимі часу, надійно визначити необхідні параметри.

На основі літературних даних проведена аналіза експериментальних методів вимірювання вологості ґрунтів та математичних моделей пористих тіл (ПТ). До ПТ відносяться тверді тіла, в яких крім твердої фази є система порожнин. Тверду фазу називають скелетом або каркасом, а систему порожнин – простором пор. Об'єм порожнин, що віднесений до одиниці об'єму тіла називають пористістю. Для розрахунку ЕДП звичайно розглядається електричне поле, усереднене за об'ємами, більшими ніж характерні об'єми неоднорідностей. Відносно такого поля ДС вважається однорідною.

При розгляді взаємодії ЕМХ з МДС найбільшого поширення отримали співвідношення Дж. Максвелла і Дж. Максвелла-Гарнетта для частинок кульової форми. При цьому вважається, що частинки не взаємодіють між собою. Якщо ввести в ці формули у явному вигляді поляризованість, то вони виявляються придатними для опису частинок інших форм, наприклад, еліпсоїдальних. Ділянки застосування відповідних наближень визначається з умови:

$$f < \left| (\epsilon_2 + 2\epsilon_m) / (\epsilon_2 - \epsilon_m) \right| = 0,1,$$

де ϵ_2, ϵ_m – ДП включень і матриці відповідно;

f – об'ємна частка включень.

Для двохкомпонентних МДС з рівномірно розподіленими включеннями, близькими до сферичної форми, часто для розрахунку ДП використовують емпіричні формули В.І. Оделевського і Дж. Бірчака.

Для статистичних двохкомпонентних систем, інваріантних відносно перестановки індексів матриці та включень з суттєво відмінними ДП фракцій, широкого застосування набула формула К. Ліхтенекера, а також емпіричне логарифмічне рівняння на її основі. Ці формули застосовують для дійсних значень ДП. Для визначення ЕДП

статистичної ДС користуються симетричною теорією (наближенням) ефективного середовища, коли вважається, що кожна частинка знаходиться не в середовищі-матриці, а в деякому середовищі з ЕДП $\tilde{\epsilon}$, яка відрізняється від ДП ϵ_1, ϵ_2 кожної з компонент (рівняння Д.А. Бругемана). Відмітимо фундаментальний результат О. Вінера, який показав, що діелектричні властивості ДС будь-якої структури знаходяться між граничними значеннями паралельного та перпендикулярного розташування шарів ламінарної системи по відношенню до поля.

Зауважимо, що всі відомі формули для розрахунку ДП можливо застосовувати лише за певних, дуже обмежених, умов, які покладені в основу отримання кожної з них. Наприклад, формула К. Ліхтенкера дає надійний результат для дрібнодисперсних сумішей при близьких концентраціях компонентів, що входять до неї. Теорія Максвелл-Гарнетта, яка без перебільшення займає центральне положення серед подібних теорій для ГС з матричною топологією, допускає ряд узагальнень. Ці узагальнення на цей час розвинені, головним чином, у трьох напрямках. Перший з них пов'язаний з ускладненням форми включень, тобто враховує їх несферичність. Другий напрямок стосується поширення наближення теорії на системи, що містять більше, ніж дві фази, і, нарешті, третій – придатний на випадок концентрованих систем і передбачає врахування взаємодії між включеннями.

Необхідно сформулювати загальне завдання знаходження коефіцієнтів відбиття та прозорості ЕМХ під час їх взаємодії з діелектрично неоднорідним шаром, а для його вирішення пропонується використовувати імпедансний метод. Далі необхідно було сформулювати постановку обернених завдань математичної фізики, зокрема, дати означення коректності завдання.

Внаслідок складності чисельної реалізації загальних теоретичних моделей ДС і відсутності універсальних алгоритмів та програм, більшість дослідників, які займалися вивченням взаємодії ЕМВ із різноманітними ДС, змушені звертатися до наближених методів розв'язування завдань. Існує низка недостатньо досліджених проблем, які, для отримання практичних результатів і формулювання рекомендацій, потребують додаткової розробки.

У зв'язку з цим виникла необхідність вдосконалення існуючих та розробки нових підходів до вирішення обернених задач математичної фізики. Радіометрія відноситься до методів спектральної аналізи, для якої обернені завдання, як правило, виявляються некоректними. При цьому доводиться розглядати системи інтегральних рівнянь, які містять невідомі параметри. Для такого класу завдань не існує універсальних методів регуляризації, що актуалізує вдосконалення існуючих і розробку нових більш універсальних підходів.

Об'єкти дослідження – фізичні процеси взаємодії електромагнітного випромінювання із структурно-неоднорідними середовищами, методи визначення електродинамічних параметрів шаруватих тіл і пористих середовищ та розв'язання обернених завдань.

Предмет дослідження – матрично-дисперсні та полідисперсні системи, багатошарові об'єкти (грунти і нанопокриття), пористі середовища.

Мета роботи: вдосконалення існуючих і створення нових методик розв'язування прямих та обернених завдань взаємодії електромагнітного випромінювання (ЕМВ) з структурно-неоднорідними середовищами при наявності поверхонь розділу фаз і визначення фізичних параметрів шарів за даними радіометрії з подальшим знаходженням об'ємної частки включень.

Завдання дослідження:

1. *Проведення аналізу існуючих моделей розрахунку ефективних діелектричних характеристик матричних дисперсних систем (МДС) для їх використання під час визначення вмісту води в пористому середовищі (ПС).*

2. *Знаходження ефективної діелектричної проникності (ЕДП) полідисперсних систем, зокрема: ґрунтів із врахуванням вмісту води і повітря в порах; водних суспензій наночастинок різних благородних металів; армованих полімерів.*

3. *Визначення коефіцієнтів відбиття ЕМВ від неоднорідних шарів ґрунтів та шаруватих нанопокриттів, які складаються з благородних металів або з шарів метал-діелектрик, що чергуються.*

4. *Оцінка впливу вмісту води у пористому тілі на радіотехнічні характеристики структурно-неоднорідних тіл.*

5. *Модифікація і практична реалізація прямого методу О.М. Тихонова для розв'язання оберненого завдання радіометрії з метою визначення розмірів та ЕДП шарів неоднорідних тіл за коефіцієнтом відбиття ЕМВ.*

6. *Розрахунок щільності розподілу функції перколяції ПС за спектрами ЕДП при відомій функції розподілу пор за розмірами.*

I. Методи дослідження

У роботі використано сучасні чисельно-аналітичні методи розв'язування систем диференціальних рівнянь, чисельного інтегрування та розв'язування нелінійних алгебраїчних рівнянь. Під час розрахунків коефіцієнтів відбиття від шаруватих структур застосовано імпедансний метод. Обернені завдання радіометрії розв'язано за допомогою знаходження мінімуму функціоналу нев'язок із застосуванням методу випадкового пошуку в багатовимірному просторі з використанням спеціальних двійкових послідовностей. Функцію перколяції в моделі локально пористого середовища знайдено методом колокації під час розв'язування рівняння оберненого завдання.

Достовірність отриманих результатів визначали адекватним вибором математичних моделей і методів, які застосовували під час побудови розв'язків. Питання стійкості чисельних схем у роботі вирішували відомими методами математичної аналізи. Результати розрахунків порівняно з літературними даними і там, де можливо, з експериментальними результатами.

II. Результати та обговорення

2.1. Вплив вмісту води у пористому діелектрику на коефіцієнт відбиття ЕМХ від вологого шару.

1. Оскільки ДП води в діапазоні НВЧ набагато більша за ДП типових діелектриків, то й ЕДП вологого ПТ буде суттєво відрізнятися від ДП сухого. Це в свою чергу змінює коефіцієнт відбиття ЕМХ від такого тіла. Тому, показано наскільки змінюється ця характеристика і обґрунтована практична можливість використання цієї зміни для визначення вмісту води. Оскільки розподіл води за глибиною нерівномірний, то й вологий ґрунт моделювався плоскошаруватим середовищем з різними ДП шарів.

2. Порівняння результатів, отриманих для різних моделей ДС з експериментальними даними (рис. 1) показало, що жодна з дев'яти формул не дає повної узгодженості з експериментальними даними. З рис. 1 випливає, що експериментальні точки для обох типів ґрунтів потрапляють в ділянку, обмежену кривими 1 і 5, тобто результатами, які визначаються нерівністю О. Вінера і формулою К. Ліхтенекера, а найбільш повно з експериментом узгоджуються результати, що отримані за формулами Дж. Бірчака та В. Оделевського. При цьому формула Дж. Бірчака краще описує ґрунти з об'ємною вологістю меншою, ніж $0,3 \text{ см}^3/\text{см}^3$, а формула В. Оделевського – ґрунти з вологістю більшою за $0,3 \text{ см}^3/\text{см}^3$.

$$F(\tilde{\epsilon}(\omega)) = \int_0^1 \left\{ \frac{\epsilon_C(\omega, \varphi) - \tilde{\epsilon}(\omega)}{\epsilon_C(\omega, \varphi) + 2\tilde{\epsilon}(\omega)} \lambda(\varphi) \mu(\varphi) + \frac{\epsilon_B(\omega, \varphi) - \tilde{\epsilon}(\omega)}{\epsilon_B(\omega, \varphi) + 2\tilde{\epsilon}(\omega)} [1 - \lambda(\varphi)] \mu(\varphi) \right\} d\varphi = 0, \quad (1)$$

де φ – пористість ($0 < \varphi < 1$);

$\mu(\varphi)$ – щільність розподілу пор за розмірами;

$\lambda(\varphi)$ – функція перколяції;

$\epsilon_B = \epsilon_B(\omega, \varphi)$, $\epsilon_C = \epsilon_C(\omega, \varphi)$ – ДП, що характеризують скелетну і перколяційну частини ДС:

$$\epsilon_B = \epsilon_R \frac{2\epsilon_R + \epsilon_W - 2(\epsilon_R + \epsilon_W)\varphi}{2\epsilon_R + \epsilon_W + 2(\epsilon_R - \epsilon_W)\varphi},$$

$$\mu(\varphi) = w \frac{\Gamma(\mu_1 + \nu_1)}{\Gamma(\mu_1)\Gamma(\nu_1)} (1 - \varphi)^{\mu_1 - 1} \varphi^{\nu_1 - 1} + (1 - w) \frac{\Gamma(\mu_2 + \nu_2)}{\Gamma(\mu_2)\Gamma(\nu_2)} (1 - \varphi)^{\mu_2 - 1} \varphi^{\nu_2 - 1}, \quad (3)$$

де $\Gamma(x)$ – Гамма-функція;

w – деяке число і $0 \leq w \leq 1$, $\mu_1 > 0$, $\nu_1 > 0$, $\mu_2 > 0$, $\nu_2 > 0$.

Як ДС були обрані ґрунти двох типів, а саме піщані (100% – пісок) та суглинисті (16% – пісок, 28% – глина), для яких у літературі є експериментальні залежності ЕДП суміші від вмісту води. При розрахунках приймалося, що в діапазоні НВЧ ДП сухого ґрунту $\epsilon_1 = 3$ і води $\epsilon_2 = 79,5$.

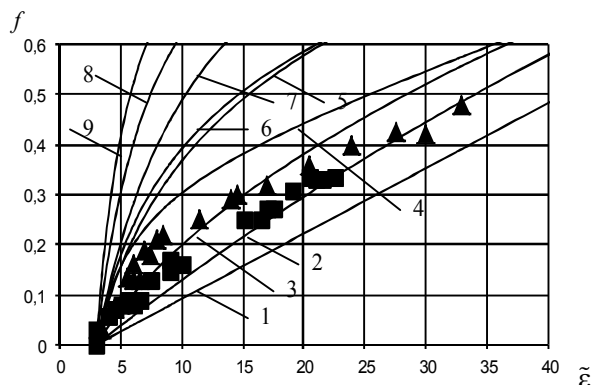


Рис. 1. Залежність дійсної частини ЕДП вологих ґрунтів від об'ємної частки води: 1 – нижня межа в нерівності О. Вінера; 2 – формула В.І. Оделевського; 3 – формула Дж. Бірчака; 4 – формула С. Боттчера; 5 – логарифмічна формула К. Ліхтенекера; 6 – формула Д.А. Бругеманна; 7 – формула Дж. Максвелла-Гарнетта; 8 – формула Лоренца-Лорентца; 9 – верхня межа О. Вінера (експериментальні дані позначені прямокутниками для піщаного та трикутниками для суглинистого ґрунтів).

3. Для визначення ЕДП пористих середовищ найбільш придатною є модель локально пористого середовища (Hilfer R. Phys. Rev. B (1991) – 7. Р. 60-76), яка об'єднує загальні ідеї визначення ЕДП для ДС. У цій моделі частотно-залежна комплексна ЕДП пористого середовища $\tilde{\epsilon} = \tilde{\epsilon}(\omega)$ визначається з рівняння:

$$\epsilon_C = \epsilon_W \frac{\epsilon_R + (2/3)(\epsilon_R - \epsilon_W)\varphi}{\epsilon_W - (1/3)(\epsilon_W - \epsilon_R)\varphi}; \quad (2)$$

$\epsilon_R = \epsilon_R(\omega)$, $\epsilon_W = \epsilon_W(\omega)$ – ДП каркасу та включень відповідно, які вважаються комплексними та залежать від частоти ω .

Щільність розподілу пор $\mu(\varphi)$ описується щільністю Бета-розподілу:

На основі розроблених алгоритмів було виконано ряд розрахунків, частина результатів яких представлена на рис. 2 та 3 у вигляді частотних залежностей дійсної частини ДП $\tilde{\epsilon}$ та провідності σ пористого середовища від безрозмірної частоти $f=\omega/\omega_0$. Частота ω_0 відповідає частоті релаксації води, тобто $\omega_0=1/(\epsilon_0\epsilon_W\tau)=1,43$ ГГц; $\epsilon_0=8,8542 \times 10^{-12}$ Ф/м; ϵ_W – дійсна частина ДП води. Розрахунки виконані в діапазоні $0,03\omega_0 \leq \omega \leq \omega_0$.

З наведених результатів випливає, що ця модель дозволяє кількісно визначати ЕДП пористого середовища із врахуванням перколяційної складової. При зміні параметрів моделі можна отримати різні залежності ЕДП, що відрізняє цю модель від класичних моделей ДС.

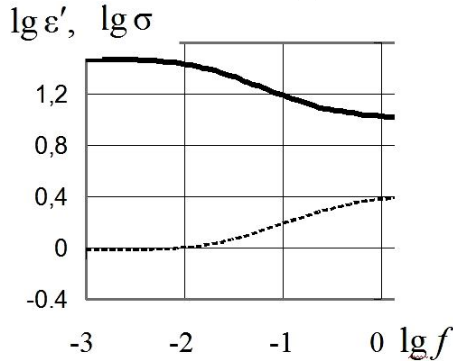


Рис. 2. Частотна залежність дійсної частини ДП та провідності пористого середовища в моделі однорідно зв'язаних пор ($\lambda=0,5$):

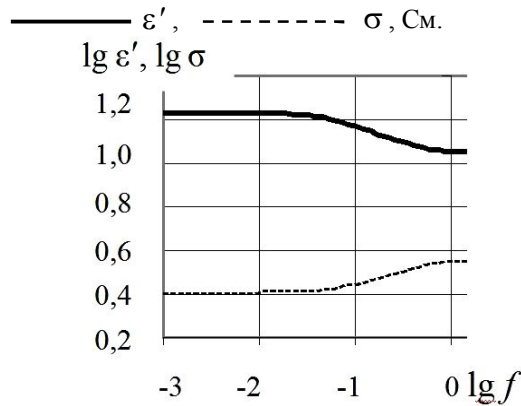


Рис. 3. Частотна залежність дійсної частини ДП та провідності для моделі центрально-пористого середовища:

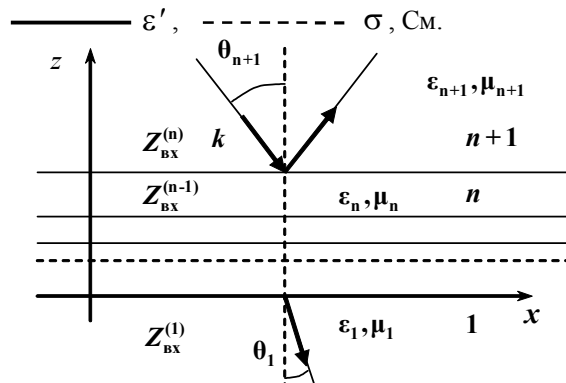


Рис. 4. Визначення коефіцієнта відбиття від системи шарів.

4. Для визначення коефіцієнтів відбиття від шарів вологого ґрунту застосовано відомий імпедансний метод, який отримав всебічний розвиток у роботах Л.М. Бреховських. Розглянуто падіння ЕМХ на межу поділу двох діелектричних півпросторів (рис. 4).

Плоска ЕМХ може бути представлена у вигляді суперпозиції двох хвиль, для однієї з котрих вектор електричної складової E перпендикулярний площині падіння (перпендикулярна поляризація), а для іншої лежить у цій площині (паралельна поляризація). Поняття вхідного імпедансу дозволяє отримати формулу для обчислення коефіцієнтів відбиття V і прозорості W для системи n шарів, що поділяють два середовища (рис. 4). При цьому вхідний імпеданс обчислюється рекурентно:

$$Z_{\text{вх}}^{(n)} = \frac{Z_{\text{вх}}^{(n-1)} - iZ_n \operatorname{tg}(k_{nz}d_n)}{Z_n - iZ_{\text{вх}}^{(n-1)} \operatorname{tg}(k_{nz}d_n)} Z_n, \quad (4)$$

де d_n – товщина n -го шару.

Для n шарів коефіцієнти відбиття і прозорості (для обох типів поляризацій) можна обчислити за формулою:

$$V = \frac{Z_{\text{вх}}^{(n)} - Z_{n+1}}{Z_{\text{вх}}^{(n)} + Z_{n+1}}, \quad W = 1 + V, \quad (5)$$

де імпеданси шарів задаються виразами $Z_j = Z_j^0 / \cos \theta_j$ та $Z_j = Z_j^0 \cos \theta_j$ відповідно для перпендикулярної і паралельної поляризацій ЕМХ. При цьому через $Z_j^0 = (\mu_j / \epsilon_j)^{1/2}$ позначено хвильовий опір j -го шару.

5. Для комплексних ДП шарів коефіцієнт відбиття теж буде комплексною величиною, і тому вводяться коефіцієнти відбиття $|R|^2$ і прозорості $|T|^2$ за формулами:

$$|R|^2 = V \cdot V^*, \quad |T|^2 = W \cdot W^*. \quad (6)$$

Як приклад наведемо результати визначення коефіцієнта відбиття від шару вологого ґрунту товщиною $d_2=0,8$ м. Прийнято $\epsilon_{\square 1}=10$, $\epsilon_{\square 3}=1$ і для шару сухого ґрунту $\epsilon_{\square 2}=4$, $\operatorname{tg} \delta_2=0,02$. Для вологого ґрунту ЕДП знаходилась за формулою К. Ліхтенекера за значеннями показника степеня $k=0,5$.

На рис. 5 та 6 наведено отримані залежності для модуля коефіцієнта відбиття для довжини хвилі $\lambda=30$ см і різному об'ємному вмісту води: при $f=0,05$ буде $\epsilon_{\square 2}=7,7$, $\operatorname{tg} \delta_2=0,04$, а при $f=0,5$ – $\epsilon_{\square 2}=32,5$, $\operatorname{tg} \delta_2=0,24$.

Розрахунки показали, що лише для малих значень об'ємної частки води ($f=0,05$, $\tilde{\epsilon}'=7,70$) маємо залежність коефіцієнта відбиття з мінімумом, який відповідає куту Брюстера. Для інших значень об'ємної частки води на графіках спостерігається максимум для обох поляризацій, а при $f=0,5$ коли $\tilde{\epsilon}'=32,46$, реалізується складна залежність з мінімумом і максимумом. Така поведінка кривих обумовлена ще тим, що ДП середовищ по різні боки шару значно відрізняються: для повітря $\epsilon_3=1$, а для нижнього півпростору – $\epsilon_1=6$.

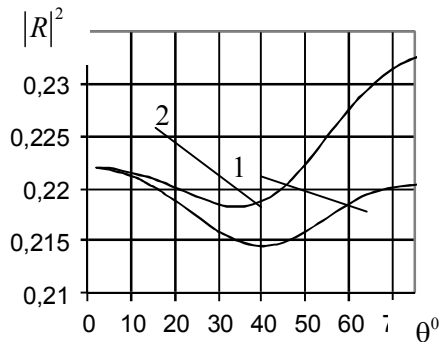


Рис. 5. Залежність коефіцієнта відбиття від кута сканування при довжині хвилі 30 см вологого проміжного шару при $f=0,05$: 1 – паралельна поляризація; 2 – перпендикулярна поляризація.

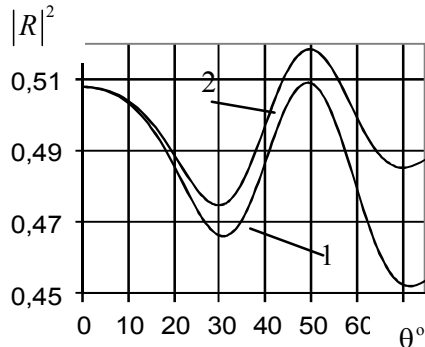


Рис. 6. Залежність коефіцієнта відбиття від кута сканування при довжині хвилі 30 см вологого проміжного шару при $f=0,5$: 1 – паралельна поляризація; 2 – перпендикулярна поляризація.

2.2. Багатоконпонентні ГС різних типів з метою визначення їх ЕДП та оптичних спектрів поглинання.

1. На практиці ПТ не є чисто двофазними системами, а містять декілька фракцій. Як правило, лише частина внутрішнього об'єму пор заповнена водою або іншою речовиною, а за межами цього об'єму в порах залишається повітря; також у таких тілах одночасно можуть існувати пори повністю заповнені рідиною та повітряні пори, в яких рідина відсутня зовсім. Для пористо-капілярного середовища капіляри теж можуть бути неповністю заповнені рідиною, і в них також виникають ділянки, в яких зберігається повітря. Звичайно, визначити дійсну внутрішню будову таких тіл досить важко, але деякі оцінки ЕДП, які ґрунтуються на апріорному завданні об'ємних часток фракцій, отримати можна. Ці оцінки вже можна співставити з експериментально визначеними значеннями ДП.

2. Інший приклад багатоконпонентної суміші надають водні суспензії наночастинок благородних металів, у яких одночасно присутні золоті, срібні, мішані на атомарному рівні та біметалеві частинки. Отже, в цьому випадку також виникає практичне завдання розгляду ДС, які містять декілька різних фракцій, коли в матриці присутні, принаймні, два типи включень.

З іншого боку, включення завжди мають певний розподіл за розмірами, що дозволяє розглядати МДС як багатоконпонентну систему, а об'ємну частку включень можна задати або за допомогою теоретично визначеної функції щільності розподілу за розмірами, або знайденою в досліді за допомогою електронної мікроскопії зразків гістограмою.

3. Для суміші кількох компонентів застосовують найбільш поширене узагальнене на n фракцій рівняння Дж. Максвелла-Гарнетта, і для проведення практичних розрахунків його зручно записати у вигляді, в якому поляризованість α_i включень введена у явному вигляді:

$$\tilde{\epsilon} = \epsilon_m \left[\left(1 + 2 \sum_{i=1}^n \frac{f_i \alpha_i}{4\pi r_i^3 \epsilon_m} \right) / \left(1 - \sum_{i=1}^n \frac{f_i \alpha_i}{4\pi r_i^3 \epsilon_m} \right) \right], \quad (7)$$

де f_i – об'ємна частка i -ї фракції.

У такому вигляді формулу (7) можна використовувати і для неоднорідних частинок, якщо відома їх поляризованість, зокрема, для кулі в оболонці, а також для еліпсоїдальних частинок.

4. Для опису ГС із статистичною топологією зручно користуватися симетричними теоріями ефективного середовища. Якщо вважати, що кожна частинка ГС знаходиться в оточуючому середовищі з ЕДП $\tilde{\epsilon}$, то розрахунок ЕДП багатоконпонентної системи можна проводити за узагальненою формулою Д.А. Бруггемана:

$$\sum_{i=1}^n f_i \frac{\epsilon_i - \tilde{\epsilon}}{\epsilon_i + 2\tilde{\epsilon}} = 0. \quad (8)$$

Для неї справедливо співвідношення $\sum_{i=1}^n f_i = 1$

і обмежень на об'ємну частку включень у даному випадку не виникає. Але на відміну від формули Дж. Максвелла-Гарнетта визначення $\tilde{\epsilon}$ у явному вигляді приводить до полінома n -го ступеня в загальному випадку з комплексними коефіцієнтами, корені якого для $n > 2$ можливо отримати тільки чисельно. Крім того, виникає питання, який із знайдених комплексних коренів визначає ЕДП, а які корені є сторонніми. Для дійсних значень ДП фракцій можна скористатися верхньою і нижньою межею О. Вінера, але для комплексних чисел поняття нерівності не має сенсу. Тому, питання про вибір потрібного кореня в цій моделі лишається відкритим.

Поглинання k на одиницю довжини середовища в напрямі прикладеного поля в МДС визначається уявною частиною ЕДП:

$$k = \frac{\omega}{c} \text{Im} \sqrt{\tilde{\epsilon}} = \frac{2\pi}{\lambda} \text{Im} \sqrt{\tilde{\epsilon}}. \quad (9)$$

5. Розглянуто випадок включень у вигляді тришарового еліпсоїда обертання з відомою гістограмою розподілу більшої осі еліпсоїда за розмірами. Таку МДС можна розглядати як

багатокомпонентну систему, де об'ємна частка включень f_i певних розмірів визначається з гістограм ($f_i = n_i$). При малих концентраціях включень ($f < 0,1$) ЕДП $\tilde{\epsilon}$ можна розраховувати в наближенні Дж. Максвелла-Гарнетта за формулою:

$$\frac{\tilde{\epsilon} - \epsilon_m}{\tilde{\epsilon} + 2\epsilon_m} = \frac{4\pi}{3} \sum_{k=1}^s n_k \alpha_k, \quad (10)$$

де s – кількість фракцій;

n_k – кількість частинок k -ї фракції;

α_{kj} , $j=x, y, z$ – поляризованість багатошарового включення у випадках, коли прикладене поле діє вздовж j -ї головної осі, а усереднена поляризованість α_k еліпсоїда виражається через поляризованість у напрямку головних осей за формулою:

$$\alpha_k = 1/3(\alpha_{kx} + \alpha_{ky} + \alpha_{kz}).$$

На рис. 7 наведені розраховані спектри дійсної частини ДП і провідності для вказаної МДС, $f=2\pi\omega$ – лінійна частота, а розподіл частинок за розмірами прийнято згідно гістограми, і при розрахунках було враховано $s=10$ фракцій.

Порівняння розрахованих спектрів з експериментальними даними, отриманими методом діелькометрії, показує добре узгодження результатів. Для інших значень параметрів також було досягнуто добре узгодження. Все це обґрунтовує можливість використання узагальненої формули Дж. Максвелла-Гарнетта для сумішей із включеннями шаруватої будови і форми, відмінної від кулової.

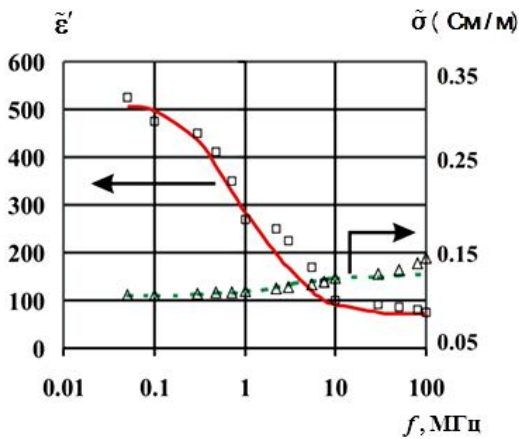


Рис. 7. Розраховані (суцільна лінія) та експериментальні (маркери) частотні залежності ЕДП і провідності (експериментальні значення з роботи К. Asami, Т. Hanai, N. Koizumi Biophys. J. – 1980, V. 31. – P. 215-228).

6. Розглянуто також армований діелектрик типу склопластику. Зразковий (ерзац) композитний матеріал, який складається з полімерної матриці і армуючого матеріалу, не повинен містити пор. У цьому випадку ДП матриці і армуючого матеріалу позначені через $\epsilon_{res} = \epsilon'_{res} + i\epsilon''_{res} = \epsilon'_{res}(1 + \text{tg}\delta_{res})$ (смола),

$\epsilon_{gl} = \epsilon'_{gl} + \epsilon''_{gl} = \epsilon'_{gl}(1 + \text{tg}\delta_{gl})$ (наповнювач) відповідно, і для них прийняті значення $\epsilon'_{res} = 3,5$; $\epsilon''_{res} = 0,005$; $\epsilon'_{gl} = 5,5$; $\epsilon''_{gl} = 0,04$. Для визначення ЕДП $\tilde{\epsilon}$ зразкового матеріалу була використана формула К. Ліхтенекера з показником $k=1/3$, тоді:

$$\tilde{\epsilon} = \left(f_{res} \sqrt[3]{\epsilon_{res}} + f_{gl} \sqrt[3]{\epsilon_{gl}} \right)^3, \quad (11)$$

де f_{res} , f_{gl} – об'ємні частки смоли і скловолоконного матеріалу відповідно. У розрахунках прийнято, що $f_{res}=0,3$, $f_{gl}=0,7$.

Практично створити зразковий матеріал неможливо, тому в ньому завжди будуть присутні пори, які можуть виникати як у смолі, так і у наповнювачі в проміжках між скловолосками, а також поблизу поверхонь розділу між смолою і скловолокном. Отже, смолу і армуюче скловолокно можна розглядати незалежно як матеріали з двома типами включень: повітрям і водою. Об'ємна частка цих включень незначна, тому для визначення ϵ_{res} та ϵ_{gl} можна скористатися узагальненою формулою (7) для двох фракцій. Отже, ЕДП смоли і скловолокна буде змінюватись в залежності від об'ємної частки цих включень, тоді у формулу (11) треба підставляти їхні нові значення, які позначимо через $\hat{\epsilon}_{res}$ і $\hat{\epsilon}_{gl}$ та визначимо за формулами, які впливають безпосередньо із узагальненої формули Дж. Максвелла-Гарнетта:

$$\begin{aligned} \hat{\epsilon}_{res} &= \epsilon_{res} \frac{1 + 2 \left(f_{air} \frac{1 - \epsilon_{res}}{1 + 2\epsilon_{res}} + f_w \frac{\epsilon_w - \epsilon_{res}}{\epsilon_w + 2\epsilon_{res}} \right)}{1 - \left(f_{air} \frac{1 - \epsilon_{res}}{1 + 2\epsilon_{res}} + f_w \frac{\epsilon_w - \epsilon_{res}}{\epsilon_w + 2\epsilon_{res}} \right)}, \\ \hat{\epsilon}_{gl} &= \epsilon_{gl} \frac{1 + 2 \left(f_{air} \frac{1 - \epsilon_{gl}}{1 + 2\epsilon_{gl}} + f_w \frac{\epsilon_w - \epsilon_{gl}}{\epsilon_w + 2\epsilon_{gl}} \right)}{1 - \left(f_{air} \frac{1 - \epsilon_{gl}}{1 + 2\epsilon_{gl}} + f_w \frac{\epsilon_w - \epsilon_{gl}}{\epsilon_w + 2\epsilon_{gl}} \right)}. \end{aligned} \quad (12)$$

У формулах (12) смола і скловолокна розглядаються як матриці з ДП ϵ_{res} та ϵ_{gl} , а вода і повітря як включення, які входять у ці фракції. Розглянуто такий характерний приклад: змінювалась об'ємна частка води, при збереженні сумарної частки включень (води і повітря) $f_{air} + f_w$ сталою і рівною 0,1. Результати розрахунків наведено у табл. 1.

З даних, наведених у табл. 1 випливає, що наявність пор, які заповнені повітрям, веде до зменшення значень дійсної частини ЕДП у порівнянні зі зразковим матеріалом без пор. При збільшенні кількості води у порах значення дійсної і уявної частин ЕДП поступово зростають і в порівнянні з випадком, коли пори заповнені тільки повітрям, дійсна частина збільшується на

15%, а уявна – на 21%. Одночасно, $\text{tg}\delta$ змінюється лише в третьому знаку.

7. Знайдені значення порівняно з експериментальними результатами визначення діелектричних характеристик склопластиків різного типу. Ці властивості залежать від типу склотканини та використаного полімеру. Досліди з визначення ϵ і $\text{tg}\delta$ проводились у хвильоводі за стандартною методикою Інституту хемії поверхні НАН України, деякі результати яких наведено в табл. 2.

Порівнюючи розраховані значення (табл. 1, другий рядок) з дослідними результатами, можна стверджувати, що в межах запропонованої простої математичної моделі досягнута достатня статистична точність. Для сухого епоксіфенольного склопластику (колонка 1) розбіжність визначення дійсної частини ДП складає близько 2%, але для $\text{tg}\delta$ розбіжність досягає майже 50%. Це можна пояснити наближеними характером обраної моделі і недостатньо точним завданням тангенса діелектричних втрат для скловолокна і смоли.

Таблиця 1

Ефективна діелектрична проникність склопластику за різних співвідношень води і повітря в порах

Об'ємна частка		Ефективні діелектричні характеристики		
води f_w	повітря f_{aur}	$\tilde{\epsilon}'$	$\tilde{\epsilon}''$	$\text{tg}\delta$
пори відсутні		4,64	0,15	0,032
0,00	0,10	4,27	0,14	0,033
0,02	0,08	4,40	0,15	0,034
0,04	0,06	4,53	0,15	0,033
0,06	0,04	4,66	0,16	0,034
0,08	0,02	4,78	0,16	0,034
0,10	0,00	4,90	0,17	0,035

Таблиця 2

Експериментальні значення ефективної діелектричної проникності для деяких типів сухого склопластику

Склопластик на основі епоксіфенольного в'язучого і тканини типу Т10 з алюмо-боросілікатного скла		Склопластик на основі епоксіфенольного в'язучого і кварцової тканини		Склопластик на основі поліефірного в'язучого і тканини типу Т10 з алюмо-боросілікатного скла	
ϵ	$\text{tg}\delta$	ϵ	$\text{tg}\delta$	ϵ	$\text{tg}\delta$
4,2±3%	0,02±5%	3,8±5%	0,003±10%	4,0±3%	0,015±8%

8. Далі розглянемо водні суспензії кульових наночастинок, які містять включення різного виду. Вважалось, що наночастинки можуть бути золотими, срібними, або змішаними, коли атоми золота і срібла перемішані випадковим чином. До інших типів включень відносяться кульові частинки з оболонкою. Для визначення ДП змішаної частинки використано симетричну формулу К. Ліхтенекера з показником $k=1$. Об'ємні частки всіх включень вважалися однаковими і рівними $f_1=f_2=f_3=f_4=0,05$. У процесі розрахунків визначались залежність ЕДП від довжини хвилі світла і спектри поглинання. Деякі результати розрахунків для трьох і чотирьох фракцій показано на рис. 8 та 9.

Основний отриманий результат полягає в тому, що кількість екстремумів відповідає кількості фракцій: для включень одного роду маємо один максимум, для включень двох видів розрахунок визначає два максимуми, для трьох видів – три, а для чотирьох – чотири.

2.3. Взаємодії ЕМВ з довільним числом плоских наношарів, які поділяють два діелектричних півпростори.

За допомогою імпедансного методу знайдені комплексні коефіцієнти відбиття і прозорості. Це дозволяє дослідити як частотну залежність коефіцієнтів при фіксованому куті падіння хвилі, так і кутову залежність для обраного діапазону ЕМВ.

$k, 1/\text{нм}$

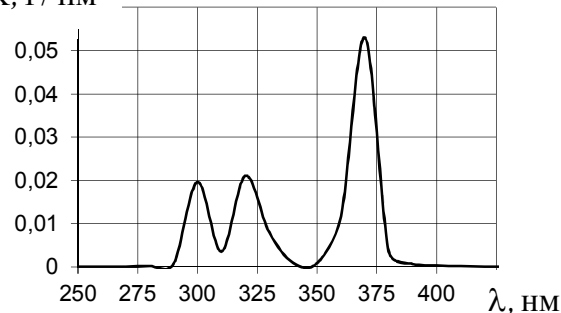


Рис. 8. Поглинання в суспензії трикомпонентної суміші наночастинок золота, срібла і мішаних частинок.

$k, 1/\text{нм}$

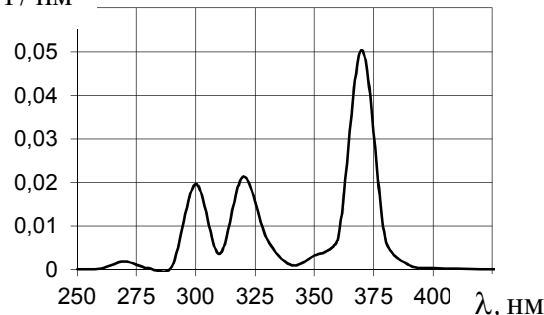


Рис. 9. Поглинання в суспензії чотирьохкомпонентної суміші наночастинок золота, срібла, мішаних частинок і золотих частинок у срібній оболонці.

Розглянуто покриття, що можуть складатися з довільної кількості шарів, товщини яких мають порядок нанометрів із довільними значеннями ДП. Зокрема, розглянуто шаруваті нанопокриття із шарами золота і срібла, що чергуються, а також шарів діелектрика і срібла. Показано, що такі нанопокриття мають фільтруючі властивості і на відміну від шаруватих покриттів із діелектричних плівок мають дуже вузьку ділянку резонансу та різке спадання піку коефіцієнта відбиття. Деякі результати розрахунків наведено на рис. 10 та 11.

2.4. Положення узагальненого прямого методу Тихонова.

$$A(x; \theta, \lambda^*) = \alpha \sum_{i=1}^{l_1} \left[|R_{i\perp}^{\text{cal}}(x; \theta_i, \lambda^*)|^2 - |R_{i\perp}^{\text{exp}}(x; \theta_i, \lambda^*)|^2 \right]^2 + \beta \sum_{i=1}^{l_2} \left[|R_{i\parallel}^{\text{cal}}(x; \theta_i, \lambda^*)|^2 - |R_{i\parallel}^{\text{exp}}(x; \theta_i, \lambda^*)|^2 \right]^2,$$

де $\alpha \geq 0, \beta \geq 0$ – коефіцієнти;

$x = [\varepsilon_1, \varepsilon_2, \dots, \varepsilon_k; d_1, d_2, \dots, d_k]$ – вектор невідомих.

Мінімум функціоналу визначено методом випадкового пошуку із застосуванням спеціальних двійкових послідовностей. Як ілюстрація, на рис. 12 та 13 наведено кутові залежності модуля

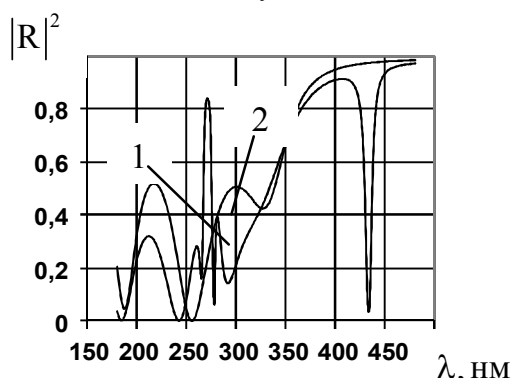


Рис. 10. Спектральні залежності коефіцієнта відбиття під час падіння хвилі під кутом 40° до металевого десятишарового покриття: 1 – паралельна поляризація; 2 – перпендикулярна поляризація.

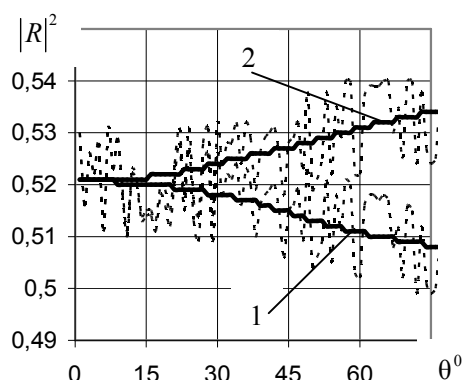


Рис. 12. Коефіцієнти відбиття від шару вологого ґрунту: 1 – паралельна поляризація; 2 – перпендикулярна поляризація; розрахункові значення за відновленими параметрами (суцільна лінія).

Метод Тихонова використано для розв'язання обернених завдань радіометрії. При цьому експериментальні дані змодельовані шляхом введення у розв'язок прямого завдання білого шуму, який створювався за допомогою генератора випадкових чисел. Також побудовано алгоритм розв'язання оберненого завдання в моделі локально пористого середовища для визначення перколяційної складової, тобто функції $\lambda(\varphi)$. Тут теж експериментальні дані моделюються введенням білого шуму.

Завдання зводиться до знаходження мінімуму функціоналу, який в дискретному вигляді записується як:

коефіцієнта відбиття; точками показано змодельовані експериментальні дані, суцільними лініями – розраховані залежності за відновленими значеннями характеристик.

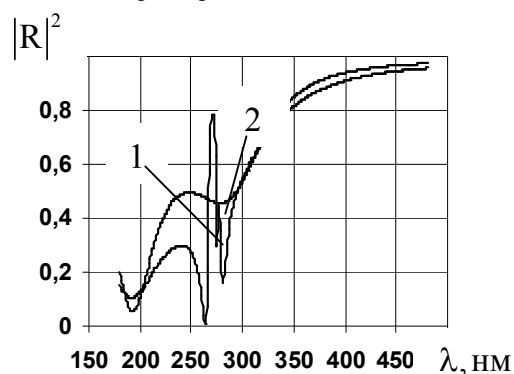


Рис. 11. Спектральні залежності коефіцієнта відбиття під час падіння хвилі під кутом 40° до комбінованого десятишарового покриття: 1 – паралельна поляризація; 2 – перпендикулярна поляризація.

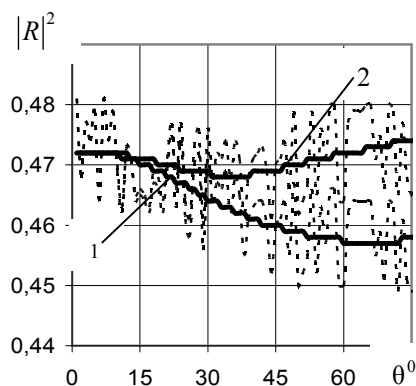


Рис. 13. Коефіцієнти відбиття від шару вологого ґрунту з двома прошарками: 1 – паралельна поляризація; 2 – перпендикулярна поляризація; розрахункові значення за відновленими параметрами (суцільна лінія).

Рис. 12 відповідає шару волого ґрунту з параметрами $d_2=0,3$ м, $\varepsilon_2=10$, $\text{tg}\delta_2=0,1$ для хвилі $\lambda^*=1$ дм; характеристики нижнього півпростору $\varepsilon_1=6$, $\text{tg}\delta_1=0,05$. На рис. 13 наведено аналогічні залежності з двома прошарками волого ґрунту з різними вихідними даними. Задані і відновлені значення параметрів наведено в табл. 3.

Таблиця 3

Задані та відновлені за даними радіометрії значення параметрів шарів, прийняті при розрахунку коефіцієнта відбиття

Но- мер шару	$d_i, \text{м}$	ε'_i		$\text{tg}\delta$	
		Зада- не зна- чення	Від- нов- лене зна- чення	Зада- не зна- чення	Від- нов- лене зна- чення
4	—	1,0	—	0,00	—
3	0,2	8,0	7,0	0,06	0,08
2	0,1	10,0	11,0	0,10	0,11
1	—	6,0	6,2	0,05	0,04

У даному випадку похибка при відновленні ДП не перевищує 13%, а похибка визначення $\text{tg}\delta$ більша і досягає 20%. Але в цілому результати розрахунків слід признати задовільними про що свідчать відновлені спектри.

Далі було розв'язано інтегральне рівняння для визначення перколяційної складової в моделі локально пористого середовища:

$$\int_0^1 [\alpha \text{Re}(K(\varphi, \omega)) + \beta \text{Im}(K(\varphi, \omega))] \lambda(\varphi) d\varphi = \int_0^1 [\alpha \text{Re} g(\omega, \varphi) + \beta \text{Im} g(\omega, \varphi)] d\varphi, \quad (13)$$

де α , β – деякі дійсні сталі;

$$K(\varphi, \omega) = 3\tilde{\varepsilon}(\omega)^x \cdot \frac{\varepsilon_C(\omega, \varphi) - \varepsilon_B(\omega, \varphi)}{[\varepsilon_C(\omega, \varphi) + 2\tilde{\varepsilon}(\omega)] \cdot [\varepsilon_B(\omega, \varphi) + 2\tilde{\varepsilon}(\omega)]} \mu(\varphi),$$

$$g(\omega, \varphi) = -\frac{\varepsilon_B(\omega, \varphi) - \tilde{\varepsilon}(\omega)}{\varepsilon_B(\omega, \varphi) + 2\tilde{\varepsilon}(\omega)} \mu(\varphi).$$

Розв'язок рівняння (13) побудовано у вигляді полінома, коефіцієнти якого після інтегрування знаходяться методом колокації. Результати розрахунків залежності $\lambda(\varphi)$ в діапазоні $0,01\omega_0 \leq \omega \leq \omega_0$, отримані за різних значень сталих α , β у рівнянні (13), наведені на рис. 14.

На рис. 14 крискованою жирною лінією позначена крива, отримана для значень $\alpha=1$, $\beta=0$, тобто коли в рівнянні (13) зберігаються тільки дійсні доданки; крискованою – зберігаються тільки уявні доданки (для $\alpha=0$, $\beta=1$); суцільною

жирною – зберігаються дійсні та уявні доданки ($\alpha=1$, $\beta=-10$). При цьому в поліномі було отримано три члена. Розрахунки виконувалися у частотному діапазоні $0,01\omega_0 \leq \omega \leq \omega_0$.

Отже, в першому випадку розв'язок стає нестійким; другий варіант, в принципі, є задовільним. Найкращі результати дає рівняння, отримане за допомогою лінійної комбінації дійсної та уявної частин при вказаних значеннях коефіцієнтів лінійної комбінації.

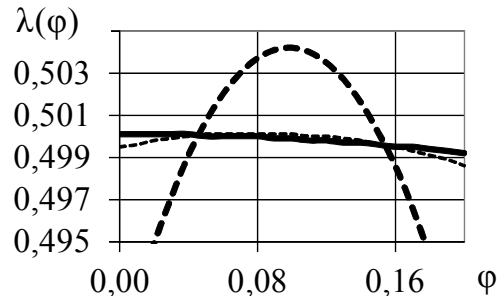


Рис. 14. Функція перколяції $\lambda(\varphi)$ у залежності від пористості, знайдена за розв'язками прямого завдання для моделі однорідно зв'язаних пор.

Висновки

1. Аналіз літературних даних показала, що не створено універсальної і закінченої теорії розрахунку ефективних електромагнітних характеристик дисперсних систем, і, зокрема, пористих середовищ. Для кожного конкретного матеріалу таку теорію потрібно вибирати з використанням певної додаткової інформації. У роботі показано, що для піщаних і суглинистих ґрунтів найбільш повно з експериментом узгоджуються результати, отримані за формулами Дж. Бірчака та В. Оде-левського. Недостатньо дослідженими виявились полідисперсні системи, що обумовлено складністю відповідного математичного апарату.

2.3 використання співвідношень для визначення ефективної діелектричної проникності ДС і теорії поширення хвиль у плоскошаруватих середовищах встановлено зв'язок між коефіцієнтом відбиття електромагнітних хвиль і вмістом води у пористих середовищах. Це дозволило:

- при відомій будові пористих шарів за вмістом води визначати спочатку ДП середовища, а потім кутові і частотні залежності коефіцієнта відбиття – пряме завдання;
- при відомих спектрах коефіцієнта відбиття визначати спочатку внутрішню будову шаруватого середовища (геометричні характеристики і ДП), а потім і об'ємну частку включень (води) – обернене завдання.

3. Розроблена ефективна методика визначення параметрів шарів ґрунтів за даними радіометрії в діапазоні НВЧ за допомогою розв'язання оберненого завдання. Проведені тестові розрахунки свідчать, що похибка розрахунку значень діелектричних параметрів знаходиться в межах

похибки змодельованих експериментальних залежностей коефіцієнтів відбиття. Отримано зв'язок між ефективною діелектричною проникністю ґрунтів і вмістом води з врахуванням її зміни з глибиною. Порівняння розрахункових значень з експериментальними показало якісну узгодженість результатів. Це свідчить про значні перспективи застосування розробленої методики при використанні даних радіометрії.

4. Для шаруватих нанопокриттів із золота і срібла, а також з проміжними наношарами діелектрика встановлено, що поблизу частот поверхневих плазмонів металевих шарів спостерігається різка зміна коефіцієнтів відбиття, яка відбувається у вузькому діапазоні довжин хвиль, що свідчить про фільтруючі властивості таких нанопокриттів в оптичному діапазоні.

5. Запропоновано метод розв'язування інтегрального рівняння оберненого завдання теорії локально пористих середовищ для знаходження перколяційної складової пористих середовищ.

6. Всі отримані результати мають практичну спрямованість і, зокрема, можуть бути застосовані у системі точного землеробства, радіотехніці і під час створення різноманітних оптичних пристроїв типу фільтрів і діалізаторів.

Наукова новизна отриманих результатів

Визначається у розробці методів визначення фізичних характеристик шарів діелектрично-неоднорідних середовищ за відомими коефіцієнтами відбиття електромагнітних хвиль, що дозволяє встановлювати вміст води в пористих середовищах. У роботі поєднано розв'язки завдань взаємодії електромагнітного випромінювання з структурно-неоднорідними середовищами із співвідношеннями теорії дисперсних систем. При побудові розв'язків прямих і обернених завдань

радіометрії теоретично отримані *нові наукові результати*, а саме:

1. *Удосконалено методику* розрахунку ефективної діелектричної проникності полідисперсних систем, в якій *вперше* запропоновано об'єднану модель з використанням рівнянь К. Ліхтенекера для дисперсних систем з двома фракціями і узагальнених рівнянь Дж. Максвелла-Гарнетта для матричних дисперсних систем з трьома типами включень.

2. *Уперше встановлено* факт наявності фільтруючих властивостей шаруватих нанопокриттів, які складаються з різних благородних металів або з металевих і діелектричних шарів, що чергуються.

3. *Модернізовано* прямий метод О.М. Тихонова розв'язування обернених завдань радіометрії.

4. *Створено нову* методику визначення фізичних параметрів плоскошаруватих середовищ за даними радіометрії.

5. *Уперше розраховано* щільність розподілу функції перколяції пористих середовищ при відомих спектральній залежності ефективної діелектричної проникності і функції розподілу пор за розмірами.

Практичне значення отриманих результатів

Полягає у розробці і реалізації методу розв'язування деяких класів обернених завдань математичної фізики, що дозволяє визначати фізико-механічні характеристики шарів структурно-неоднорідного тіла та функцію перколяції пористих середовищ. Створені методики дозволяють уникнути трудомістких вимірювань по визначенню вологості пористих середовищ, зокрема ґрунтів, що має особливе значення в системах точного землеробства.

Література

1. Обратные задачи оптической и диэлектрической спектроскопии суспензий наночастиц и увлажненных пористых сред / Л.Б. Лерман, М.А. Лющенко, **Я.С. Криворучко**, Н.Г. Шкода, С.В. Шостак // Химия, физика и технология поверхности. – 2008. – Вып. 14. – С. 73-90.
2. Лерман Л.Б. Взаимодействие электромагнитного излучения с биметаллическими частицами, расположенными вблизи поверхности твердого тела / Л.Б. Лерман, М.О. Лющенко, **Я.С. Криворучко** // Химия, физика и технология поверхности. – 2009. – Вып. 15. – С. 51-54.
3. Лерман Л.Б. Взаємодія електромагнітного випромінювання з металевими наношарами на поверхні твердого тіла / Л.Б. Лерман, М.О. Лющенко, **Я.С. Криворучко** // Поверхність. – 2009. – Вып. 1(16). – С. 271-277.
4. Лерман Л.Б. Відбиття електромагнітного випромінювання від багат шарових металевих нанопокриттів / Л.Б. Лерман, М.О. Лющенко, **Я.С. Криворучко** // Поверхність. – 2010. – Вып. 2(17). – С. 7-13.
5. Поглинання електромагнітного випромінювання біметалевими частинками та матричними дисперсними системами на їх основі / Л.Г. Гречко Л.Б. Лерман, С.Л. Корецький, **Я.С. Криворучко**, С.В. Шостак // Вісник Київського університету. Сер. фіз.-мат. науки. – 2008. – Вып. 4. – С. 260-264.
6. **Криворучко Я.С.** Визначення ефективної діелектричної проникності гетерогенних середовищ та оцінка вмісту води в ґрунтах // Поверхність. – 2011. – Вып. 3(18). – С. 22-28.

7. Визначення вологості пористих середовищ з використанням методів радіометрії (обернені задачі) / **Я.С. Криворучко**, Л.Б. Лерман, М.О. Лющенко, Р.Я. Якимів // Вісник Національного технічного університету “Київський політехнічний інститут”. Сер. Радіотехніка. Радіоапаратуробудування. – 2007. – Вип. 35. – С. 49-53.
8. Лющенко М.О. Взаємодія електромагнітного випромінювання з шаруватою сферичною лінзою / М.О. Лющенко, Л.Б. Лерман, **Я.С. Криворучко** // Вісник Національного технічного університету “Київський політехнічний інститут”. Сер. Радіотехніка. Радіоапаратуробудування. – 2007 – Вип. 34. – С. 54-58.
9. Шкода Н.Г. Взаємодія електромагнітного випромінювання з нанопокриттями / Н.Г. Шкода, С.В. Шостак, **Я.С. Криворучко** // Східно-Європейський журнал передових технологій. – 2012. – № 6/5(60). – С. 8-12.
10. **Криворучко Я.С.** Багатокомпонентні гетерогенні системи: ефективна діелектрична проникність та поглинання / **Я.С. Криворучко**, Л.Б. Лерман, Н.Г. Шкода // Вісник Національного технічного університету “Харківський політехнічний інститут”. Серія: Нові рішення в сучасних технологіях. – 2012. – № 66(972). – С. 163-173.
11. **Криворучко Я.С.** Чисельно-аналітичне розв’язання рівнянь Максвелла для неоднорідного шару з комплексними діелектричною і магнітною проникностями / **Я.С. Криворучко**, Л.Б. Лерман // XII Міжнародна наукова конференція ім. акад. М. Кравчука, 15-17 травня 2008 р.: зб. наук. праць за матеріалами конференції. – К., 2008. – С. 218.
12. Лерман Л.Б. Визначення методом оберненої задачі розмірів наночастинок, розташованих біля поверхні за даними експериментальних спектрів екстинкції / Л.Б. Лерман, М.О. Лющенко, **Я.С. Криворучко** // Всеукраїнська конференція за участю іноземних учених “Хімія, фізика та технологія модифікування поверхні”, 20-22 травня 2009 р.: зб. наук. праць за матеріалами конференції. – К., 2009. – С. 278-279.
13. **Криворучко Я.С.** Оптичні властивості металевих наночастинок, розташованих на поверхні твердого тіла / **Я.С. Криворучко**, Л.Б. Лерман // XIII Міжнародна наукова конференція ім. акад. М. Кравчука 15-17 травня 2010 р.: зб. наук. праць за матеріалами конференції. – К., 2010. – С. 231.
14. **Криворучко Я.С.** Застосування радіометрії для визначення вологості пористих середовищ // Всеукраїнська конференція з міжнародною участю, присвячена 25-річчю Інституту хімії поверхні ім. О. О. Чуйка НАН України “Актуальні проблеми хімії та фізики поверхні”, 11-13 травня 2011р.: зб. наук. праць за матеріалами конференції. – К., 2011. – С. 410-411.
15. **Криворучко Я.С.** Розв’язання одного інтегрального рівняння теорії локально-пористих середовищ / **Я.С. Криворучко**, Л.Б. Лерман // XIV Міжнародна наукова конференція ім. акад. М. Кравчука 19-21 квітня 2012 р.: зб. наук. праць за матеріалами конференції. – К., 2012. – С. 249-250.
16. **Криворучко Я.С.** Визначення вмісту вологи в дисперсних системах за діелектричною проникністю матеріалу // Всеукраїнська з міжнародною участю конференція молодих вчених “Хімія, фізика та технологія поверхні”, 15-16 травня 2012р.: зб. наук. праць за матеріалами конференції. – К., 2012. – С. 157.

Криворучко Яніна Сергіївна – викладач математики Відокремленого підрозділу «Немішайвський агротехнічний коледж»; e-mail: krayana@ukr.net.

Рецензент

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

А.С. Курепа

Механізми процесів акумулювання електричної енергії на межі розділу фаз «активованій вуглецевий матеріал – електроліт»

*Національний університет «Львівська політехніка»,
вул. С. Бандери, 12, м. Львів, 79013, Україна*

Досліджені механізми накопичення заряду в активованих вуглецевих матеріалах, модифікованих манганом. Встановлено, що введення 0,6% мангану в поверхневі шари активованого вуглецевого матеріалу викликає істотне зростання густини станів матеріалу на рівні Фермі, що забезпечує значне зростання ємності подвійного електричного шару незалежно від виду електроліту.

Встановлено, що збільшення концентрації йонів у лужному електроліті призводить до розширення потенціальних меж роботи конденсатора подвійного електричного шару за механізмом електростатичного накопичення заряду. Визначений потенціал розблокування межі розділу активованого вуглецевого матеріалу з 30%-вим водним розчином КОН становить 0,49 В.

Показано, що межа розділу активованого вуглецевого матеріалу з йодидним електролітом є розблокованою щодо фарадеевських процесів. Механізм такого псевдоємнісного акумулювання енергії полягає в електросорбції йонів йоду, який, формуючи хемічні зв'язки з поверхнею матеріалу, збільшує SP^2 гібридизацію та підвищує провідність активованого вуглецевого матеріалу. На основі імпедансних годографів, запропонована модель, що відображає процеси електростатичного та псевдоємнісного накопичення електричної енергії на межі розділу активованого вуглецевого матеріалу з йодидним електролітом.

Визначені електрохімічні параметри побудованого на основі електросорбції йоду гібридного суперконденсатора, що за своїми питомими характеристиками переважає більшість сучасних типів акумуляторів.

Ключові слова: подвійний електричний шар, активованій вуглецевий матеріал, гібридний електрохімічний суперконденсатор, електросорбція йоду.

A.S. Kurepa

Mechanisms of the Processes of Electrical Energy Accumulation at the Interface of the Activated Carbon with the Electrolyte

*National University Lviv Polytechnic,
12, S. Bandera Str., Lviv, 79013, Ukraine*

The thesis investigated the mechanisms of charge storage in activated carbon materials modified by manganese. The addition of 0.6% manganese in the surface layers of activated carbon material causes significant increase in the density of states at the Fermi level of the material, which provides a significant increase in capacity of the electric double layer, regardless of the type of electrolyte.

An increase in the concentration in the alkaline electrolyte leads to expansion of the potential limits of the electric double layer capacitor according to the mechanism of electrostatic charge accumulation. Potential release of the interface of activated carbon material with 30% aqueous KOH solution for pseudocapacitive storage of hydrogen is 0,49 V.

It was shown that the interface of the activated carbon material with an iodine electrolyte is unlocked by Faraday processes. The mechanism of such pseudocapacitive energy storage is electrosorption of iodine, which is forming a chemical bond with the surface of the material, increases the SP^2 hybridization and the conductivity of activated carbon material. There was proposed a model of the processes of electrostatic and pseudocapacitive accumulation of electrical energy at the interface of the activated carbon material with iodide electrolyte, based on the impedance data.

Electrochemical parameters of built on the basis of electrosorption of iodine hybrid supercapacitor was defined, which ahead of most modern types of batteries.

Key words: electric double layer, the activated carbon material, the hybrid electrochemical supercapacitor, electrosorption of iodine.

Стаття постуила до редакції 03.09.2012; прийнята до друку 09.11.2012.

Вступ

На сьогоднішній день ситуація в автономній енергетиці, яка забезпечує життєдіяльність всієї портативної радіоелектронної апаратури, енерго-незалежність електротехнічних пристроїв і систем характеризується, насамперед, виникненням принципових суперечностей між зростаючими вимогами технічного прогресу та можливостями задоволення їх традиційними підходами і технологіями. Тому, необхідно є розробка систем з підвищеною енергоємністю. Водночас очевидною стає необхідність розв'язання двоскладного завдання: розробка принципово нових методів значного підвищення енерговіддачі одиниці маси або об'єму речовини, при одночасному забезпеченні мінімального негативного впливу на навколишнє середовище.

Як відомо, процеси акумулювання енергії на межі поділу нанопористих структур з електролітом здійснюється за двома різними механізмами: ємнісним і псевдоємнісним. Такі механізми є основою для створення конденсаторів подвійного електричного шару і гібридних електрохімічних суперконденсаторів. Розробка новітніх систем суперконденсаторів та гібридних конденсаторів вимагає розуміння механізмів процесів електростатичного і псевдоємнісного акумулювання електричної енергії у вуглецевих матеріалах. Успіхи у цій галузі науки і техніки в основному пов'язані з розвитком нанотехнологій і реалізацією нових процесів псевдоємнісного акумулювання електричної енергії. Це, в свою чергу, передбачає вивчення термодинамічних і кінетичних процесів ємнісного і псевдоємнісного акумулювання нанопористими структурами вуглецевих матеріалів, розширення і поглиблення знань про будову й загальні закономірності процесів на межі розділу фаз «активований вуглецевий матеріал – електроліт».

Зроблено літературний огляд джерел інформації, який присвячений пошуку сучасних методів збільшення енергоємності накопичувачів електричної енергії, заснованих на активованих вуглецевих матеріалах (АВМ). Аналіза розподілу суперконденсаторів та визначення галузей застосування таких накопичувачів енергії у сучасній промисловості дозволила виокремити подані результати сучасних кінетичних та термодинамічних досліджень ємнісного та псевдоємнісного накопичення електричного заряду у подвійному електричному шарі (ПЕШ) на межі розділу АВМ з електролітом та розглянути сучасні роботи у галузі створення гібридних систем накопичення енергії, показати переваги та недоліки існуючих гібридних електрохімічних суперконденсаторів (ГЕСК) і навести основні сучасні методи моделювання роботи різних типів електрохімічних суперконденсаторів за допомогою еквівалентних електричних схем (ЕЕС).

Дослідження термодинамічних і кінетичних процесів акумулювання електричної енергії дозво-

ляє розширити відомі та встановити нові закономірності фізико-хімічних процесів на межі розділу фаз «активований вуглецевий матеріал – водний або неводний електроліт».

Таким чином, розробка та дослідження нових типів активних систем симетричних електрохімічних суперконденсаторів та гібридних електрохімічних суперконденсаторів, що забезпечують значне підвищення енергоємності, є актуальним завданням сьогодення.

Об'єктом дослідження є поверхневі шари активованих вуглецевих матеріалів з електролітами та межа розділу фаз «активований вуглецевий матеріал – електроліт».

Предметом дослідження є фізико-хімічні процеси накопичення заряду в подвійному електричному шарі (ПЕШ) та впливу на їх перебіг модифікування структури поверхневих шарів у активованому вуглецевому матеріалі.

Мета роботи полягала у з'ясуванні фізичних механізмів розблокування межі розділу фаз «активований вуглецевий матеріал – розчини електролітів» під час псевдоємнісного накопичення заряду та встановлення природи дешунтування ємності шару Гельмгольца в модифікованих манганом вуглецевих матеріалах.

Для досягнення цієї мети були поставлені наступні **завдання**:

1. *Встановити* вплив хімічної модифікації активованого вуглецевого матеріалу манганом на диференційну ємність накопичення заряду в подвійному електричному шарі на межі розділу активованого вуглецевого матеріалу з органічним електролітом.

2. *Визначити* потенціал розблокування межі розділу активованого вуглецевого матеріалу з концентрованим розчином КОН щодо псевдоємнісного накопичення водню, а також зміну хімічного потенціалу атомів карбону на межі розділу активованого вуглецевого матеріалу з концентрованим розчином КОН та зміну потенціальних меж роботи конденсатора подвійного електричного шару за електростатичним механізмом, у даній системі.

3. *Запропонувати* струмотворчі реакції, які б забезпечили збільшення накопиченої енергії в системах електрохімічних суперконденсаторів, та встановити їх кінетичні параметри.

4. *Побудувати* імпедансну модель процесів електростатичного та псевдоємнісного накопичення електричної енергії на межі розділу активованого вуглецевого матеріалу з йодидним електролітом.

5. *Визначити* вплив йоду на структуру матеріалу.

I. Матеріали та методи досліджень

1.1. Матеріали. У роботі застосовані загальні методи модифікації активованого вуглецевого

матеріалу, які були взяті за основу для подальшого отримання модифікованого вуглецевого матеріалу.

1.2. Методи досліджень. У роботі застосовані такі методи досліджень: електрохімічна імпедансна спектроскопія, хронопотенціометрія, вольтамперометрія, Раман-спектроскопія, Х-промінева структурна аналіза, трансмісійна електронна мікроскопія, енергодисперсійна Х-промінева спектроскопія, моделювання імпедансних годографів до еквівалентних електричних схем.

Порометрія, як один з базових методів визначення макроструктури поверхні АВМ, розглянута відразу у двох широко застосованих експериментальних варіантах. Один – стосується визначення питомої площі поверхні та розподілу пор методом моношарової адсорбції молекул азоту Брунауера-Еммета-Теллера, а інший – аналізу спектрів малокутового розсіювання Х-променів.

Іншими методами дослідження структури матеріалу були: дифракція Х-променів, що дозволила визначити відсутність дальнього та ближнього порядку в розташуванні атомів у структурі вихідного АВМ і показала ступінь графітизації в електросорбованому йодом АВМ; раман-спектроскопія, яка дозволила визначити наявність певного типу зв'язків у структурі аморфного матеріалу; трансмісійна електронна мікроскопія, котра показала зміни морфології поверхні в заряджених різних методами йонами йоду АВМ.

Широко застосовані методи в дослідженні процесів заряду-розряду сучасних електрохімічних суперконденсаторів: хронопотенціометрія та циклічна вольтамперометрія. Ці методи дають значний обсяг інформації про кінетику та термодинамічні параметри досліджуваних систем.

Імпедансна спектроскопія дозволила більш точно характеризувати кінетику процесів, що протікають під час певних потенціалів. А моделювання імпедансних годографів до ЕЕС дозволила розподілити параметри ПЕШ за різними типами пор, що дає змогу встановити окремо механізми заряду в порах різного діаметру.

II. Результати та обговорення

2.1. Методи збільшення накопиченої енергії під час ємнісного заряду конденсаторів подвійного електричного шару (КПЕШ) на основі АВМ.

1. Залежність диференційної ємності ПЕШ від електродного потенціалу дає можливість оцінити акомодацию пористої структури та електронної будови АВМ зі стеричними і термодинамічними параметрами йона електроліту через значення питомих ємностей на різних проміжках величин електродного потенціалу, які включають всю робочу ділянку напруги і дають важливу інформацію про ефективність використання матеріалу в приладі.

Добре відомо, що ємність ПЕШ залежить від величини електродного потенціалу внаслідок зміни величини вільного заряду поверхні при її поляризації в додатний і від'ємний бік. Показною точкою на вольт-фарадних залежностях є мінімум, який у відсутності специфічних ефектів на поверхні електрода відповідає потенціалу нульового заряду. На отриманих експериментально вольт-фарадних залежностях на досліджених електролітах цей мінімум зміщений у додатну сторону, внаслідок адсорбції на поверхні вугілля молекулярного кисню в 30%-вому розчині КОН і орієнтаційної адсорбції полярних молекул ацетонітрилу в 1 М розчині $(C_2H_5)_4NBF_4$.

2. Імпедансні діаграми на електродному потенціалі неполяризованого електрода показують на здатність до самовільного заряду пористої структури, що відбувається за електростатичним механізмом.

Для визначення вкладу до диференційної ємності C її складових C_H і C_{SC} , імпедансні дані моделювались до ЕЕС (рис. 1).

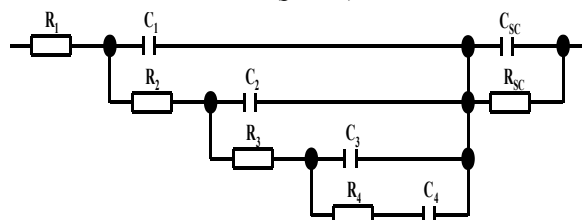


Рис. 1. Еквівалентна електрична схема межі розділу АВМ з електролітом із врахуванням ємності об'ємного просторового заряду.

Зміна значення ємності об'ємно просторового заряду вказує на процеси, що відбуваються в структурі матеріалу і впливають на стан його рівня Фермі. Аналізуючи залежності C_{SC} від електродного потенціалу в 30%-вому розчині КОН, отримані за ЕЕС (рис. 2а) бачимо спадання значення цієї ємності при додатній поляризації та зростання при від'ємній поляризації. Невисоке значення C_{SC} приводить до шунтування C_H на всьому проміжку електродної поляризації. Залежність C_{SC} від електродного потенціалу в 1 М розчині $(C_2H_5)_4NBF_4$ на ацетонітрилі радикально міняється як за характером, так і за величинами значень ємності (рис. 2б). У загальному спостерігається значне зростання ємності C_{SC} . Простий розрахунок показує, що при $C_{SC} \geq 1000$ Ф/г диференційна ємність визначається в основному значенням ємності густого шару Гельмгольца. Це дозволяє вирахувати, що досліджений матеріал має велику густину станів на рівні Фермі.

3. З точки зору фізики і топології розвинутої поверхні покращення ємнісних характеристик суперконденсаторів можливе як за рахунок підвищення густини електронних станів на поверхні активованого вуглецю, так і за рахунок залучення якомога більшої частини розвинутої поверхні до зарядно-розрядних процесів. Однією

із можливостей збільшити ємність суперконденсаторів є модифікація поверхні йонами 3-d перехідних металів, наприклад Mn^{2+} , вуглецевого нанопористого матеріалу.

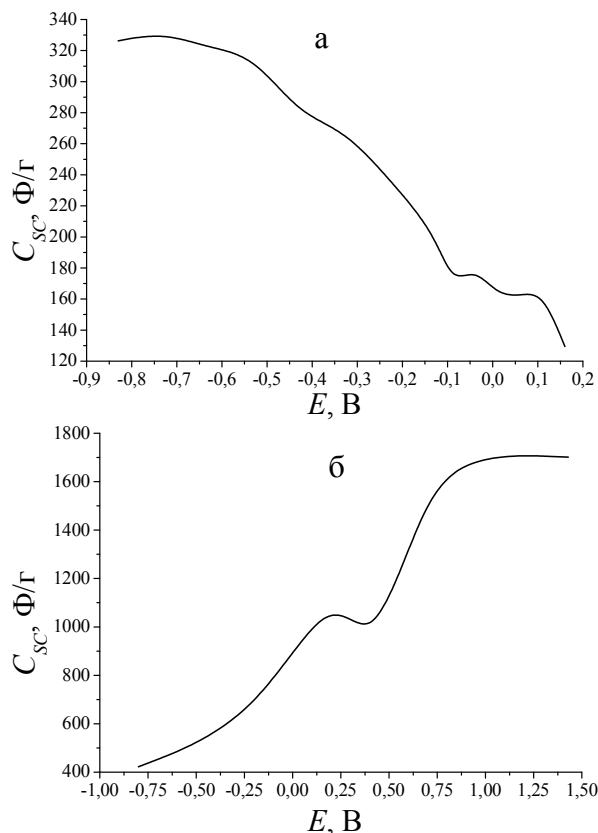


Рис. 2. Залежності C_{sc} від E в 30%-вому розчині КОН (а) та в 1 М розчині $(C_2H_5)_4NBF_4$ в ацетонітрилі (б), для комерційного активованого вуглецевого матеріалу Norit DLC Supra 30.

Для отримання модифікованих зразків було застосовано хемічну модифікацію йонами Mn^{2+} . Для порівняння отриманого матеріалу з світовими комерційними зразками було взято мікропористе активоване вугілля Norit DLC Supra 30 (НС). Як і очікувалося модифікація йонами мангану призвела до значного збільшення ємності, щонайменше на 30%, КПЕШ на основі модифікованого манганом активованого вуглецевого матеріалу (АВММп) у всіх електролітах.

Зростання диференційної ємності ПЕШ АВММп добре видно на побудованих вольт-фарадних залежностях імпедансної ємності (рис. 3), на яких спостерігається підвищення диференційної ємності модифікованого матеріалу в п'ять разів на потенціалі неполяризованого електрода.

Зсув електродного потенціалу незарядженої поверхні в додатний бік до 0,35 В, який пов'язаний з орієнтацією додатного полюсу полярних молекул ацетонітрилу до незарядженої поверхні матеріалу. Відповідно до цього можна зробити висновок про те, що шар Гельмгольца ПЕШ за потенціалом неполяризованого електрода 0,64 В, сформований полярними молекулами ацетонітрилу та йонами

електроліту. Порівняння значень C_{sc} (рис. 4) за потенціалом неполяризованого електрода показує у три рази більше значення (300 Ф/г) АВММп у порівнянні з вихідним АВМ (100 Ф/г), а також значне зростання цього параметра до 870 Ф/г під час додатної поляризації АВММп до 1,5 В, тоді як для вихідного АВМ C_{sc} досягає лише 171 Ф/г. Наявність мінімуму у вольт-фарадній залежності ємності об'ємно-просторових зарядів вказує на значення потенціалу плоских зон – 0,32 В.

4. Вимірюну вольт-фарадну залежність ємності ПЕШ АВМ у концентрованому розчині КОН, у потенціостатичних умовах на частоті 10^{-2} Гц (рис. 5) можна поділити на три проміжки з різним геометричним нахилом, що відповідають різним механізмам формування ПЕШ. Використання 30%-вого водного розчину КОН в якості електроліту КПЕШ приводить до зміни хемічних потенціалів йонів, що приводить до розширення потенційних проміжків (з –0,01 В...–0,25 В до –0,01 В...–0,49 В) заряду подвійного електричного шару за чисто електростатичним механізмом і зсуву потенціалів роботи зі вкладом електро-сорбції водню (з –0,25 В...–0,65 В до –0,49...–0,9 В). Додатна поляризація на проміжку –0,01... 0,1 В приводить до електросорбції гідроксильних груп.

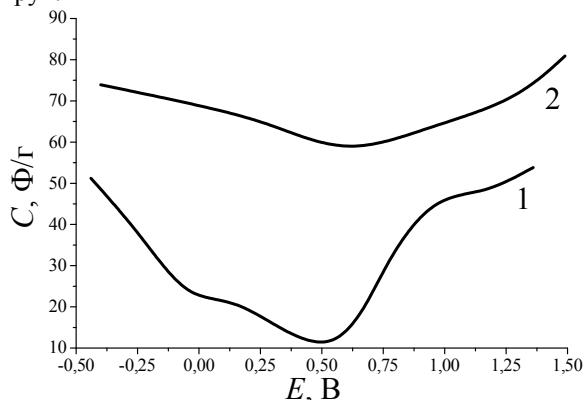


Рис. 3. Вольт-фарадна залежність для диференційної ємності немодифікованого активованого вугілля (1) і модифікованого манганом (2) в $(C_2H_5)_4NBF_4$ в CH_3CN .

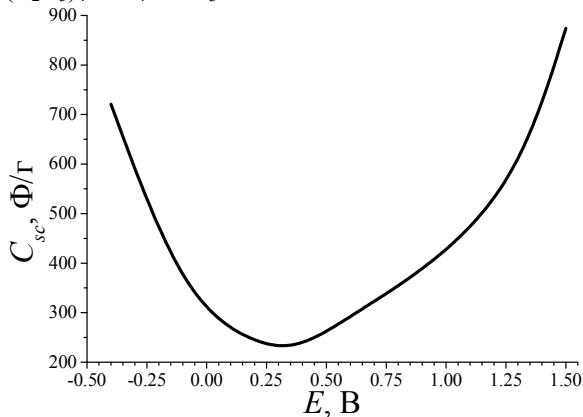


Рис. 4. Вольт-фарадна залежність ділянки об'ємного заряду матеріалу для системи АВММп в $(C_2H_5)_4NBF_4$ в CH_3CN .

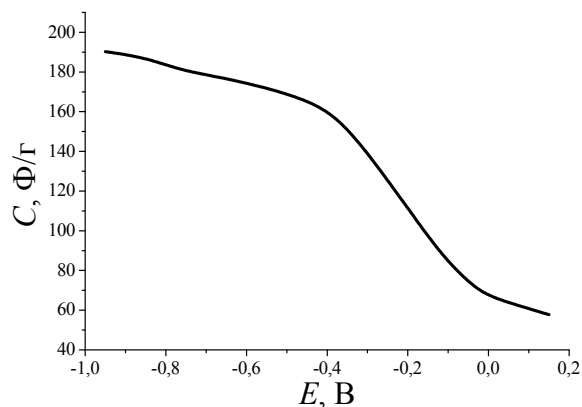


Рис. 5. Вольт-фарадна залежність електроду деревного вугілля у 30%-вому розчині КОН.

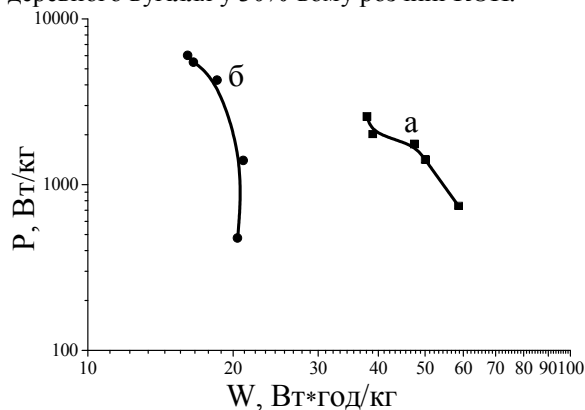


Рис. 6. Залежність Рагоні для дослідженого прототипу лужного ГЕСК на основі доактивованого АВМ (а) та для прототипу асиметричного накопичувача на основі НС в 30%-вому розчині КОН (б).

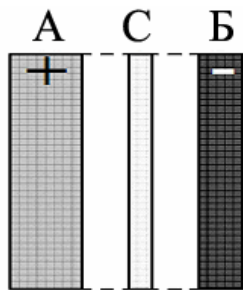


Рис. 7. Схематична будова ГЕСК: А – розблокований електрод; Б – блокуючий електрод; С – сепаратор.

5. Для розв'язання завдання підвищення питомої енергоємності накопичувачів (рис. 6) було вирішено один з електродів замінити на металеву платівку. Така конструкція дозволила значно збільшити питому енергоємність за рахунок високого значення енергії фарадєївських реакцій, що протікають на металевому електроді. Така конструкція отримала назву гібридний електрохімічний суперконденсатор (ГЕСК) (рис. 7).

Для побудови даної системи використано додатково активований у розтопі NaOH вуглецевий матеріал, для збільшення питомої площі поверхні, та цинковий анод. Як видно з рис. 6, питома енергоємність такої системи зростає вдвічі в порівнянні з аналогічною системою з графіто-

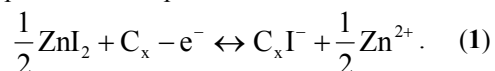
вим протиелектродом, в якій використане НС з щонайменше в півтора рази більшою питомою поверхнею.

Таким чином, запропонований лужний ГЕСК на основі доактивованого АВМ забезпечує збільшення в 6,5 разів питомої енергоємності, отриманої в умовах більше як дев'ятикратного зростання струмового навантаження у порівнянні з лужним симетричним електрохімічним суперконденсатором та двохкратне збільшення за питомої ємності і потужності в порівнянні із свинцевим акумулятором, та збільшення в 1,8 рази за енергоємністю, при трохи більшій потужності в порівнянні з кадмій-нікелевим акумулятором.

2.2. Процеси та механізми псевдоємнісного акумулювання енергії на межі розділу АВМ з йодидним електролітом.

1. За літературними даними відома висока адсорбційна здатність активованого вугілля по відношенню до атомів йоду. Нами запропоновано використання електрохімічно оборотної адсорбції в якості струмотворчої реакції в суперконденсаторах. Таким чином, електросорбція йонів йоду була використана в якості основного катодного процесу, а осадження металічного цинку в якості анодного.

Отже, була реалізована наступна електрохімічна реакція з поверхнею АВМ:



Використання фарадєївського цинк-металевго електроду дозволило позбутися шунтування ємності псевдоємнісного накопичення йонів йоду на поверхні АВМ.

2. Модель ПЕШ для випадку специфічної адсорбції аніона добре ілюструється (рис. 8). Як видно з рис. 8, у першому випадку, формуються одночасно дві площини Гельмгольца – одна з сольватованих йонів електроліту, а інша – з десольватованих. У другому випадку, відбувається перехід електронів з йонів електроліту через межу розділу і формування йон-диполя між поверхнею та йонами. Таким чином, відбувається фарадєївське накопичення заряду в системі, а внутрішня площина Гельмгольца заповнюється незарядженими йонами електроліту.

Саме так можна описати взаємодію йоду з поверхнею АВМ. Оскільки енергія зв'язку атомів з поверхнею відповідає йон-дипольному типу взаємодії. Її значення складає близько 80 кДж/моль.

3. Для встановлення більш детального взаємозв'язку впливу пористої структури на ємнісні та кінетичні параметри заряд-розряду імпедансні дані моделювались згідно ЕЕС (рис. 9), яка враховує процеси внутрішньої релаксації пористої структури в процесі заряд-розряду. Це дає можливість врахувати зміну внутрішніх характеристик пористої структури (внутрішній опір, ємність та опір перенесення заряду) на розблокованому електроді під час роботи електроду.

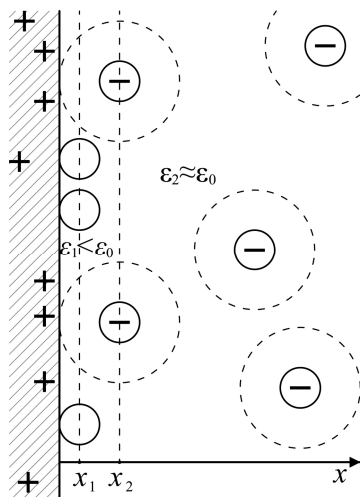


Рис. 8. Схема будови ПЕШ на межі розділу електрод-електроліт з вкладом псевдоємності (x_1 та x_2 – внутрішні та зовнішні площини Гельмгольца).

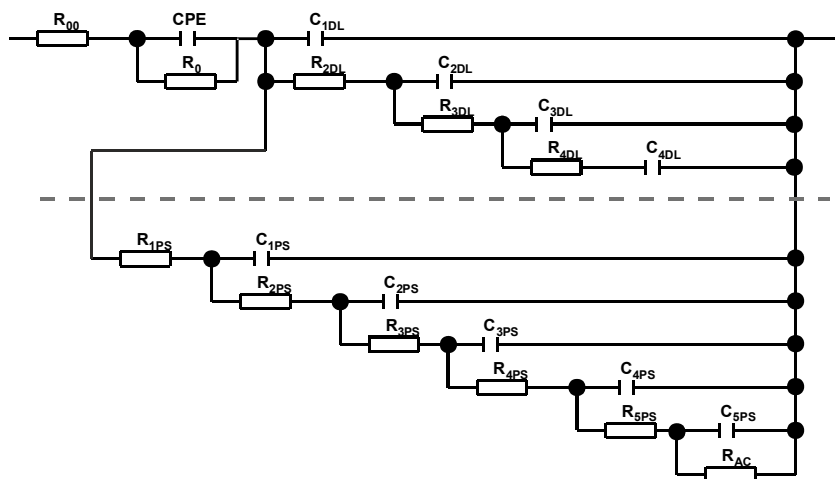


Рис. 9. Еквівалентна електрична схема для суперконденсатора з врахуванням псевдоємності. Штрихова лінія розділяє модель на два варіанти: над лінією ЕЕС без врахування псевдоємності, а у випадку псевдоємнісного накопичення слід використовувати всю еквівалентну електричну схему.

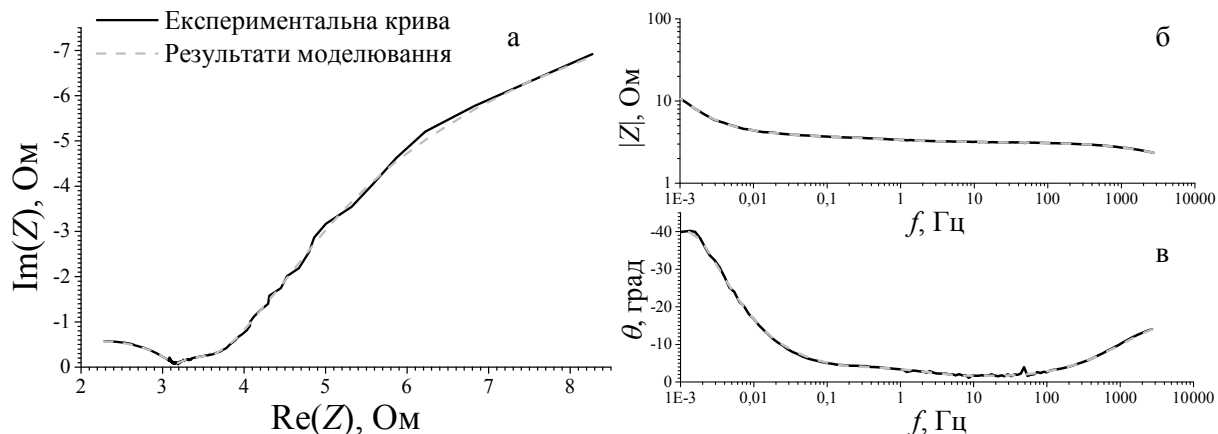


Рис. 10. Порівняння діаграм Найквіста (а) та залежностей Бode (б) для експериментальних даних (б) та результатів моделювання (в) до запропонованої ЕЕС.

4. Більшість діаграм Найквіста для суперконденсаторів можна розбити на чотири ділянки. Перша ділянка відповідає віддаленню найбільш високочастотної точки від начала координат. Ця ділянка моделюється опором і визначає частотно-незалежний опір носіям струму, який складається з опору електронам провідності струмовиводів та провідних частинок електроду, а також йонного опору електроліту. Її модельне представлення на рис. 9 позначене як R_{00} .

Наступна ділянка – це дуга у високочастотній ділянці діаграми Найквіста (рис. 10), яка відповідає бар'єру під час перенесення заряду зі струмопровідних елементів системи у вуглець. Вона моделюється паралельно підключеними ємністю та опором. Інтерпретація цієї ділянки наступна: R_0 та C_0 – опір перенесення заряду через міжзеренні межі в матеріалі електроду та ємність міжзеренних меж відповідно.

Наступна третя ділянка діаграми Найквіста для систем з псевдоємнісним накопиченням енер-

гії є відрізком, що відповідає заряджанню ПЕШ. Ця ділянка відрізняється значно меншим кутом нахилу до осі абсцис (рис. 10), таким чином вона має меншу сталу часу. Її модельне представлення на рис. 9 має вигляд драбинчастої схеми, що включає в себе всі елементи з індексами DL. Інтерпретація цих елементів наступна: C_{1DL} – ємність макропор; R_{2DL} , C_{2DL} та R_{3DL} , C_{3DL} – опір та ємність мезопор різного діаметру; R_{4DL} та C_{4DL} – опір та ємність мікропор.

Четверта ділянка імпедансного годографу відповідає процесу псевдоємнісного накопиченого заряду, що характеризується аномально високими значеннями ємності, значно більшими, ніж ємність ПЕШ. На діаграмі Найквіста ця ділянка відповідає найменш частотній дузі. Процес перенесення заряду через межу розділу електрод-електроліт протікає паралельно з ємнісним накопиченням заряду, проте вимагає додаткових витрат енергії на утворення хемічних зв'язків (переходу з блокуючого в розблокований елект-

род), тобто підвищення потенціалу. Ці витрати представлені на схемі рис. 9 опорами R_{1PS} , R_{2PS} та R_{3PS} , R_{4PS} , відповідно, як опори перенесення заряду через межу розділу в макропорах, більших та дрібніших мезопорах, мікропорах. Відповідно, $C_{1PS} \dots C_{4PS}$ є псевдоємності, що накопичені в кожному діпазоні розмірів пор, R_{5PS} та C_{5PS} – опір та ємність псевдоємнісного накопичення заряду в субмікропорах (ця ділянка відповідає занадто малим розмірам пор таких, що зазвичай гідратований атом електроліту не може до них проникнути, а дегідратований атом може адсорбуватися). Опір R_{AC} – вказує на існування фарадеевських струмів, які протікають в системі, оскільки електроди є не поляризованими.

5. Як видно з рис. 10, така модель дуже добре відповідає імпедансним годографам, а похибка під час апроксимації не перевищує 5%. Значною перевагою цієї моделі є поєднання двох різних типів процесів заряду поверхні, що дозволяє слідувати за зміною кожного параметра ЕЕС з потенціалом. Також запропонована модель накопичення йонів йоду на поверхні вуглецевого матеріалу встановлює, що потенціал розблокування електроду з АВМ щодо фарадеевських процесів не має чітко визначеного значення, а залежить від розмірів пор. Це можна пояснити значним зростанням напруженості електричного поля в середині пор зі зменшенням їх діаметру.

6. Характерною особливістю псевдоємнісного накопичення енергії є шунтування гелмгольцевої ємності. Таким чином, якщо пориста система стає повністю окупована електросорбованими атомами за механізмом фарадеевського накопичення заряду, то в таких порах заряд не накопичується за поляризаційним механізмом. І, навпаки, у випадку домінування ємнісного механізму заряду, псевдоємнісного накопичення заряду в порах не буде спостерігатися.

7. Термодинамічною умовою розблокування поверхні є рівність електрохімічних потенціалів електрона на вуглєці та йоні йоду: $\bar{\mu}_{e^-}^C = \bar{\mu}_{e^-}^I$. Якщо розписати співвідношення для електрохімічних потенціалів через їх хемічні потенціали (μ_{e^-}) і внутрішні (електричні) потенціали (ϕ), то можна знайти й рівноваговий електродний потенціал процесу фарадеевського накопичення йоду на поверхні АВМ.

Процес електросорбції протікає при електродних потенціалах більш додатних від потенціалу розблокування поверхні (ϕ_{adsc}), значення якого для активованого вугілля в 1 М КІ визначається наступним чином:

$$\phi_{adsc} = \frac{\mu_{e^-}^I - \mu_{e^-}^C}{e^-} = \frac{-3,95 \text{ eV} + 4,14 \text{ eV}}{e^-} = 0,19 \text{ В.} \quad (2)$$

Отримане значення $\phi_{adsc}=0,19 \text{ В}$ є рівноваговим електродним потенціалом відносно стандартного водневого електрода порівняння. Цей потенціал є потенціалом розблокування електроду, по досяг-

ненні якого починає протікати процес електросорбції йонів йоду їх переходом через межу розділу.

При потенціалі меншому, ніж потенціал розблокування електроду, протікає процес ємнісного накопичення сольватованих йонів на межі розділу АВМ з електролітом та оборотні реакції поверхневих груп АВМ з йонами йоду.

Загальний процес заряду добре ілюструє циклічна вольтамперограма (ЦВА), яка зображена на вставці до рис. 11, яка записана в робочій ділянці електродних потенціалів ($-0,5 \text{ В} \dots 0,5 \text{ В}$) зі швидкістю розгортки потенціалу $v_p = 10^{-3} \text{ В/с}$.

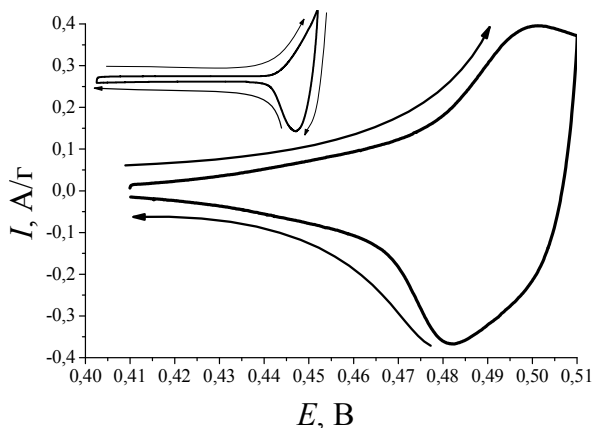


Рис. 11. Циклічна вольтамперограма електрода з НС, яка записана зі швидкістю лінійної розгортки $v_p = 2,5 \times 10^{-5} \text{ В/с}$ (на вставці загальний вигляд ЦВА у всій ділянці робочих потенціалів).

Як бачимо, до досягнення певного потенціалу – потенціалу розблокування фарадеевського перенесення йоду через межу розділу електрод-електроліт – значення струму, а, відповідно, і ємності, практично не залежить від потенціалу, що являє собою практично ідеальний суперконденсатор. Ємність системи суперконденсатора, побудованого на основі такого процесу, складає до 350 Ф/г АВМ.

При потенціалі, що перевищує потенціал розблокування, починаються фарадеевські реакції накопичення йоду на поверхні АВМ за механізмом переходу йона йоду через межу розділу та його взаємодія з поверхнею. У результаті цієї взаємодії електрон з йона переходить у матеріал, йон перетворюється в нейтральний атом, який зв'язується з матеріалом йон-дипольним зв'язком. Електрична ємність накопичена при такому процесі може сягати 1500 К/г АВМ при робочій різниці потенціалів 0,15 В.

8. Результати моделювання до ЕЕС показали, що сумарний опір змінюється не монотонно: зі збільшенням потенціалу поляризації – спочатку повільно зростає (за рахунок зменшення кількості вільних носіїв струму в електроліті), а потім починає різко спадати з переходом через потенціал розблокування. Дослідження хемосорбованого електродного матеріалу також показало, що опір провідності АВМ спадає з кількістю вкоріненого

в їх структуру йоду. Обробка імпедансних годографів та хронопотенціограм підтвердили, що опір провідності матеріалу залежить від напруги поляризації та кількості відпрацьованих циклів. Пояснення цим явищем є наступне: під час електросорбції йоду на поверхні активованого вуглецевого матеріалу утворюються містки провідності, тобто частина електронів з йонів йоду лишається в структурі матеріалу, а не бере участь в струмотворчому процесі. Це значно підвищує густину станів на рівні Фермі, що, в свою чергу, веде до збільшення електричної провідності матеріалу.

9. Дослідження структури матеріалу методом X-променевої аналізи показало, що, у порівнянні з вихідною дифрактограмою, співвідношення між першим та другим піком аморфної складової спектру для інших матеріалів, значно зростає, проте у десорбованому зразку зменшується, у порівнянні з електросорбованим йодом електродом (рис. 12). Важливим для дослідження механізму накопичення йоду є той факт, що у електросорбованого зразку з'являється пік графітової фази ($2\theta \approx 31,5^\circ$), інтенсивність якого зменшується при розряді електрода.

Спектри комбінаційного розсіювання вказують на формування великого числа зв'язків подібних до графітових кілець, тобто в процесі заряду значно зростає кількість графітової фази (зростає рівень локальної кристалізації) в порівнянні з вихідним матеріалом (рис. 13). Про це свідчить червоний зсув G піку (з 1570 см^{-1} до 1580 см^{-1}), що також говорить про перенесення заряду через межу розділу, та зміна співвідношення між G (1580 см^{-1}) та D (1350 см^{-1}) піками, яка для вихідного матеріалу складає 1,2, а для електросорбованого – 5,6. А при майже повній десорбції йоду висоти піків графітної та аморфної фаз стають рівними.

Зменшення співвідношення фаз під час десорбції говорить про те, що частина атомів йоду взаємодіє з матеріалом, утворюючи електронні містки, тобто вільний електрон з йона йоду перебуває у колективізованому стані на межі розділу вуглецю та йоду, а не зв'язаний з атомами карбону. Необоротність впливу йоду на структуру матеріалу, тобто зміна співвідношень між G та D піками у вихідному і екстрагованому зразках, призводить до значного покращення параметрів ГЕСК на перших циклах його роботи.

10. Аналіза деталізованих спектрів комбінаційного розсіювання у ділянці малих обернених довжин хвиль показує наявність полійодидів у структурі матеріалу та відсутність молекулярного йоду, а також на те, що у екстрагованому зразку спостерігаються лише залишки I_3^- (інтенсивність піків полійодидів значно зменшена у порівнянні з електросорбованим зразком).

11. Проведено серію гальваностатичних циклювань прототипу запропонованого ГЕСК

(рис. 14) для визначення залежності Рагоні. Ці результати, разом з порівнянням для світових систем накопичення енергії, представлені на рис. 15. Як видно з рис. 15, запропонована система у випадку, якщо запропонований корпусований йодидний ГЕСК буде містити 25% за масою активної компоненти катода, за питомою енергією поступається лише літій-йонним акумуляторам, а за питомою потужністю, як і слідувало очікувати, лише класичним суперконденсаторам.

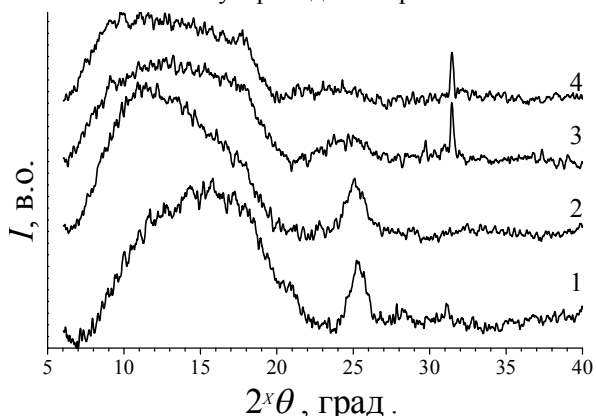


Рис. 12. X-проміневі дифрактограми: 1 – вихідний матеріал; 2 – хемосорбований матеріал; 3 – електросорбований матеріал; 4 – деелектросорбований матеріал.

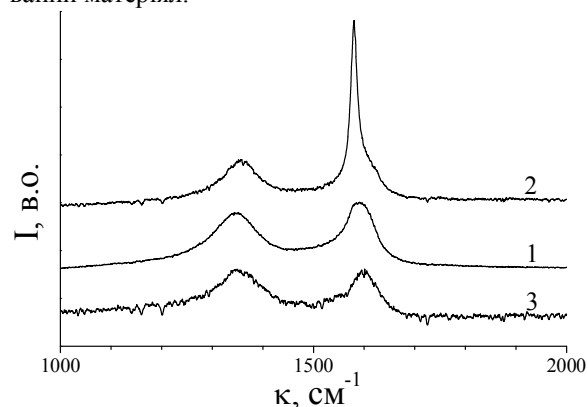


Рис. 13. Спектри комбінаційного розсіювання НС з йодом у ділянці $1000\text{--}2000\text{ см}^{-1}$: 1 – вихідний зразок; 2 – електросорбований зразок; 3 – екстрагований зразок.

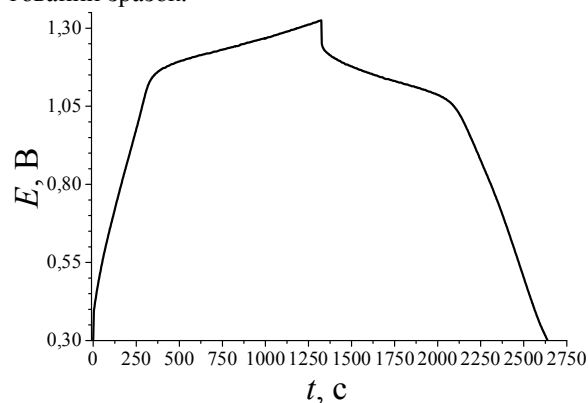


Рис. 14. Гальваностатичний цикл прототипу ГЕСК з активною масою електроду $m_a=100\text{ мг}$ (циклювання проводилося з густиною струму $I=1\text{ А/г}$).

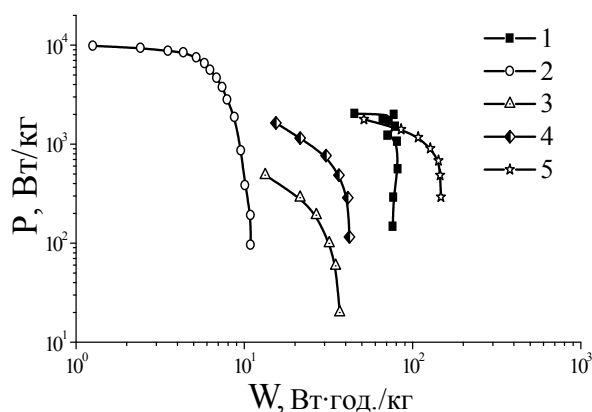


Рис. 15. Залежність Рагоні для різних електрохімічних систем: 1 – запропонований гібридний суперконденсатор; 2 – класичний суперконденсатор; 3 – сучасні свинцево-кислотні акумулятори; 4 – Ni-MeH акумулятори; 5 – літєві акумулятори.

Отримані значення питомих розрядних потужності та енергоємності йодидного ГЕСК досягають $P = 7965$ Вт та $W = 327$ Вт·год. на 1 кг активної маси використаних електродів. Для дослідженої системи йодидного ГЕСК акумулювання енергії визначено, що запропонований корпусований йодидний ГЕСК буде містити 25% за масою активної компоненти катода. У такому випадку перераховані значення на прилад значно перевищують енергоємність свинцевих та нікол-метал-гідридних акумуляторів за порівняної потужності.

Висновки

У роботі вперше досліджено фізичні механізми розблокування межі розділу активованого вуглецевого матеріалу з водними розчинами електролітів під час псевдоємнісного накопичення заряду та встановлена природа дешунтування ємності шару Гельмгольца в модифікованих манганом вуглецевих матеріалах. Як результат отримано наступні висновки:

1. Допування приповерхневих шарів активованого вуглецевого матеріалу манганом приводить до дешунтування ємності шару Гельмгольца за рахунок значного зростання ємності об'ємно-просторового заряду в твердому тілі та, водночас, до суттєвого покращення опору стадії перенесення заряду і кінетичних параметрів ємнісного накопичення заряду на межі розділу активованого вуглецевого матеріалу з органічним електролітом.

2. Збільшення концентрації водного розчину КОН, призводить не тільки до двохкратного розширення ділянки потенціалів [з $(-0,01) \dots (-0,25)$ В до $(-0,01) \dots (-0,49)$ В] ємнісного накопичення енергії на поверхні активованого вуглецевого матеріалу, але і забезпечує вклад псевдоємнісного накопичення водню в катодній ділянці $[(-0,49) \dots$

$(-0,9)$ В] та електросорбції гідроксильних груп – у анодній $[(-0,01) \dots (0,2)$ В] ділянці роботи конденсатора подвійного електричного шару. Визначений потенціал розблокування поверхні активованого вуглецевого матеріалу, щодо псевдоємнісного накопичення атомів водню з 30%-вим водним розчином КОН, складає 0,49 В відносно водневого електроду порівняння.

3. Встановлено, що в результаті розблокування межі розділу активованого вуглецевого матеріалу в розчинах йодидів, відбувається псевдоємнісне накопичення йонів йоду на поверхні вуглецевого матеріалу. Механізм такого псевдоємнісного акумулювання енергії полягає в електросорбції йонів йоду, який, формуючи хемічні зв'язки з поверхнею матеріалу, збільшує SP^2 гібридизацію та підвищує провідність активованого вуглецевого матеріалу.

4. Побудована імпедансна модель процесів ємнісного та псевдоємнісного накопичення електричної енергії на межі розділу активованого вуглецевого матеріалу з йодидним електролітом, яка містить: внутрішній опір електрохімічної системи, ємність та опір ділянки перенесення заряду в матеріал, опори накопичення ємнісного заряду в пори різного діаметру та накопичену ємність у цих порах, а також опори перенесенню заряду через межу розділу та значення псевдоємності в порах різних діаметрів, адекватно відображає експериментально встановлені процеси, котрі протікають під час акумулювання електричної енергії на поверхні вуглецевих матеріалів.

5. Розроблено новий тип активної системи лужних гібридних електрохімічних суперконденсаторів, що збільшує питому енергоємність у 6,5 разів під час збільшення питомої потужності у дев'ять разів у порівнянні з симетричними суперконденсаторами. Розроблено принципово новий тип активної системи гібридного електрохімічного суперконденсатора, механізм роботи якого заснований на псевдоємнісному акумулюванні електричної енергії оборотною електросорбцією йоду. Значення енергоємності для йодидного гібридного електрохімічного суперконденсатора в 2 рази перевищують енергоємність нікол-метал-гідридного акумулятора, та в 6 разів свинцевого акумулятора, за порівняної потужності.

Наукова новизна отриманих результатів

1. Вперше встановлено, що введення 0,6% мангану в поверхневі шари активованого вуглецевого матеріалу викликає істотне зростання густини станів матеріалу на рівні Фермі, що забезпечує значне зростання ємності подвійного електричного шару незалежно від виду електроліту.

2. Вперше встановлено, що збільшення концентрації йонів у лужному електроліті, котре зсуває хемічні потенціали йонів формуючих подвійний електричний шар, призводить до розширення потенціальних меж роботи конденсатора подвійного електричного шару за механізмом електростатичного накопичення заряду.

3. Вперше визначений потенціал розблокування межі розділу активованого вуглецевого матеріалу з 30%-вим водним розчином КОН становить $-0,49$ В для псевдоємнісного накопичення водню.

4. Вперше показано, що межа розділу активованого вуглецевого матеріалу з йодидним електролітом є розблокованою щодо фарадеевських процесів і забезпечує неперервні фази вкорінення S_xI на межі розділу активованого вуглецевого матеріалу з електролітом.

5. Вперше запропонована імпедансна модель, що відображає процеси електростатичного та псевдоємнісного накопичення електричної енергії на межі розділу активованого вуглецевого матеріалу з йодидним електролітом.

Практичне значення отриманих результатів

На основі отриманих фундаментальних результатів у роботі запропоновано новітні типи активної системи гібридних електрохімічних суперконденсаторів. Досягнене збільшення питомої енергоємності лужного гібридного електрохімічного суперконденсатора у 6,5 разів, отриманої в умовах більш-як дев'ятикратного зростання питомої потужності, в порівнянні з лужним симетричним електрохімічним суперконденсатором, а значення енергоємності для йодидного гібридного електрохімічного суперконденсатора у 6 разів перевищують енергоємність свинцевого акумулятора за порівняної потужності. Встановлено, що запропоновані прототипи гібридних електрохімічних суперконденсаторів витримують тривале циклювання. Також у роботі запропоновані методи модифікації поверхні активованого вуглецевого матеріалу з метою отримання кращих питомих характеристик накопичувачів енергії побудованих на їх основі.

Література

1. Бахматюк Б.П., **Курепа А.С.** Ємнісні та кінетичні властивості суперконденсатора на основі нанопористого вуглецевого матеріалу в середовищі апротонного електроліту // Вісник національного університету «Львівська політехніка». Серія «Електроніка». – Вип. 681. – 2010. – С. 52-61.
2. Бахматюк Б.П., **Курепа А.С.**, Григорчак І.І. Імпедансна спектроскопія суперконденсатора на основі нанопористого активованого вуглецевого матеріалу // Вісник національного університету «Львівська політехніка». Серія «Фізико-математичні науки». – Вип. 687. – 2010. – С. 188-193.
3. Бахматюк Б.П., **Курепа А.С.** Аніонний специфічний ефект на поверхні активованого вугілля в системі суперконденсатора // Фізична інженерія поверхні. – 2011. – Т. 9, № 4. – С. 323-331.
4. Бахматюк Б.П., **Курепа А.С.** Электрохимические свойства активированного древесного угля в щелочном электролите // Электрохимическая энергетика. – 2011. – Т.11, № 4. – С. 206-212.
5. Бахматюк Б.П., **Курепа А.С.** Електросорбція йоду в мікропорах активованого вуглецевого матеріалу // Вісник національного університету «Львівська політехніка». Серія «Електроніка». – Вип. 734. – 2012. – С. 21-27.
6. Bakhmatyuk B.P., **Kurepa A.S.** Hybrid electrochemical supercapacitors based on aqueous electrolyte solutions // PSE. – 2012. – Vol. 10, No. 3. – P. 281-285.
7. **Курепа А.С.**, Приставська Н.М., Бахматюк Б.П. Електродний потенціал розблокування вугільного електрода в розчинах йодидів // Міжнародна конференція студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики ЕВРИКА-2009, 20-22 травня 2009 р. – Львів. – 2009. – С. F6.
8. Бахматюк Б.П., **Курепа А.С.** Ємнісні характеристики активованого вуглецю в сильнолужному електроліті // 9-та відкрита науково-технічна конференція професорсько-викладацького складу ІМФН НУ «Львівська політехніка», 17-18 листопада 2010 р. – Львів. – 2010. – С. 84.
9. Бахматюк Б.П., **Курепа А.С.** Аніонний специфічний ефект на поверхні активованого вугілля в системі суперконденсатора // Міжнародна конференція «Прикладна Фізико-Неорганічна Хімія», 2-7 жовтня 2011 р. – Севастополь. – 2011. – С. 93.
10. Бахматюк Б.П., **Курепа А.С.** Электрохимическая интеркаляция йоду в микропоры вуглецевого матеріалу // 15-та відкрита науково-технічна конференція професорсько-викладацького складу ІПРЕ НУ «Львівська політехніка», 3-5 квітня 2012 р. – Львів. – 2012. – С. 27.
11. Бахматюк Б.П., **Курепа А.С.** Псевдоємність межі розділу активованого вугілля з розчином йодиду // Шоста міжнародна конференція “Relaxed, nonlinear and acoustic optical processes and materials - 2012”, 25-29 травня 2012 р. – Луцьк. – 2012. – С. 244-247.

12. Бахматюк Б.П., **Курепа А.С.** Дослідження інтеркаляції йоду на поверхні активованого вуглецевого матеріалу // Актуальні проблеми теоретичної та експериментальної фізики, 20-22 вересня 2012 р. – Тернопіль. – 2012. – С. 59-61.
13. Балук В.І., Бахматюк Б.П., Будзуляк С.І., **Курепа А.С.** Дослідження впливу електросорбції йоду на структуру та електричну провідність активованого вуглецевого матеріалу // VI Міжнародна наукова конференція «Фізико-хімічні основи формування і модифікації мікро- і наноструктур» (ФММН'2012), 10-12 жовтня 2012 р. – Харків. – 2012. – С. 204-208.
14. Патент №100195, UA, МПК (2012.01) H01G 2/00, H01G 9/00. Гібридний електрохімічний конденсатор. Бахматюк Б.П., **Курепа А.С.** Національний університет "Львівська політехніка". Заявлено 26.12.2011, Опубл. 26.11.2012, Бюл. №22.
15. Бахматюк Б.П., **Курепа А.С.** Несиметричний молекулярний накопичувач енергії // Рішення на видачу патенту на винахід № 26933/ЗА/12 від 23.11.2012.

Курепа Андрій Сергійович – аспірант катедри прикладної фізики та наноматеріалознавства;
e-mail: andry.kur@gmail.com.

Рецензент

Мідак Л.Я. – кандидат хімічних наук, доцент катедри неорганічної та фізичної хемії Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника.

О.З. Гарпуль, В.М. Пилипів

Структурне і магнітне розупорядкування приповерхневих шарів плівок ферум-ітрієвого гранату, імплантованих йонами силіцію

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

Робота присвячена вивченню змін кристалічної та магнітної структури і фізико-хімічних властивостей приповерхневого шару плівок $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ ЗП внаслідок імплантації йонами Si^+ з різними енергіями та дозами.

Встановлено фізичні закономірності трансформації кристалічної ґратки та досліджено механізми процесу дефектоутворення і зміни електронної структури залежно від умов імплантації. Показано, що при збільшенні енергії йонів Si^+ від 100 до 150 кеВ максимум дефектоутворення, яке відбувається в основному за рахунок ядерних енергетичних втрат, та глибина залягання радіаційних дефектів лінійно зростають, а концентрація дефектів зменшується. Імплантація плівок ЗП дозою $5 \cdot 10^{13} \text{ Si}^+/\text{cm}^2$ у вибраному діапазоні енергій зумовлює утворення монотонно спадних профілів деформації, які в основних рисах повторюють вигляд теоретично розрахованих розподілів пружно-індукованих радіаційних дефектів.

Виявлено подібність залежностей відносного вмісту дублетної компоненти месбауерівського спектру від енергії йона-імплантанта для приповерхневого шару (65 нм) та інтегральної величини профілю деформації, отриманого за результатами Х-променевої дифрактометрії, а також їх кореляцію із змінами величини інтегрального розупорядкування структури приповерхневого шару.

Шляхом комбінованої аналізи виміряних для двох рефлексів КДВ від плівок ЗП встановлено залежності параметрів профілів деформації та аморфізації, а також характеристик структурних дефектів в імплантованому шарі від дози імплантації. Виявлено спадання величини ефективного магнітного поля на ядрах йонів феруму під час збільшення дози імплантації до $6 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ та симбатний характер зміни величини цього поля в обох магнітних підґратках.

Ключові слова: плівки ферум-ітрієвого гранату, структурні дефекти, йонна імплантація, Х-променева дифрактометрія, радіаційні дефекти, профілі деформації, месбауерівські спектри.

O.Z. Garpul, V.M. Pylypiv

Structural and Magnetic Disordering of Surface Layers of Yttrium Iron Garnet Films Implanted with Silicon Ions

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

This thesis is devoted to the study of changes of crystalline and magnetic structure as well as physical and chemical properties of subsurface layers of $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ YIG films in consequence of Si^+ ion implantation with different energies and fluencies.

Physical laws of the crystal lattice transformation have been established, and subsequently the mechanisms of the process of defects creation and change of electronic structure have been studied in dependence on implantation conditions. It has been shown that increasing Si^+ ion energy from 100 to 150 keV causes the maximum level of defect creation, which takes place mainly due to nuclear energy losses, and the depth of bedding of radiation defects grows linearly, while the concentration of defects decreases. Implantation of YIG films with a dose of $5 \cdot 10^{13} \text{ Si}^+/\text{cm}^2$ in the chosen energy range causes the creation of monotonously decreasing strain profiles which in basic lines reproduce the shape of the theoretically calculated distributions of elastically induced radiation defects.

The similarity of the dependence of relative content of the duplicate component of the Mössbauer spectrum on implanted ion energy for a subsurface layer (65 nm) and the dependence of integrated value of the strain profile obtained from the results of the X-ray diffractometry has been established, and also their correlation with the changes of the integral disordering value of the subsurface layer structure has been found.

By the combined analysis of the rocking curves measured for two reflections from YIG films the dependences of strain and amorphization profiles parameters as well as of structural defects parameters in the implanted layer on the implantation dose have been determined. The decrease of the effective magnetic-field

value on the iron ion nucleus with the increase of implantation dose up to $6 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ as well as the symbate character of change of this field value in both magnetic sublattices has been established.

Key words: yttrium iron garnet films, structural defects, ion implantation, X-ray diffractometry, radiation defects, profiles strain, mössbauer spectra.

Стаття поступила до редакції 21.09.2012; прийнята до друку 09.11.2012.

Вступ

Розвиток сучасної науки і техніки висуває нові вимоги до структури приповерхневого шару монокристалів, внаслідок чого виникає необхідність контролю його параметрів та розробки технологій для досягнення заданих властивостей. Ферум-ітрієвий гранат (ЗІГ) – поліфункціональний феромагнітний матеріал із широкими перспективами застосування, зумовленими унікальним поєднанням структурних і магнітних властивостей, якими можна гнучко керувати в процесі синтезу та постобробки. Плівки ЗІГ, крім традиційного використання в мікрохвильовій техніці, мають також важливі застосування в сучасних оптичних технологіях (твердотільних лазерах, магнітооптичних пристроях – модуляторах, аналізаторах, дефлекторах, сенсорах візуалізації магнітних полів, нелінійних оптичних пристроях), а останнім часом наноструктури плівок ЗІГ почали використовуватись для виробництва магнітонних кристалів і контролю за взаємодією між поверхневими акустичними і магнітостатичними хвилями. Водночас епітаксійні плівки ЗІГ є зручним модельним об'єктом для дослідження взаємозв'язків між кристалічною та магнітною мікроструктурами, що зумовлено наявністю трьох пов'язаних феромагнітною взаємодією катіонних підґраток.

Для більшості напрямків практичного застосування плівок ЗІГ визначальну роль відіграють саме властивості приповерхневого шару, тому пошук і розробка методів керування його параметрами є актуальним завданням, вирішення якого дозволить оптимізувати та покращити функціональні характеристики мікро- та наноелектронних пристроїв. Одним з найбільш перспективних методів обробки приповерхневого шару плівок ЗІГ є йонна імплантація (ІІ), перевага якої полягає в технологічній гнучкості в поєднанні з нерівноважними характеристиками процесу, що дозволяє подолати недоліки хеміко-термічних методів. Отримання в результаті ІІ прогнозованого розподілу механічних напруг за товщиною приповерхневого шару відкриває шляхи ефективної генерації біжучих спінових хвиль, створення каналів просування циліндричних магнітних доменів, знижує поріг виникнення нелінійних ефектів. З'ясування фізичної суті процесів, що відбуваються в приповерхневому шарі під час його утворення та еволюції, є необхідною передумовою для створення функціональних матеріалів з наперед заданими власти-

востями. Незважаючи на фундаментальні напрацювання, в тематиці радіаційного дефектоутворення в плівках ЗІГ залишаються відкритими ряд суттєвих питань, зокрема, пов'язаних з дослідженням впливу бомбардування поверхні плівок ЗІГ йонами середньої маси, близькими до важких. Вивчення особливостей імплантації йонами Si^+ є важливим для одержання інформації про перебіг процесів у дефектній підсистемі плівки. Під час дослідження модифікованого об'єму необхідно враховувати перерозподіл катіонів, магнітне впорядкування, неоднорідність рельєфу поверхні, структурне розупорядкування приповерхневого шару. При низьких дозах ІІ однією з причин релаксації напруг є утворення об'ємних дефектів, вивчення характеристик яких впливає на властивості плівок і є окремим прикладним завданням.

Різні режими імплантації йонами Si^+ , що використані в роботі, відрізняються як механізмом дефектоутворення в кінцевій ділянці пробігу йонів силіцію, так і характером глибинного залягання та взаємодією між собою утворених радіаційних дефектів. Це дає можливість встановити основні фізичні закономірності модифікації кристалічної та магнітної підсистем та формувати структури з наперед заданими властивостями за глибиною в декілька десятків нанометрів.

Аналітичний огляд літературних джерел інформації, що висвітлює теоретичні й експериментальні аспекти кристалічної і магнітної структури ферит-гранатових плівок та їх модифікації під час йонної імплантації дозволив виявити особливості кристалічної та магнітної структури монокристалічних ЕФГП і їх трансформацію під дією йонної імплантації. Здійснено послідовний теоретичний опис процесу радіаційного дефектоутворення в цих плівках, аморфізації їх структури під час йонного опромінення та розглянуто методи моделювання йонної імплантації. Показано, що внесені в структуру йонною імплантацією зміни в кристалічній та магнітній підґратках характеризуються складним розподілом дефектів і різними механізмами їх утворення, що залежать від режимів імплантації, тобто енергії йонів та дози опромінення. Здійснено порівняльний аналіз літературних даних у рамках цієї проблеми, розглянуто можливість генерації дефектів у випадках пружних і непружних енергетичних втрат.

Аналіз літературних даних дозволила встановити наявність значної кількості результатів про перебіг імплантації ЕФГП йонами при різних

дозах і енергіях та природу радіаційних дефектів, але модифікація кристалічної та магнітної мікроструктури епітаксійних плівок ЗП під час імплантації близькими до важких йонами середньої маси Si^+ є практично відсутньою. Виявлено, що переважна більшість робіт, присвячених розгляду впливу радіаційних дефектів на магнітну мікроструктуру ЕФГП, носить якісний феноменологічний характер, а інформація про зародження та еволюцію радіаційно розупорядкованих ділянок під час зростання дози й енергії імплантації є неповною та суперечливою.

Отже, наявність перерахованих вище проблем, які потребують експериментального дослідження та відповідної теоретичної аналізи, і визначає актуальність вибраної теми дослідження.

Об'єкт дослідження: радіаційно-стимульовані зміни у плівках ферум-ітрієвого гранату.

Предмет дослідження: структурне і магнітне розупорядкування приповерхневих шарів плівок ферум-ітрієвого гранату, імплантованих йонами силіцію.

Метою дослідження є вивчення змін кристалічної та магнітної структури і фізико-хімічних властивостей приповерхневого шару плівок ЗП внаслідок імплантації йонами Si^+ з різними енергіями та дозами.

Для досягнення поставленої мети вирішувалися такі наукові завдання:

1. *Дослідження* дефектності кристалічної структури епітаксійної плівки ЗП на підкладці гадоліній-галієвого гранату (ГГГ). Визначення основних типів дефектів та їх розмірів за даними Х-променевої дифрактометрії.

2. *Вивчення* особливостей формування радіаційних дефектів під впливом йонно-атомних зіткнень та їх розподілу за глибиною в порушеному шарі шляхом математичного моделювання процесу імплантації в ЗП йонів силіцію.

3. *Вивчення* деформації кристалічної ґратки плівки ЗП, утвореної в результаті імплантації йонами Si^+ з різними енергіями та дозами.

4. *Вивчення* впливу імплантації йонів Si^+ на магнітну мікроструктуру приповерхневих шарів плівок ЗП у залежності від їх енергії та дози.

5. *Дослідження* морфологічних особливостей поверхні та фізико-хімічних змін структури поверхневого шару вихідних і модифікованих імплантацією йонами Si^+ плівок, а також їх оптичних та магнітних властивостей.

I. Об'єкти та методи дослідження

1.1. Об'єкти досліджень.

1. **Монокристалічні епітаксійні плівки ЗП** $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ вирощувалися методом рідкофазової епітаксії (РФЕ) з розчину-розтопу на діелектричній немагнітній підкладці гадоліній-галієвого гранату $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ (стала ґратки $a = 1,2382$ нм, товщина підкладки 1,0 мм, діаметр 76,0 мм) із криста-

лографічною площиною зрізу (111) в ізотермічних умовах на ростовій установці "Garnet 3" (НВП "Карат" – м. Львів) з використанням методики Чохральського. У якості розчинника використовувався $\text{PbO-B}_2\text{O}_3$, який характеризується низькою в'язкістю і високою здатністю до переохолодження, що забезпечувало добру відтворюваність і якість поверхні вирощених плівок.

2. **Йонну імплантацію в досліджуваних зразках** проведено в Інституті прикладних проблем математики та механіки ім. Я. Підстригача на йонно-променевої установці МРВ-202 фірми "Balzers" (Швейцарія) потоком йонів силіцію в діапазоні енергій 100-150 кеВ та дозою $5 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$ і енергією 90 кеВ та дозами $1 \cdot 10^{13}$, $6 \cdot 10^{13}$, $2 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$ під кутом $\sim 7^\circ$ від нормалі до поверхні плівки, що включало процес каналювання та самовідпалу.

1.2. Методи досліджень.

1. **Вирішення поставлених завдань здійснювалось** шляхом застосування комплексу взаємодоповнюваних експериментальних і теоретичних методів досліджень: фізичне і математичне моделювання процесу йонної імплантації; конверсійна електронна месбауерівська спектроскопія (КЕМС); двокристална Х-промінева дифрактометрія (ДРД); Х-промінева фотоелектронна спектроскопія (РФЕС); оптичні дослідження; спостереження доменної структури; вимірювання кривих перемагнічування; метод феромагнітного резонансу.

2. **Для Х-променевих дифрактометричних досліджень** приповерхневих шарів плівок ЗП використано метод високороздільної двокристалної Х-променевої дифрактометрії, реалізований у геометрії Бреґа в $\text{CuK}_{\alpha 1}$ випромінюванні трубки Пулюя БСВ-29. Із експериментальних кривих дифракційного відбивання (КДВ) розраховано профілі відносної деформації $\Delta d/d(h)$ приповерхневого шару імплантованих йонами Si^+ плівок ЗП. Розрахунки виконано шляхом моделювання взаємодії Х-променів із неідеальним монокристалом за допомогою динамічної теорії дифракції Х-променів.

3. **Вивчення механізму процесу генерації** радіаційних дефектів у плівках ЗП, спричинених ядерними енергетичними втратами йонів Si^+ , здійснювалося із використанням програми SRIM-2008. Розподіл ступеня структурного розупорядкування кристалічної ґратки ЗП внаслідок імплантації йонів Si^+ отримано за допомогою програми SUSPRE.

4. **Вивчення стану хімічних первнів** у приповерхневій зоні товщиною до 5 нм проводилися за допомогою Х-променевого фотоелектронного спектрометра Kratos Axis Ultra X-ray, що використовує монохроматичне Al K_{α} - джерело Х-променевого випромінювання з енергією 1486,7 еВ.

5. **Сpektри ІЧ-пропускання в діапазоні 0,04-0,49 еВ** реєструвалися за кімнатної температури за допомогою інфрачервоного Фур'є-спектрометра FTIR Thermo-Nicolet (USA). Сpektри поглинання в діапазоні 1,3-6,2 еВ були зняті за допомогою

спектрофотометра SPECORD M80 (Karl Zeiss Jena, Germany).

6. Для аналізу морфології поверхні імпантованих плівок проводилися дослідження за допомогою атомного силового мікроскопа Nanoscope III Multimode.

7. Конверсійні електронні месбауерівські (КЕМ) спектри Fe^{57} отримували за кімнатної температури в режимі сталих прискорень з використанням джерела γ -квантів Co^{57} у хромовій матриці з активністю ~ 90 мКи. Реєстрація конверсійних електронів здійснювалась проточним лічильником ($96\% \text{ He} + 4\% \text{ CH}_4$), а калібровка спектрів виконувалась відносно α -Fe. Аналізу спектрів проводили з використанням програмного забезпечення Univem MS_701.

II. Результати та обговорення

2.1. Вплив імпантациї йонами силіцію з різною енергією на структуру приповерхневих шарів плівок ЗПГ.

1. З результатів моделювання процесу імпантациї монокристалічних плівок ЗПГ йонами Si^+ з енергією в межах $100 \div 150$ кеВ та дозою $5 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$ впливає, що при збільшенні енергії йонів Si^+ максимум пружного дефектоутворення та глибина максимуму залягання радіаційних дефектів лінійно зростають. Збільшення енергії йонів Si^+ призводить до зростання величини середнього проекційного пробігу та товщини імпантованого шару із зменшенням пікової концентрації йонів-імпантантів. У процесі гальмування в плівці ЗПГ електронні втрати співмірні з ядерними енергетичними втратами.

2. Розподіли непружних енергетичних втрат йонів Si^+ на одиницю довжини пробігу є монотонно спадними з максимумом на поверхні, причому із зростанням енергії імпантациї зростає відсоток електронних втрат від 47% до 56% і збільшується глибина передачі енергії йона Si^+ в електронну підсистему мішені. Для розподілів ядерних енергетичних втрат йона Si^+ характерною є наявність максимуму (відповідно і найбільшого ступеня дефектоутворення) в глибині плівки, положення якого, зі збільшенням енергії імпантациї, зсувається вглиб з одночасним лінійним зменшенням значення цієї величини, що характерно для кожної із підґраток ЗПГ.

3. Із статистичної обробки інформації про перебіг генерації і розвитку каскадів вторинних зіткнень для 2000 йонів-імпантантів отримано, що при імпантациї в ЗПГ йонів Si^+ з енергією 100 кеВ максимальною є ймовірність процесу генерації френкелівської пари – $44,1\%$; для розвитку каскаду з двох атомів віддачі – $14,5\%$, 3-х – $8,3\%$, 4-х – $4,9\%$ тощо. Розвиток каскадів із числом зміщених атомів 10 і більше становить $16,3\%$. Під час збільшення енергії йонів Si^+ ефективнішим є процес генерації радіаційних дефектів менш склад-

ного типу. У досліджуваному діапазоні енергій імпантациї радіаційне розупорядкування суттєвіше в аніонній підґратці. За енергією 100 кеВ кількість зміщених атомів кисню досягає значення $3,1$ атомів на 1 нм пробігу Si^+ , що приблизно втричі перевищує аналогічний показник для підґраток феруму. Із збільшенням енергії імпантациї кількість зміщених атомів катіонних підґраток залишається майже без змін, а аніонна підґратка розупорядковується слабше.

4. Зростання енергії імпантациї за фіксованою дозою супроводжується зменшенням концентрації дефектів у приповерхневому шарі і призводить до зростання товщини порушеного шару та зменшення ступеня розупорядкування структури (рис. 1), значення якого на поверхні спадає швидше, ніж максимальне значення. Під час бомбардування плівок ЗПГ йонами Si^+ дефектоутворення, зумовлене електронними енергетичними втратами, є значно менш інтенсивним у порівнянні з ядерними, отже, основний внесок у процес радіаційного дефектоутворення під час імпантациї плівок ЗПГ йонами Si^+ вносять дефекти, що утворюються під час пружного гальмування йона-імпантанта атомами мішені.

Імпантация плівок ЗПГ йонами Si^+ за досліджуваними режимами призводить до утворення монотонно спадних профілів відносної деформації (рис. 2).

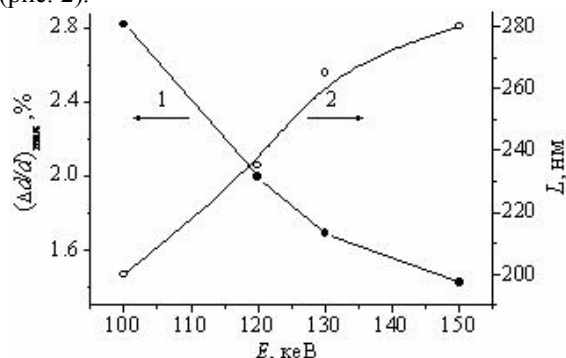


Рис. 1. Залежність максимальної відносної деформації (1) та товщини деформованого шару від енергії йонів силіцію (2).

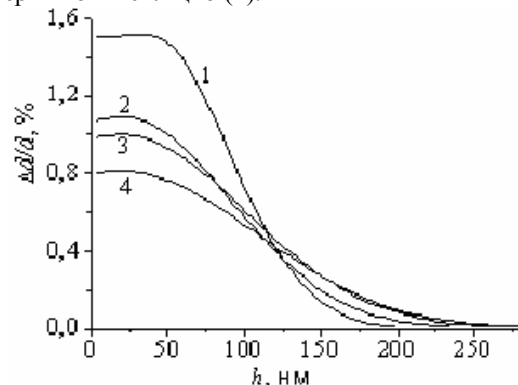


Рис. 2. Профілі відносної деформації в приповерхневих шарах монокристалічних плівок $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$, імпантованих йонами Si^+ дозою $5 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$ та енергіями: 1 – 100 кеВ; 2 – 120 кеВ; 3 – 130 кеВ; 4 – 150 кеВ.

5. За результатами РФЕС на поверхні присутній ферум у стані йонів Fe^{3+} , що видно із характерної властивості сателітної структури за енергією зв'язку $E_b=719$ еВ (рис. 3). Зміни, які спостерігаються при імплантації для енергій йонів Si^+ 100-140 кеВ, знаходяться в межах інструментальної похибки 0,2 еВ. Пік $\text{Fe}2p_{3/2}$ при 710,3 еВ вказує на наявність йонів Fe^{2+} , хоча сателіту струсу в спектрі для діапазону енергій імплантації 100-140 кеВ не спостерігається. Наявні йони Fe^{2+} знаходяться у структурі у невеликій кількості, але, на відміну від йонів Fe^{3+} , вони мають сильний спінорбітальний зв'язок, який є причиною їх переважального впливу на електронну релаксацію. Для зразка, імплантованого йонами Si^+ з енергією 150 кеВ, спостерігається зменшення рівня інтенсивності сателіту струсу до рівня інтенсивності основної лінії. Таке зникнення піку сателіту струсу свідчить про парамагнітний стан феруму (наявність великої кількості немагнітних сусідів) на поверхні зразка.

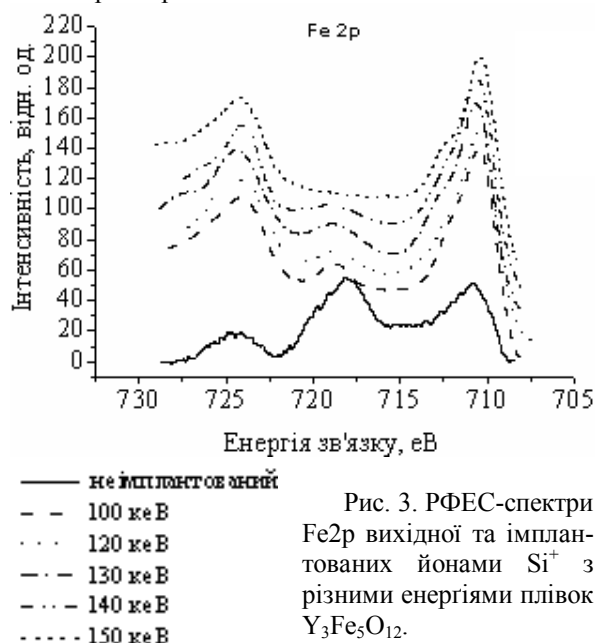


Рис. 3. РФЕС-спектри $\text{Fe}2p$ вихідної та імплантованих йонами Si^+ з різними енергіями плівок $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$.

6. Методом оптичної спектроскопії показано, що кристали магнітних гранатів мають високу прозорість в інфрачервоному спектральному діапазоні 0,2-1,0 еВ. При енергіях, менших 0,2 еВ, поглинання швидко зростає внаслідок ґраткових коливань. Імплантаційна обробка не призводить до зміни коливального спектру молекул, тобто додаткових ліній від зміщених атомів не спостерігається. У діапазоні 0,2-0,5 еВ спостерігається характерний (синусоїдальний) вид спектру, обумовлений недосконаlostями зразка, що пов'язано, в основному, з наявністю шаруватої структури плівок, зміною параметра сталості ґратки з глибиною та наявністю пружного стану через невідповідність параметрів ґраток плівки і підкладки. У ділянці прозорості можуть проявлятися також вузькі піки, що зумовлені електричними переходами тривалентних йонів рідкоземельних первнів

у s -підґратці. Незначне зростання пропускної здатності в інфрачервоному діапазоні 0,2-0,5 еВ для зразків, імплантованих йонами Si^+ енергіями 140 та 150 кеВ, свідчить про частинне зняття поверхневих напруг внаслідок імплантації. У діапазоні 1,3-6,2 еВ спостерігається додаткове поглинання в ділянці 5,0-6,0 еВ, яке продовжується в довгохвильовій ділянці та обумовлене йонами Fe^{2+} , тобто при імплантації йонами Si^+ з енергією 150 кеВ виникає невелика кількість йонів Fe^{2+} , що є причиною переважального їх впливу на електронну релаксацію. Значне поглинання в ділянці $E < 2$ еВ викликане підсиленням парних переходів йонів Fe^{3+} в октаедричних і тетраедричних положеннях ґратки гранату за рахунок змішування хвильових функцій збуджених станів йонів Fe^{2+} і Fe^{3+} .

7. Встановлено близькість ходу залежностей відносного вмісту дублетної компоненти КЕМ-спектру та інтегральної величини профілю деформації для приповерхневого шару товщиною 65 нм від енергії йонів Si^+ , що може розглядатися як доказ правильності застосованих моделей та достовірності математичної інтерпретації результатів X-променевої дифрактометрії (рис. 4). Водночас ці результати корелюють з даними зміни величини інтегрального розупорядкування структури приповерхневого шару плівки ЗП із зростанням енергії йонів Si^+ .

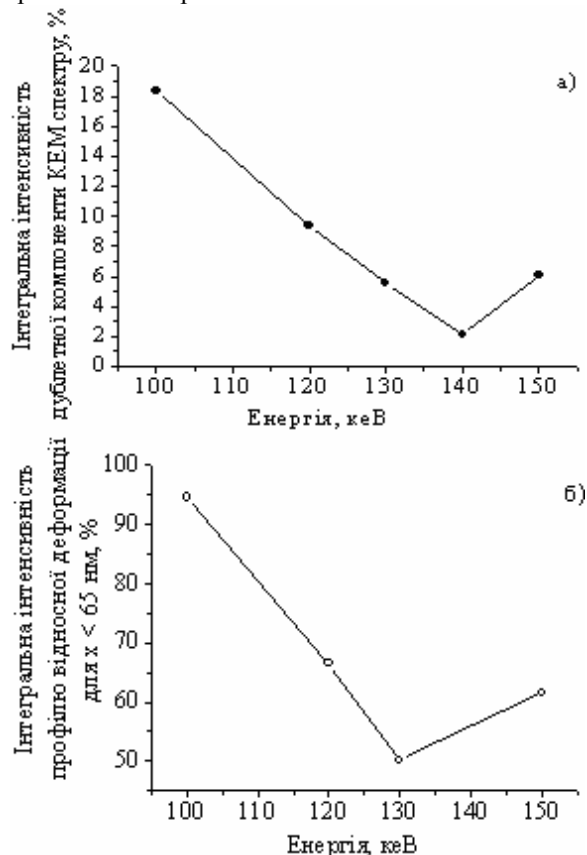


Рис. 4. Залежності відносного вмісту дублетної компоненти КЕМ спектру (а) та інтегральної інтенсивності профілю деформації приповерхневого шару товщиною 65 нм (б) від енергії йонів Si^+ ($D = 5 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$).

8. Варто відзначити, що зростання енергії імплантанта при фіксованій дозі супроводжується порівняно більшими змінами сумарної інтегральної інтенсивності компонент спектру, які відповідають йонам феруму в октаедричному оточенні, порівняно з тетракоординованими. Із збільшенням енергії відносний вміст йонів феруму в магніто-впорядкованому стані, які належать до *a*-підгра-ток, зростає, наближаючись до стехіометричного.

2.2. Особливості радіаційного розупорядкування приповерхневих шарів плівок ЗПГ під час моноенергетичної імплантації йонами силіцію з різними дозами.

1. Приведені результати досліджень приповерхневих шарів плівок ЗПГ, імплантованих йонами Si^+ з енергією 90 кеВ та дозами $1 \cdot 10^{13}$, $6 \cdot 10^{13}$ та $2 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$.

2. Виконані розрахунки показали, що під час імплантації плівок ЗПГ йонами Si^+ з енергією 90 кеВ дещо переважає пружний тип гальмування (електронні та ядерні енергетичні втрати становлять відповідно 370 та 470 еВ/нм). Загальні енергетичні втрати імплантанта під час цієї енергії перевищують 800 еВ/нм, що передбачає можливість розвитку каскадів вторинних зіткнень.

3. Із результатів моделювання, проведеного за програмою SUSPRE, видно, що розрахункові розподіли характеризуються максимумом на глибині $25 \pm 5 \text{ нм}$ і корелюють із положенням максимуму на кривих розподілу концентрації дефектів. Відносне розупорядкування приповерхневої ділянки плівки ЗПГ для дози $1 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$ становить 3%, $6 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$ – 19%, $2 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$ – 50% і при цій дозі імплантація супроводжується аморфізацією приповерхневого шару. Швидкість зміни максимального значення ступеня розупорядкування плівки різко зростає саме в діапазоні доз опромінення $6 \cdot 10^{13}$ – $4 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$, набуваючи для дози $2 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$ значення близько 50% (рис. 5 а). Для застосованих експериментальних умов аморфізація приповерхневого шару плівки ЗПГ відбувається стрибком, і при дозі опромінення $2 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$ товщина аморфного шару становить 30–40 нм (рис. 5 б). З подальшим набором дози товщина розупорядкованого шару зростає, причому швидкість її росту поступово зменшується. Максимальна товщина аморфізованого шару при дозах, більших $1 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$, становитиме 130–140 нм.

4. Модель дефектної структури епітаксійної монокристалічної плівкової системи ЗПГ $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ на підкладці ГПГ $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$, яка використовувалась під час аналізу вимірюваних КДВ, передбачала наявність як у підкладці, так і в плівці мікродефектів двох типів, а саме, сферичних кластерів і кругових призматичних дислокаційних петель. Враховувались також наявність точкових дефектів (антиструктурних дефектів і аніонних вакансій) та вплив теплового дифузного розсіювання (ДР), а для повного опису вимірюваних КДВ – вплив на дифракцію неоднорідних деформацій у перехідних

шарах між плівкою та підкладкою і на межі між поверхнею плівки і повітрям.

5. Статистична обробка експериментальних КДВ із врахуванням одночасної наявності в кристалі дислокаційних петель і кластерів під час незалежного варіювання концентрацій та радіусів петель і кластерів у плівці та підкладці (за фіксованого значення параметра деформації на межі кластера $\varepsilon = 0,03$) дозволила досягти практично максимальної якості підгонки в усьому кутовому діапазоні вимірювань (рис. 6) і, таким чином, встановити характеристики всіх мікродефектів у системі плівка-підкладка (табл. 1).

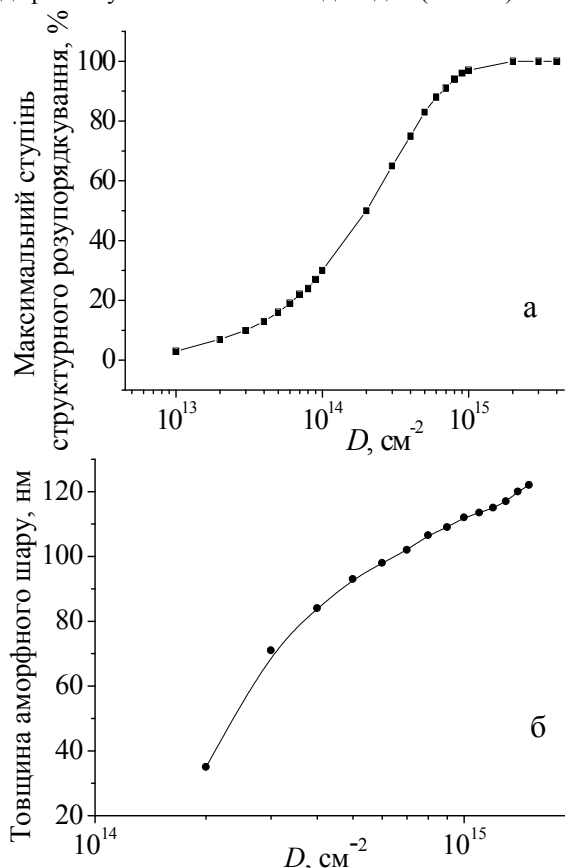


Рис. 5. Теоретично розраховані дозові залежності максимальних значень ступеня структурного розупорядкування приповерхневого шару плівки ЗПГ, імплантованої йонами Si^+ з енергією 90 кеВ (а), та товщини аморфізованого шару на поверхні цієї плівки (б).

Таблиця 1
Характеристики дефектів у плівці ЗПГ і підкладці ГПГ

Тип дефектів	Характеристики дефектів	Підкладка $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$	Плівка $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$
Дислокаційні петлі	Радіус $R_L, \text{ нм}$	90	5
	Концентрація $n_L, \text{ см}^{-3}$	$1,2 \cdot 10^{12}$ $1 \cdot 10^{15}$	$1 \cdot 10^{15}$
Сферичні кластери	Радіус $R_C, \text{ нм}$	8	10
	Концентрація $n_C, \text{ см}^{-3}$	$1 \cdot 10^{14}$	$1 \cdot 10^{14}$

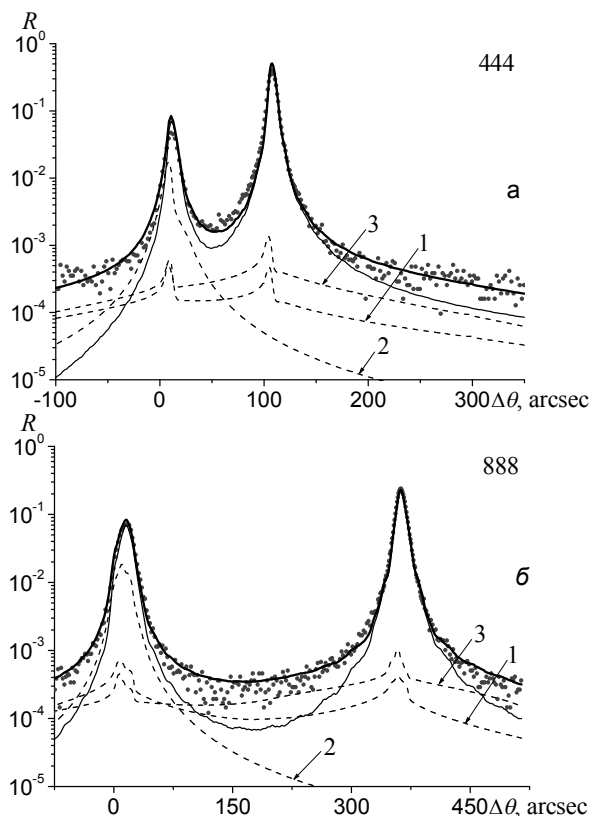


Рис. 6. Виміряні і теоретичні КДВ (відповідно маркери і товсті суцільні лінії) для рефлексів ЗП/ПГ (444) (а) і (888) (б), випромінювання $\text{CuK}\alpha_1$. Тонкі суцільні і нумеровані крисковані лінії описують відповідно когерентні компоненти КДВ та внески ДР від дрібних (1) і крупних (2) дислокаційних петель та сферичних кластерів (3).

Вигляд профілю деформації, обчисленого з експериментальних КДВ, близький до теоретично розрахованого профілю концентрації радіаційних дефектів, при цьому положення максимумів профілів співпадають.

6. Розраховані за експериментальними КДВ профілі деформації від плівкової системи ЗП/ПГ, імплантованої йонами Si^+ з енергією 90 кеВ у діапазоні доз $1 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$ – $2 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$, є однотипними (з максимумами на глибині $\sim 60 \text{ нм}$), товщина деформованого шару за досліджуваними умовами імплантації для всіх зразків співпадає. Залежності від дози опромінення значень максимальної деформації та деформації на поверхні в приповерхневому шарі є лінійними, проте швидкість зростання деформації на поверхні є меншою, ніж у максимумі профілю деформації. Основним типом складних дефектів в імплантованому шарі є сферичні кластери розміром $1,5 \text{ нм}$, концентрація яких у максимально деформованій ділянці змінюється від $2 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ до $2 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ при зміні дози опромінення від $1 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$ до $2 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$. При всіх трьох дозах імплантації максимальна величина аморфізації в імплантованому шарі є невеликою. Аналогічно для всіх трьох доз імплантації невеликі значення приймає залежний від кута $\Delta\theta$

коефіцієнт поглинання внаслідок ДР в імплантованому шарі. Водночас обидва ці параметри мають істотний вплив на форму когерентної компоненти інтенсивності дифракції від імплантованого шару.

7. За даними, отриманими із КЕМ спектрів, йони феруму в парамагнітному стані у приповерхневому імплантованому шарі епітаксійних плівок ЗП з'являються внаслідок послаблення та руйнування надобмінної взаємодії під час генерації радіаційних дефектів. Враховуючи наявність у тетрапідградці структури ЗП до імплантації $0,9\%$ йонів феруму в парамагнітному стані, розраховували відношення заселеності a - та d -вузлів катіонами феруму (рис. 7). Виявлено спадання відношення n_d/n_a з набором дози, що передбачає відносно більшу ефективність процесу радіаційного дефектоутворення для тетрапідградки і підтверджується якісними спостереженнями трансформації структури КЕМ-спектрів під час збільшення дози імплантації йонами Si^+ .

Цей експериментальний результат пояснюється меншим числом аніонів у ближньому оточенні йонів Fe^{3+} в октапозиціях.

Для зразка, імплантованого дозою $1 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$, виявлено збільшення інтенсивності дифрагованого Х-випромінювання у кутовому інтервалі, що лежить між рефlekсами плівки та підкладки, тобто спостерігається зростання величини міжплощинної відстані в порушеному шарі.

Зміни ближнього оточення у процесі набору дози імплантації зумовлюють зміни величин ефективних магнітних полів H_{ef} на ядрах йонів феруму, що знаходяться в різних координаціях. В усіх випадках спостерігається спадання H_{ef} до дози $6 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$ з подальшим зростанням. Фіксується симбатний характер зміни величин H_{ef} для ядер Fe^{57} в обох магнітних підградках.

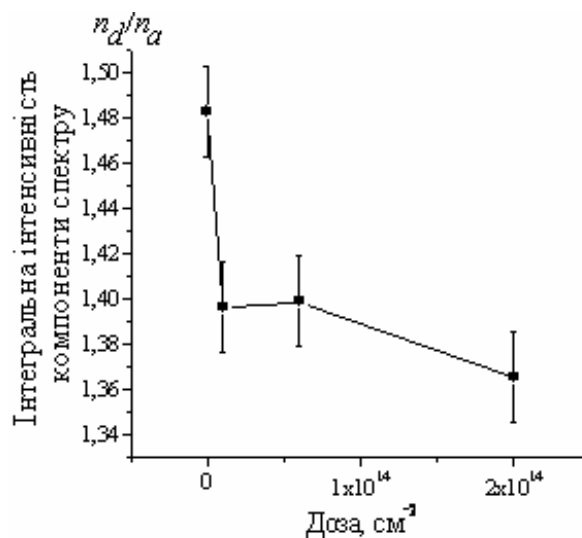


Рис. 7. Зміна відносної заселеності йонами феруму d - та a -підграток структури плівок ЗП зі збільшенням дози імплантації йонами Si^+ з енергією 90 кеВ.

Збільшення дози опромінення на початковому етапі призводить до зростання величини параметра x (відносного вмісту вкладу $4s$ -електронів ($3d^5 4s^x$), який визначає електронну конфігурацію йонів феруму), що передбачає зростання відстані Fe - O, тобто переважання напруг розтягу в плівковій структурі. Водночас, зниження валентності під час імплантації зумовлюється накопиченням дефектів у аніонній підґратці.

Як свідчить аналіз Х-променевих структурних даних, зростання дози опромінення приводить до збільшення кутової відстані між рефlekсами плівки та підкладки. Імплантація з дозою $2 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$ супроводжується аморфізацією приповерхневого шару і релаксацією наведених у структурі напруг, оскільки для цього зразка спостерігається зменшення кутової відстані між рефlekсами плівки та підкладки. Залежності від кутової відстані між рефlekсами плівки і підкладки величин ефективних магнітних полів на ядрах для випадку пружно-деформованої структури ($D \leq 6 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$) у всіх випадках є монотонно спадними.

9. Радіаційно розупорядковані ділянки, які виникають внаслідок імплантації плівок ЗІГ, за кімнатних температур уявляють собою парамагнітні включення у феромагнітній матриці. Очевидно, що концентрація аморфізованих кластерів пропорційна відносному вмісту дублетної компоненти КЕМ спектру (рис. 8).

10. Причиною зміни валентності та виключення йонів Fe з надобмінної взаємодії є входження в структуру немагнітних йонів Pb^{2+} , Pb^{4+} та Pt^{4+} . Припущення про зайняття йонами Pb^{4+} та витісненнями з додекаедричних порожнин йонами Pt^{4+} частинками Y^{3+} виключно октаедричних позицій, що визначатиме приналежність йонів Fe в парамагнітному стані до тетрапідґратки структури ЗІГ, підтверджується експериментальними значеннями у спектрі вихідного зразка співвідношення інтегральних інтенсивностей парціальних підспектрів, виділених для ядер Fe^{3+} в окта- і тетрапозиціях.

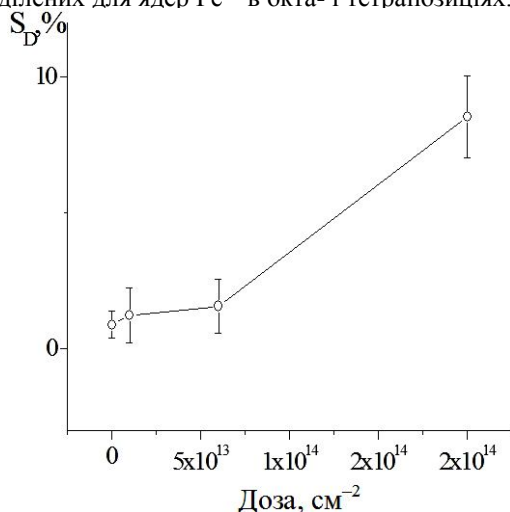


Рис. 8. Залежність відносного вмісту дублетної компоненти КЕМ-спектрів плівок ЗІГ від дози імплантації йонами Si^+ ($E = 90 \text{ кеВ}$).

Висновки

1. Під час імплантації йонами Si^+ з енергією від 100 до 150 кеВ у плівці ЗІГ утворюється значна кількість вторинних дефектів; при цьому найбільш ймовірним є утворення пар Френкеля – 44%, ймовірність розвитку каскаду з двох атомів віддачі – 15%, з десяти атомів віддачі і більше – близько 17%. Під час імплантації йонів Si^+ з енергією 90 кеВ у плівку ЗІГ проективний пробіг йонів Si^+ становить $80 \pm 5 \text{ нм}$, максимальна глибина їх проникнення сягає $170 \pm 6 \text{ нм}$, а максимальне дефектоутворення відбувається на глибині $50 \pm 3 \text{ нм}$. Структурне розупорядкування за цією енергією для дози $1 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$ становить 3%, $6 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$ – 19%, $2 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$ – 50%, і різко зростає з подальшим збільшенням дози та поширенням процесу аморфізації.

2. Імплантація плівок ЗІГ йонами Si^+ з дозою $5 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$ у діапазоні енергій 100–150 кеВ приводить до утворення монотонно спадних профілів відносної деформації, які корелюють із теоретично розрахованими розподілами пружно-індукованих радіаційних дефектів, а їх невідповідність у приповерхневій ділянці зумовлена дефектоутворенням за рахунок виникнення теплових піків.

3. На основі аналізу приповерхневого шару плівок ЗІГ, імплантованих йонами Si^+ дозою $5 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$ та енергіями 100–150 кеВ, методами РФЕС та КЕМС встановлено присутність йонів Fe^{2+} і наявність великої кількості немагнітних сусідів феруму.

4. Дослідженнями оптичних спектрів у ді-лянках 0,04–0,49 еВ та 1,3–6,2 еВ для плівок ЗІГ, імплантованих йонами Si^+ з дозою $5 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$, встановлено зростання пропускної здатності в діапазоні 0,20–0,49 еВ за енергіями йонів 140 та 150 кеВ, тоді як у діапазоні 5,0–6,0 еВ спостерігається додаткове поглинання, а при $E < 2 \text{ еВ}$ – сильне поглинання для енергії 150 кеВ.

5. Методом КЕМС встановлено зменшення ступеня інтегрального розупорядкування структури приповерхневого шару товщиною 65 нм плівки ЗІГ із зростанням енергії імплантованих йонів Si^+ від 100 до 150 кеВ при дозі $5 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$.

6. Залежність відносного вмісту дублетної компоненти КЕМ-спектру від енергії йона-імплантанта для приповерхневого шару товщиною 65 нм корелює з такою ж залежністю інтегральної величини профілю деформації, отриманого за результатами Х-променевої дифрактометрії, та теоретично розрахованими змінами величини інтегрального розупорядкування структури цього шару, що свідчить про адекватність застосованих моделей.

7. Шляхом аналізу КДВ від рефлексів (444) та (888) з використанням формул статистичної динамічної теорії дифракції в недосконалих кристалах встановлено, що основними типами дефектів кристалічної структури в плівках ЗІГ є дислокаційні петлі радіусом 5 нм та сферичні кластери радіусом 10 нм.

8. Профілі деформації від плівкової системи ЗП/ГПГ, імплантованої йонами Si^+ з енергією 90 кеВ, є однотипними для всіх доз з незмінною товщиною деформованого шару і максимумами на глибині ~60 нм. Значення максимальної деформації та деформації на поверхні зі збільшенням дози опромінення зростають лінійно, що свідчить про слабку взаємодію між первинними радіаційними дефектами. Основним типом складних радіаційних дефектів є сферичні кластери.

9. Величина ефективного магнітного поля H_{ef} на ядрах йонів феруму спадає включно до дози імплантації $6 \cdot 10^{13} \text{ Si}^+/\text{cm}^2$ і зростає під час подальшого збільшення дози опромінення. Зміни величини H_{ef} для ядер Fe^{57} в обох магнітних підгратках мають симбатний характер.

Наукова новизна отриманих результатів

Поєднання сучасних прецизійних експериментальних методів дослідження і засобів математичного моделювання дозволило отримати більш повну і різнобічну інформацію про структуру і фізичні властивості імплантованого шару, а також поглибити знання про особливості радіаційного дефектоутворення в епітаксійних ферит-гранатових плівках (ЕФГП), зокрема плівках ЗПГ, імплантованих йонами силіцію за різними енергіями та дозами, при цьому отримано такі нові наукові результати:

1. Уперше проведено комплексне дослідження вихідних та імплантованих йонами силіцію епітаксійних плівок ЗПГ і отримано інформацію про їх структурну досконалість та фізичні властивості. Встановлено, що дефектоутворення під час імплантації йонами Si^+ відбувається практично за рахунок ядерних енергетичних втрат, при цьому близько половини первинних радіаційних дефектів становлять пари Френкеля, а ймовірність розвитку каскаду із десяти і більше атомів віддачі – близько 17%.

2. Уперше показано, що імплантація плівок ЗПГ у діапазоні енергій 100-150 кеВ зумовлює утворення монотонно спадних профілів деформацій, які за виглядом аналогічні теоретично розрахованим розподілам пружно-індукованих радіаційних дефектів.

3. Уперше встановлено кореляцію між енергетичними залежностями інтегральної величини визначених за допомогою ДРД профілів відносної деформації у приповерхневих шарах плівок ЗПГ, імплантованих йонами Si^+ з енергією в діапазоні 100-150 кеВ, та теоретично розрахованими розподілами радіаційних дефектів у цих шарах і енергетичними залежностями відносного вмісту дублетної компоненти месбауерівського спектру.

4. Уперше встановлено спадання відношення заселеностей тетраедричної та октаедричної підграток з ростом дози імплантації йонів Si^+ з енергією 90 кеВ, що передбачає відносно більшу ефективність процесу радіаційного дефектоутворення для тетраедричної підгратки, та встановлено симбатний характер зміни величини ефективного магнітного поля на ядрах йонів феруму в обох магнітних підгратках.

5. Уперше, використовуючи формули нової моделі статистичної динамічної теорії дифракції Х-променів у дефектних кристалічних структурах з неоднорідним розподілом деформації, встановлено залежності параметрів профілів деформації та характеристик структурних дефектів у плівках ЗПГ від дози імплантації йонами Si^+ з енергією 90 кеВ.

Практичне значення отриманих результатів

1. Поєднання цілісного комплексу сучасних неруйнівних методів та методик дослідження, що представлені в роботі, забезпечує проведення детального вивчення структурної досконалості ЕФГП.

2. Отримані результати дозволяють вдосконалити комплекс технологічних методів модифікації приповерхневих шарів епітаксійних гетероструктур ЗПГ/ГПГ.

3. Поглиблені знання взаємозв'язків між параметрами дефектної кристалічної структури і характеристик магнітної мікроструктури плівок ЗПГ, імплантованих йонами Si^+ , та особливостей радіаційного дефектоутворення у складних оксидних сполуках, що відкриває нові можливості вдосконалення технології модифікації магнітних властивостей таких матеріалів.

Умовні позначення

ЗПГ – ферум-ітрієвий гранат;

ГПГ – гадоліній-галієвий гранат;

ЕФГП – епітаксійна ферит-гранатова плівка;

РФЕ – рідкофазова епітаксія;

ЙП – йонна імплантація;

КЕМС – конверсійна електронна месбауерівська спектроскопія;

КЕМ – конверсійний електронний месбауерівський спектр;

ДРД – двокристална Х-променева дифрактометрія;

РФЕС – Х-променева фотоелектронна спектроскопія;

КДВ – криві дифракційного відбивання;

ДР – дифузійне розсіяння.

Література

1. Остафійчук Б.К. Вплив йонної імплантації Si^+ на поверхневий шар монокристалічних ЗІГ – плівок / Б.К. Остафійчук, **О.З. Гарпуль**, Я.Т. Соловко, В.М. Пилипів // Фізика і хімія твердого тіла. – 2010. – Т. 11, № 2. – С. 344-348.
2. **Гарпуль О.З.** Оптичне поглинання в епітаксійних ферит-гранатових плівках, імплантованих йонами силіцію // Фізика і хімія твердого тіла. – 2011. – Т. 12, № 3. – С. 639-642.
3. Ostafiychuk B.K. Implantation of He^+ , B^+ and Si^+ Ions in Single Crystalline Iron Garnet Thin Films / Ostafiychuk B.K., Fedoriv V.D., Yaremiy I.P., **Garpul O.Z.**, Kurovets V.V., Yaremiy S.I. // Phys. Status Solidi A 208. – 2011. – № 9. – P. 2108-2114.
4. Pylypiv V.M. Dynamical X-ray Diffractometry of the Defect Structure of Garnet Crystals / V.M. Pylypiv, T.P. Vladimirova, I.M. Fodchuk, B.K. Ostafiychuk, Ye.M. Kyslovskyy, V.B. Molodkin, S.I. Olikhovskii, O.V. Reshetnyk, O.S. Skakunova, V.V. Lizunov and **O.Z. Garpul** // Phys. Status Solidi A. – 2011. – V. 208, №11. P. 2558-2562.
5. Пилипів В.М. Динамічна дифрактометрія структурних дефектів і деформацій в гранатовій плівковій системі $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}/\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ / В.М. Пилипів, С.Й. Оліховський, Т.П. Владімірова, О.С. Скакунова, В.Б. Молодкін, Б.К. Остафійчук, Є.М. Кисловський, О.В. Решетник, С.В. Лізунова, **О.З. Гарпуль** // Металлофізика и новейшие технологии. – 2011. – Т. 33, № 9. – С. 1147-1174.
6. Остафійчук Б.К. Формування структурної неоднорідності приповерхневого шару плівок ферум-ітрієвого гранату шляхом імплантації йонів Si^+ / Остафійчук Б.К., **Гарпуль О.З.**, Пилипів В.М., Яремій І.П., Куровець В.В. // Фізична інженерія поверхні. – 2011. – Т. 9, № 2. – С. 150-156.
7. Пилипів В.М. Структурне розупорядкування приповерхневого шару імплантованих йонами силіцію плівок ферум-ітрієвого гранату / В.М. Пилипів, **О.З. Гарпуль**, Б.К. Остафійчук, В.О. Коцюбинський, В.В. Куровець, О.Ю. Бончик // Фізика і хімія твердого тіла. – 2012. – Т. 13, № 1. – С. 48-54.
8. Пилипів В.М. Зміни магнітної мікроструктури приповерхневих шарів плівок ферум-ітрієвого гранату, ініційовані імплантацією йонів Si^+ / В.М. Пилипів, **О.З. Гарпуль**, Б.К. Остафійчук, В.О. Коцюбинський, Artur Włachowski, Krzysztof Ruebenbauer, Jan Żukrowski // Фізика і хімія твердого тіла. – 2012. – Т. 13, № 3. – С. 668-674.
9. Pylypiv V.M. Magnetic structure of subsurface layers of single crystalline yttrium-iron garnet films implanted with Si^+ ions with various energies / V.M. Pylypiv, **O.Z. Garpul**, V.O. Kotsyubynsky, B.K. Ostafiychuk, V.V. Mokliak, Michal Kopcewicz, I.I. Syvorotka // Physical surface engineering. – 2012. – V. 13, № 3. – P. 303-308.
10. Пат. № 62088 Україна, МПК⁵¹ H01F 10/00 C30B 31/22/. Спосіб формування надкисневої надструктури в імплантованих магнітних плівках / **О.З. Гарпуль**, Я.Т. Соловко (Україна); Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника. – 2011 01013; Заявл. 31.01.2011; Опубл. 10.08.2011, Бюл. №15.
11. **Гарпуль О.З.** Рентгенівське дослідження приповерхневих монокристалічних шарів $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ -плівок / Оксана Гарпуль // Тези доповідей Міжнародної конференції студентів та молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики ЕВРИКА – 2009. – Львів, 2009. – С. 12.
12. **Garpul O.Z.** Influence of ionic implantation Si^+ on superficial layer of YIG-films, grown up by method of liquid-phase epitaxy / O.Z. Garpul, Y.T. Solovko // Materials of the 6th International Conference NEET-2009, 23 – 26 June 2009, Zaporane, Poland. – Zaporane, Poland, 2009. – P. 116.
13. Остафійчук Б.К. Деформація приповерхневих шарів ФІП при імплантації йонами Si^+ / Б.К. Остафійчук, **О.З. Гарпуль**, І.П. Яремій, В.І. Кравець // Фізика і технологія тонких плівок та наносистем: Матеріали XII Міжнародної конференції МКФТТПН-XII. – 18-23 травня 2009, Івано-Франківськ, Україна. – Івано-Франківськ, Україна, 2009. – Т. 2. – С. 233-234.
14. Pylypiv V.M. X-ray dynamical diffractometry of the defect structure of garnet crystals/ V.M. Pylypiv, T.P. Vladimirova, I.M. Fodchuk, B.K. Ostafiychuk, Ye.M. Kyslovskyy, V.B. Molodkin, S.I. Olikhovskii, O.V. Reshetnyk, O.S. Skakunova, V.V. Lizunov, and **O.Z. Garpul** // Materials of the 10th Biennial Conference on High Resolution X-Ray Diffraction and Imaging, XTOP 2010, 20th – 23rd September 2010, London, United Kingdom. – London, United Kingdom, 2010. – P. 42.
15. Pylypiv V.M. Simulation of the defect structure of single crystal gadolinium gallium garnet, with the help of statistical dynamical theory of scattering / V.M. Pylypiv, T.P. Vladimirova, Ye.M. Kyslovskyy, S.I. Olikhovskii, **O.Z. Garpul** // Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems: Materials of the XIII International Conference ICPTTFN-XIII, 16-21 of May 2011, Ivano-Frankivsk, Ukraine. – Ivano-Frankivsk, Ukraine, 2011. – V. 2. – P. 151.
16. Pylypiv V.M. Modelling of radiation defects implanted Si^+ ions in epitaxial films of yttrium iron garnets/ V.M. Pylypiv, **O.Z. Garpul**, V.V. Kurovets // Mediterranean – East-Europe Meeting Multifunctional Nanomaterials: NanoEuroMed 2011, 12-14 May 2011, Uzhgorod, Ukraine. – Uzhgorod, Ukraine, 2011. – P. 133.

17. **Garpul O.Z.** Influence of ion implantation of silicon at different energies of optical absorption of YIG-films / O.Z. Garpul, Y.T. Solovko // Materials of the 7th International Conference NEET-2011, 28 June - 1 July 2011, Zaczopane, Poland. – Zaczopane, Poland, 2011. – P. 16.
18. Pylypiv V.M. Radiation defect formation in monocrystalline YIG films implanted by silicon ions / V.M. Pylypiv, **O.Z. Garpul**, V.V. Kurovets // Materials of the 4th International Conference of Radiation Interaction With Material And Its Use In Technologies. 14-17 May 2012, Kaunas, Lithuania. – Kaunas, Lithuania, 2012. – P. 205-208.
19. **Гарпуль О.З.** Изменения магнитной подсистемы монокристаллических пленок ЖИГ в результате имплантации ионами Si^{+} / О.З. Гарпуль, В.М. Пылыпив, Я.Т. Соловко // Сборник материалов III Всероссийской молодежной конференции с элементами научной школы: “Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества”. 29 мая – 1 июня 2012 г., ИМЕТ РАН, РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия. – Москва, Россия, 2012. – С. 151-152.

Гарпуль Оксана Зіновіївна – старший лаборант науково-навчального центру діагностики матеріалів.

Пилипів Володимир Михайлович – кандидат фізико-математичних наук, доцент, декан факультету математики та інформатики.

Рецензент

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

І.П. Яремій

Вплив одно- та двократної імплантації йонів бору на приповерхневі шари монокристалів гадоліній-галієвого гранату $Gd_3Ga_5O_{12}$ та Ві-заміщених плівок ферит-гранатів

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

У роботі представлені результати досліджень приповерхневих шарів гранатових структур, імплантованих йонами бору.

Проведено обчислення профілів відносної деформації для імплантованих за різними режимами монокристалів та плівок із структурою гранату на основі моделі, яка враховує, що під час імплантації гранатових структур йонами бору в порушеному шарі виникають два центри розупорядкування кристалічної структури: в ділянці максимальних ядерних (у глибині) та в ділянці максимальних електронних (біля поверхні) енергетичних втрат. Вивчено динаміку зміни профілів відносної деформації в широкому дозовому та енергетичному інтервалах.

Вивчено вплив двократної низькодозової йонної імплантації та порядку імплантації на кристалічну структуру монокристалів та епітаксійних плівок із структурою гранату. Досліджено вплив різниці в сталих ґратки плівки і підкладки в епітаксійних ферит-гранатових плівках на профілі відносної деформації.

Ключові слова: ферит-гранатові плівки, йонна імплантація, радіаційні дефекти, X-промінева дифрактометрія, профілі відносної деформації.

I.P. Yaremiy

Influence of One and Double Boron Implantation on Superficial Layers of Monocrystals GGG and Bi-doped Garnet Films

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

The results of implanted garnet structure investigation are given in the dissertation.

The calculations of strain profiles for monocrystals and films with garnet structure implanted in different modes are based on the boron create two centers of crystal structure disorder in implanted layer: in the region of maximal nuclear and electronic energy losses model. The dynamics of strain profiles changes in wide range of doses and energies of implanted ions are investigated.

The influence of double ion-implantation and succession of implantation on monocrystals and epitaxy garnet films crystal structure are studied. The depending of strain profiles in the epitaxial ferrite-garnet films from difference between the lattice constant of films and substrates is investigated.

Key words: ferrite-garnet films, ion implantation, radiation defects, X-ray diffractometry, strain profiles.

Стаття поступила до редакції 08.10.2012; прийнята до друку 09.11.2012.

Вступ

Серед широкого спектру магнітних матеріалів, які використовуються в мікроелектроніці, одне з провідних місць займають матеріали із структурою гранату. Унікальність даних матеріалів пов'язана з особливостями як їх кристалічної структури (наявністю неповністю заповнених окта-, тетра- та додекаедричних порожнин, в яких в широкому

діапазоні допускається заміщення магнітними чи немагнітними йонами і, відповідно, утворення однієї, двох чи трьох магнітних підґраток), так і наявністю в них трьох взаємозв'язаних високочастотних коливальних підсистем: електромагнітної, магнітної та пружної. Вказані особливості, а також проблема мікромініатюризації вузлів і приладів радіоелектронної апаратури, сприяють інтенсивному вивченню та розробці нових магнітних

матеріалів із структурою гранату у вигляді епітаксійних плівок.

Монокристалічні епітаксійні ферит-гранатові плівки (ФГП) використовуються у надвисокочастотних пристроях, які працюють на магнітостатичних хвилях та в якості елементів систем енергонеалежної магнітної пам'яті. Перспективним напрямком у використанні ФГП є прикладна магнітооптика, розробка засобів магнітного запису та зчитування інформації, створення нових активних середовищ сенсорів магнітного поля, оптоелектронна техніка (люмінофори для світлодіодів) [1, 2].

Одним з найпоширеніших методів цілеспрямованої модифікації приповерхневих шарів ФГП є йонна імплантація, основними позитивними характеристиками якої є можливості достатньо точного контролю кількості введених атомів та використання для будь-яких комбінацій йон-мішеней, а також можливість керування розподілом за глибиною йонів імплантатів, зміщених йонів матриці та механічних напруг. Використання йонної імплантації для модифікації поверхневих шарів ФГП приводить до ряду суттєвих змін в їх характеристиках. Зокрема, це можливість ефективного перетворення надвисокочастотного імпульсного сигналу в біжучі спінові хвилі, можливість генерації даних хвиль з набагато меншими втратами та довжиною, використання для подавлення жорстких магнітних доменів та створення каналів їх просування, створення хвилеводних шарів [3-5].

Незважаючи на значну кількість публікацій, в яких досліджувалися йонно-імплантовані ФГП, у літературі практично відсутні дані про вплив дефектів, утворених за рахунок електронних енергетичних втрат, на розподіл напруг в йонно-імплантованому шарі. Відсутні також публікації про розподіл напруг під час багатократної імплантації, залишається відкритим питання про вплив різниці в сталих ґратки плівки і підкладки на профілі відносної деформації.

Метою даної роботи було дослідження зміни кристалічної структури ферит-гранатів під час одно- та двократного опромінення йонами бору.

I. Матеріали та методи досліджень

1.1. Матеріали та технологія досліджень.

Монокристали гадоліній-галієвого гранату (ГГГ) $Gd_3Ga_5O_{12}$ вирощували методом Чохральського. Післяростова обробка включала механічну шліфовку, механічну, хеміко-механічну та хемічну поліровки. Поверхні підкладок, після поліровки, відповідали 14 класу рівності ($R_a=0,01$ мкм; $R_z=0,05$ мкм). Монокристалічні плівки номінального складу $(YSmBiCa)_3(FeGeSi)_5O_{12}$ вирощували на підкладках ГГГ з орієнтацією (111) методом рідкофазної епітаксії з розчину-розтопу на основі $PbO-B_2O_3-Bi_2O_3$ для Bi -заміщених ФГП. Кристалографічна розорієнтація вирощених плівок не перевищувала 6° .

Для зняття перехідного шару плівка-повітря ФГП попередньо протравлювали в ортофосфорній кислоті за температури 403 К. Імплантацію плівок проводили на установці МРВ-202 фірми "Balzers" у режимі, що виключає каналювання (під кутом $\sim 7^\circ$ від нормалі до поверхні плівки). Щоби звести до мінімуму ефект самовідпалу густина йонного струму під час імплантації не перевищувала $0,2$ мкА/см².

1.2. Методи досліджень.

Х-проміневі дифрактометричні дослідження здійснювали в бездисперсійній двокристалійній схемі у геометрії *Брегга* в Su_{Kal} випромінюванні на дифрактометрі ДРОН-3. В якості монохроматора використовували досконалий монокристал ГГГ з площиною зрізу (111). Міжплощинну відстань визначали методом Бонда.

За експериментально одержаними кривими дифракційного відбивання (КДВ) розраховували профілі відносної деформації $\Delta d/d(z)$. Дані розрахунки проводили шляхом моделювання процесу поширення Х-променів у неідеальному кристалі методами динамічної теорії розсіяння Х-променів у формі рівнянь Такаґі [6].

У зв'язку з тим, що під час йонної імплантації у приповерхневому шарі міжплощинна відстань не є сталою за глибиною, весь порушений шар розділявся на підшари, в межах яких вона вважалася незмінною. Амплітуду інтенсивності дифрагованої хвилі обчислювали за допомогою рекурентних співвідношень, одержаних для випадку бікристалу, при цьому для кожного наступного підшару використовували амплітуду інтенсивності дифрагованої хвилі від всіх нижчезалегаючих підшарів.

Для порівняння експериментальної і теоретичної КДВ, робилася згортка обчисленої КДВ ($I^T(\Delta\theta)$) з апаратною функцією спектрометра $K(\Delta\theta)$:

$$I(\Delta\theta) = \int K(\Delta\theta, \Delta\theta') I^T(\Delta\theta') d(\Delta\theta'), \quad (1)$$

Апаратну функцію спектрометра знаходили експериментально, шляхом вимірювання кутової залежності інтенсивності дифрагованої хвилі від досконалого монокристалу ГГГ, з наступним вираховуванням методом гармонічної аналізи з неї теоретичної КДВ, обчисленої за допомогою динамічної теорії розсіяння Х-променів. Оцінка співпадання теоретичних та експериментальних КДВ здійснена через обчислення СКВ – суми квадратів відстаней, яке визначалося за:

$$\sum_{i=1}^n [(\theta^* - \theta_i)^2 + (I_{\theta^*}^T - I_{\theta_i}^E)^2], \quad (2)$$

де $I_{\theta_i}^E$ і $I_{\theta^*}^T$ – експериментальна та теоретична інтенсивності на кути θ_i та кути θ^* відповідно; θ^* – кут з околу θ_i , геометричний зміст введено таким чином СКВ від експериментальної точки на кути θ_i до найближчої ділянки теоре-

тичної КДВ з наперед заданого околу цього кута.

Методики обчислення профілів відносної деформації, а також методи мінімізації функції СКВ, були різними для різних типів завдань, а їх опис проводиться в міру використання.

Теоретичний розрахунок профілів розподілу йонів-імплантантів, зміщених йонів матриці та енергетичних втрат за глибиною здійснювали за допомогою програми SRIM-2010.

II. Результати та обговорення

2.1. Дослідження дозової залежності профілів відносної деформації на основі динамічної моделі йонно-імплантованого шару.

Дослідження структурних змін у приповерхневих шарах під час низькодозової одно- та двократної імплантації йонами B^+ були проведені на модельних зразках монокристалів ГГТ. Вибір у якості матриці монокристалів ГГТ був зроблений з метою усунення впливу підкладки на процес модифікації приповерхневого шару шляхом йонної імплантації. Крім того, на кривих дифракційного відбивання від монокристалів ГГТ був відсутній головний бреггівський пік підкладки, який може попадати у ділянку додаткової осциляційної структури і призводити до часткової втрати інформації.

Під час імплантації ферит-гранатів йонами B^+ руйнування структури відбувається у процесі набору дози як результат накопичення точкових дефектів з наступним їх зв'язуванням у комплекси. Взаємодія комплексів веде до створення окремих розупорядкованих ділянок, кількість і об'єм яких зростають аж до їх об'єднання, тобто до повної аморфізації імплантованого шару.

Узагальнену картину процесів, які відбуваються в приповерхневих шарах монокристалічних матеріалів із структурою гранату під час їх імплантації йонами B^+ , відображає динамічна модель імплантованого шару [7], згідно якої при дозах, менших за $9 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$, аморфізація порушеного шару починається з поверхні плівки і поширюється в глибину. При дозах, більших за $9 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$, у ділянках максимальних ядерних енергетичних втрат зароджується другий аморфний шар. При дозі $\sim 3 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ обидва аморфні шари зливаються в один. З подальшим збільшенням дози імплантованих йонів відбувається ріст аморфної фази, максимальна товщина якої визначається протидіючими чинниками: розповсюдженням аморфної фази в глибину та розпиленням поверхні плівки.

Для визначення за X-проміневими дифрактометричними даними розподілу напруг за товщиною йонно-імплантованого шару, вважаючи, що під час деформацій в ньому виконується закон Гука, обчислювали профілі відносної деформації. Однозначність та точність обчислення вказаних профілів, під час їх задання у вигляді функції

певного типу, оцінювали за допомогою методики [8], суть якої полягає в тому, що необхідно розглядати всі локальні мінімуми функції СКВ. Пошук вказаних мінімумів здійснювали перебором всіх можливих профілів за кожним параметром функції, якою задається профіль, з наступною їх перевіркою одним з градієнтних методів. Кожен, виявлений таким чином, мінімум функції СКВ визначає один з ймовірних типів профілів, а конкретний тип профілю слід вибирати з фізичних міркувань, додаткового експерименту чи можливості наближення експериментальної КДВ теоретичній.

При низьких дозах профіль відносної деформації пропорційний профілю дефектів, який, згідно динамічної моделі йонно-імплантованого шару, є сумою двох складових: дефектів, які формуються за рахунок ядерних втрат, та дефектів, які формуються за рахунок електронних енергетичних втрат. Як показали розрахунки, профіль дефектів, та, відповідно, й профіль відносної деформації, має складну залежність з глибиною. Тому, для одержання простої аналітичної формули і без втрати точності, його можна записати у вигляді суми асиметричної та спадної гавсіан [9]:

$$D = \begin{cases} D_{\max} \exp[-(h - R_p)^2 / \sigma_1^2], & \text{якщо } h < R_p \\ D_{\max} \exp[-(h - R_p)^2 / \sigma_2^2], & \text{якщо } h \geq R_p \end{cases} + D_{\max}^E \exp[-(h - R_p^E)^2 / \sigma^E], \quad (3)$$

де $D = \frac{\Delta d}{d}$;

h – відстань, яка відраховується від поверхні в глибину кристалу;

R_p^A – точка зшивки асиметричної гавсіани;

σ_1^A , σ_2^A і σ^E – параметри гавсіан, які характеризують їх ширину на піввисоті.

Верхні індекси A і E означають, що вказані параметри характеризують складові профілю, що пов'язані з ядерними та електронними енергетичними втратами відповідно.

Монокристали ГГТ імплантувалися йонами B^+ з енергією 80 кеВ в інтервалі доз $1 \cdot 10^{14}$ – $1 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$. Як видно з рис. 1, при дозі $1 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$ профіль відносної деформації є монотонно-спадним (максимум деформації лежить на поверхні), тоді як вже при дозі $3 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$ профілі стають немонотонними з найбільшою деформацією в ділянці максимальних ядерних втрат. Швидкість зростання максимальної деформації, пов'язаної як з ядерними, так і з електронними втратами, менша в інтервалі доз $1 \cdot 10^{14}$ – $3 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$ (рис. 2). Це пов'язано з тим, що за цими дозами імплантації йони бору в основному займають вузли аніонної підгратки. Так як ковалентний радіус бору є меншим за ковалентний радіус оксигену, то заміщення у вузлах гратки атомів оксигену бором, а також наявність кристалографічних порожнин, в які можуть попадати як

атоми бору, так і вибиті атоми матриці, частково компенсує створені міжвузельними атомами деформації. З подальшим зростанням дози, у зв'язку із зменшенням у співвідношенні кількості бору у вузлах ґратки, вклад стиску ґратки в результуючу деформацію зменшується, що й приводить до збільшення швидкості зростання максимальної деформації із зростанням дози.

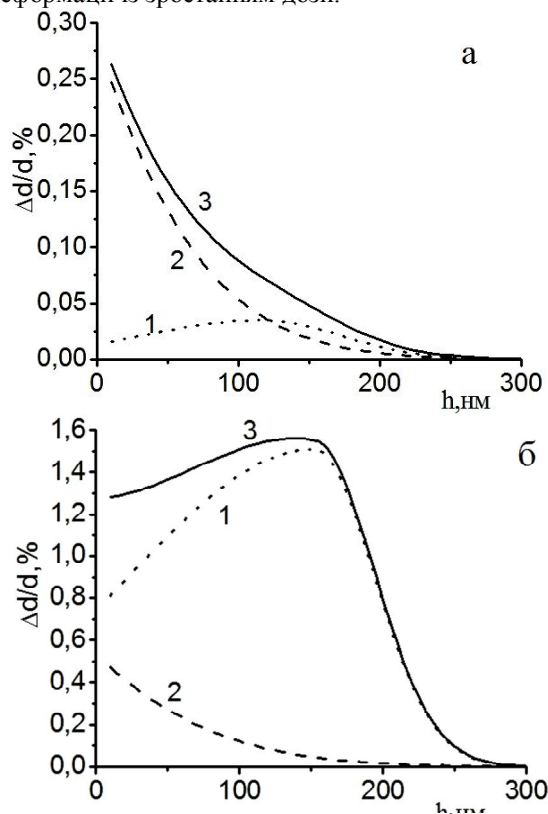


Рис. 1. Профілі відносної деформації в приповерхневому шарі ГГ , імплантованому йонами B^+ з енергією 80 кеВ та дозами: $1 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$ (а); $3 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$ (б): 1, 2 – складові профілю, що пов'язані з ядерними та електронними втратами відповідно; 3 – сумарний профіль.

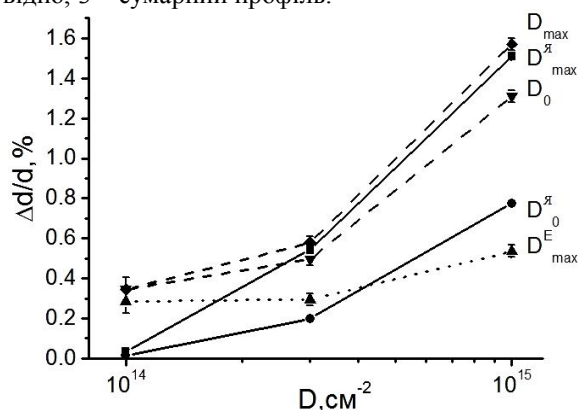


Рис. 2. Залежність параметрів профілів відносної деформації ($D = \Delta d/d$) від дози: $D_{\text{max}}^{\text{E}}$ – максимальна деформація, що пов'язана з електронними втратами; $D_{\text{max}}^{\text{Я}}$ і $D_0^{\text{Я}}$ – максимальна деформація та деформація на поверхні, що пов'язана з ядерними втратами; D_{max} і D_0 – сумарна максимальна деформація та деформація на поверхні.

У порівнянні з ядерними енергетичними втратами швидкість зростання максимальної деформації, пов'язаної з електронними втратами, максимум яких розміщений на поверхні, менша на обох проміжках доз (рис. 2). Це пояснюється вибиванням з поверхні мішені атомів, що приводить до компенсації деформації, спричиненої зміщеними йонами матриці. Крім того, на величину зростання деформації кожної з складових профілю впливає ефективність дефектоутворення за тим чи іншим механізмом, яка також залежить від дози.

Таким чином, характер зміни поведінки профілів відносної деформації пов'язаний з різною швидкістю росту з дозою параметрів, що характеризують складові профілю на різних дозових інтервалах.

2.2. Структурні зміни у приповерхневих шарах монокристалів ГГ , модифікованих шляхом низькодозової імплантації йонами бору за різними енергіями.

Однократна імплантacja проводилася в діпазоні енергій $E=80\text{--}150 \text{ кеВ}$, $D=1 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$. Обчислені профілі відносної деформації та їх складові під час імплантації у вище вказаних режимах представлені на рис. 3. Як видно з рис. 3, ці профілі для всіх зразків є монотонно-спадними і максимум деформації припадає на приповерхневий шар, тобто визначальну роль у створенні деформації в йонно-імплантованому шарі відіграє складова профілю, що пов'язана з електронними енергетичними втратами. Зміщення профілів відносної деформації до поверхні пов'язано із зменшенням проективного пробігу йонів імплантантів під час зменшення енергії імплантації. Спостережена кореляція між профілями зміщених йонів матриці і складовими профілів відносної деформації, які пов'язані із ядерними енергетичними втратами (рис. 4), свідчить про те, що причиною зміни міжплощинної відстані в йонно-імплантованому шарі є зміщені йони матриці, а неімплантовані йони бору (максимум останніх розміщений значно глибше).

Із зростанням енергії імплантації збільшується різниця між максимальними глибинами профілів зміщених йонів матриці та профілів відносної деформації, що пояснюється утворенням між імплантованим шаром та досконалою частиною монокристалу пружно-деформованого перехідного шару.

2.3. Вплив двократної низькодозової імплантації йонами бору на кристалічну структуру ГГ .

Двократна імплантacja проводилася в режимах $E=150 \text{ кеВ}$, $D=1 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$ + $E=60 \text{ кеВ}$, $D=7 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$ (серія №1) та $E=60 \text{ кеВ}$, $D=1 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$ + $E=150 \text{ кеВ}$, $D=7 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$ (серія №2). При обчисленні профілів відносної деформації під час двократної імплантації передбачали, що результуючий профіль є сумою профілів, одержаних за відповідних моноенергетичних імплантацій. Однак, як по-

казали обчислення, сумарні профілі є результатом додавання до профілів, одержаних під час попередньої імплантації, тільки деякої, спричиненої повторною імплантацією, деформації, а форма профілів відносної деформації суттєво залежить від послідовності імплантації (рис. 5).

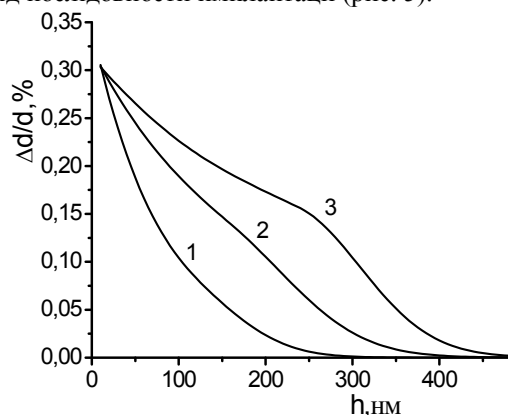


Рис. 3. Профілі відносної зміни міжплощинної відстані в приповерхневому шарі ГГГ, імплантованому йонами B^+ з $E=80$ кеВ (1), 110 кеВ (2), 150 кеВ (3), $D=1 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$.

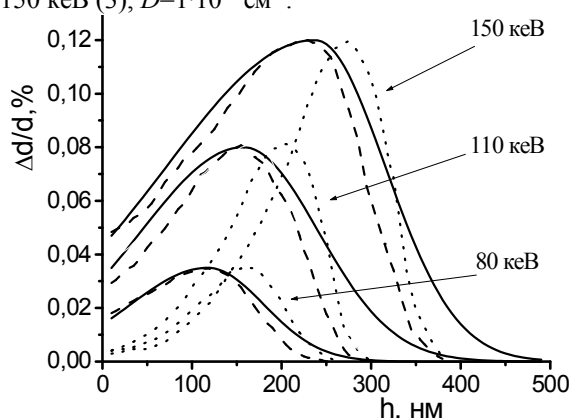


Рис. 4. Складові профілю відносної зміни міжплощинної відстані у приповерхневому шарі ГГГ, що пов'язані з ядерними втратами (—), розподіли імплантованих йонів (···) та зміщених йонів матриці (---) (без шкали).

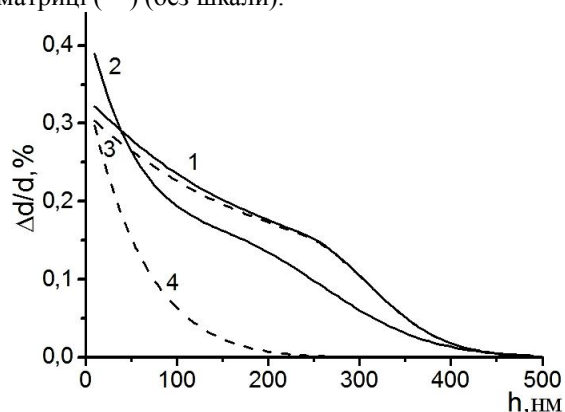


Рис. 5. Профілі відносної зміни міжплощинної відстані в приповерхневому шарі ГГГ, двократно імплантованому йонами B^+ : серія №1 (1); серія №2 (2); 3, 4 – сумарні профілі, що одержані під час моноенергетичної імплантації в режимі $D=1 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$, $E=150$ кеВ та $E=60$ кеВ відповідно.

Для серії №1 профіль відносної деформації, за винятком приповерхневого шару товщиною ~ 200 нм (де величина зростання деформації не перевищує 0,04%), не відрізняється від профілю, одержаного під час моноенергетичної імплантації з $E=150$ кеВ, $D=1 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$. Це пов'язано з тим, що ні імплантовані йони, ні вибиті йони матриці під час повторної імплантації з $E=60$ кеВ на таку глибину не попадають.

Незначне зростання деформації в приповерхневому шарі, хоча доза в серії №1 майже у два рази перевищує дозу під час моноенергетичної імплантації з $E=150$ кеВ, пояснюється тим, що значна частина вибитих йонів матриці рекомбінують зі своєю вакансією за рахунок отримання недостатньої енергії для виходу за межі зони нестійкості.

Для серії №2 профіль відносної деформації є зміщеним до поверхні по відношенню до профілю, який відповідає моноенергетичній імплантації з $E=150$ кеВ і характеризується більшим значенням максимальної деформації. Цей ефект пояснюється тим, що попередня імплантація з $E=60$ кеВ спричиняє часткове руйнування упорядкованої структури кристалічної ґратки, яке, у свою чергу, призводить до спотворення каналів, по яких можуть рухатися вибиті йони матриці. Зростання максимальної деформації пов'язане як із більшою деформацією приповерхневого шару під час попередньої імплантації йонів бору з $E=60$ кеВ, так і з тим, що із зростанням енергії імплантованих йонів зростає ймовірність передачі атомам мішені більшої енергії, тобто менше атомів рекомбінують із своєю вакансією, що приводить до зростання кількості міжвузельних атомів і обумовлює більш значне зростання міжплощинної відстані.

2.4. Деформація приповерхневих шарів двократно імплантованих Ві-заміщених ФГП.

Кристалічна структура приповерхневих імплантованих шарів заміщених ФГП, завдяки наявності в плівці напруг, пов'язаних як з різницею в сталих ґратки плівки і підкладки, так і з різницею в термічних коефіцієнтах, очевидно буде дещо відрізнятися від кристалічної структури аналогічного шару в монокристалах. Ця різниця повинна також проявлятися і в профілях відносної зміни міжплощинної відстані, тому є сенс у проведенні дослідження, в якому б було розглянуто вплив структури вихідних плівок на результати йонної імплантації з точки зору розподілу деформації за товщиною епітаксійного шару.

Плівки номінального складу $(Y\text{SmBiCa})_{3x}x(\text{FeGeSi})_5\text{O}_{12}$ двократно імплантувалися в режимі $E=150$ кеВ, $D=1 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$ + $E=60$ кеВ, $D=7 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$ (серія №1) та $E=60$ кеВ, $D=1 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$ + $E=150$ кеВ, $D=7 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$ (серія №2). Зростання ступеня неспівпадання параметрів ґратки плівки і підкладки в площині росту Δl у ФГП товщиною $\sim 1,2$ мкм приводить до перерозподілу ростових та імплантаційних напруг за товщиною плівки і утворення профілів відносної деформації, які, при збережен-

ні всіх особливостей, характерних для імплантованих в аналогічному режимі монокристалів, мають і низку відмінностей.

Оскільки до напруг, внесених йонною імплантацією, будуть додаватися також ростові напруги, які існують в плівці як гетероструктурі, для обчислення профілів відносної деформації використовувалася методика, яка не передбачає наперед визначеного функціонального задання профілю. Порушений шар розбивався на деяку кількість підшарів, у кожному з яких відносна деформація вважалася сталою. Змінюючи товщину підшарів та відносну деформацію, мінімізувалося середнє квадратичне відхилення теоретичної КДВ від експериментальної. Виходячи з того, що імплантація монокристалів ГГГ в аналогічних умовах призводить до утворення монотонно-спадних профілів відносної деформації, на вигляд профілів накладалася умова спадання. Крім того, вказана умова дозволяла виключити неоднозначність, яка може виникати під час обчислення.

Як і в монокристалах ГГГ, профілі відносної деформації в епітаксійних ФГП (рис. 6) мають незначний вплив у ділянці максимальних ядер-

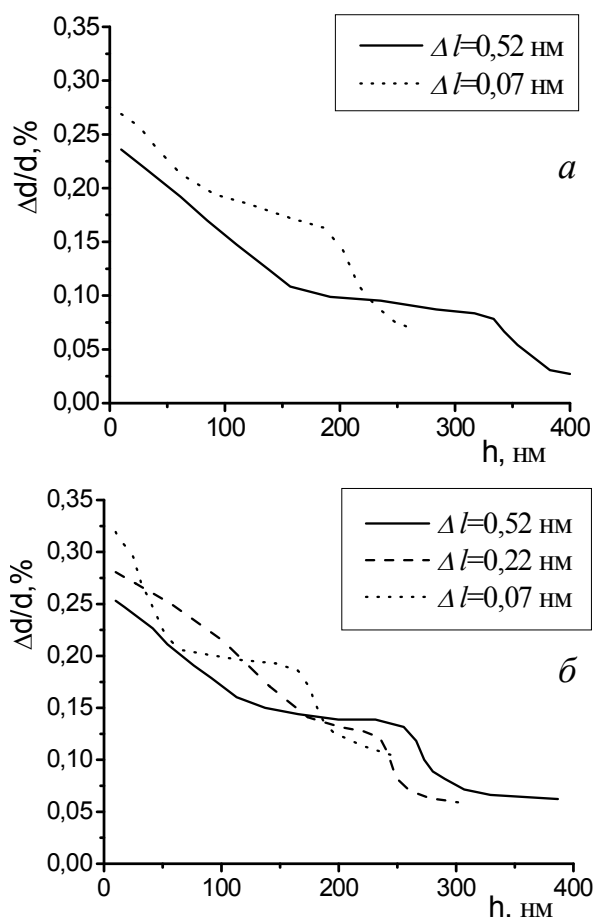


Рис. 6. Профілі відносної деформації у приповерхневих шарах ФГП, імплантованих йонами B^+ у режимі: $E=150$ кеВ, $D=1 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$ + $E=60$ кеВ, $D=7 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$ (серія №1) (а) та $E=60$ кеВ, $D=1 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$ + $E=150$ кеВ, $D=7 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$ (серія №2) (б).

них енергетичних втрат. З ростом Δl відбувається зміщення даного напливу в сторону більших глибин, що пов'язано з різною ефективністю дефектоутворення на кінцевих етапах пробігу йонів бору (зменшенням енергії утворення радіаційних дефектів під час зростання величини напруг у плівці).

Із зростанням Δl (незалежно від режиму імплантації) максимальна деформація зменшується. Ця закономірність може бути пояснена з аналізу трансформації елементарної чарунки плівки при наявності радіаційного дефекту. Нехай маємо дві епітаксійні плівки з однаковими сталими ґратки, для яких $\Delta l=0$ та $\Delta l \neq 0$ ($a_{\text{пл}} < a_{\text{нд}}$). Вважаємо, що плівки однакового складу і у них утворилися однакового виду радіаційні дефекти, які приводять до зростання об'єму на однукову величину. Наявність у приповерхневому шарі плівки з $\Delta l=0$ вказаних дефектів приведе до зростання розмірів елементарної чарунки в основному в напрямку, перпендикулярному поверхні плівки. Плівка з $\Delta l \neq 0$ знаходиться під дією взаємнокомпенсованих сил розтягу зі сторони підкладки та сил пружності самої плівки. Під час йонної імплантації відбувається часткове руйнування структури плівки, що призводить до зменшення сил пружності плівки і, відповідно, зменшення Δl . Зростання об'єму елементарної чарунки плівки на таку саму величину спричиняє зростання розмірів елементарної чарунки як у напрямку, перпендикулярному поверхні, так і в площині росту. Це і приводить до того, що максимальна деформація у плівці з $\Delta l \neq 0$ є меншою, ніж у плівці з $\Delta l=0$.

2.5. Особливості деформації субмікронних Ві-заміщених ФГП, двократно імплантованих йонами бору.

Більш чітко вказані ефекти проявляються у плівках товщиною 0,5 мкм та різницею у сталих ґратки плівки і підкладки $\sim 0,5$ нм ($\Delta l=0,74$ нм) (рис. 7). При збереженні всіх особливостей у формі профілів відносної деформації, характерних для монокристалів та ФГП двократно імплантованих йонами B^+ , є і ряд відмінностей, основними з яких є те, що відбувається зміщення частини профілю відносної деформації, яка характеризує ділянку максимальних ядерних енергетичних втрат у глибину плівки, деформується вся плівка і частина підкладки, а товщина порушеного шару (~ 550 нм) суттєво перевищує проективний пробіг йонів-імплантантів (~ 320 нм). Крім того, у цих плівках спостерігається зменшення градієнта деформацій за їх товщиною, тобто відбувається перерозподіл напруг з тенденцією до їх вирівнювання за товщиною плівки.

Таким чином, змінюючи послідовність, енергії та дози двократно йонної імплантації, можна цілеспрямовано модифікувати приповерхневі шари плівок, створюючи в них необхідної форми профіль напруг.

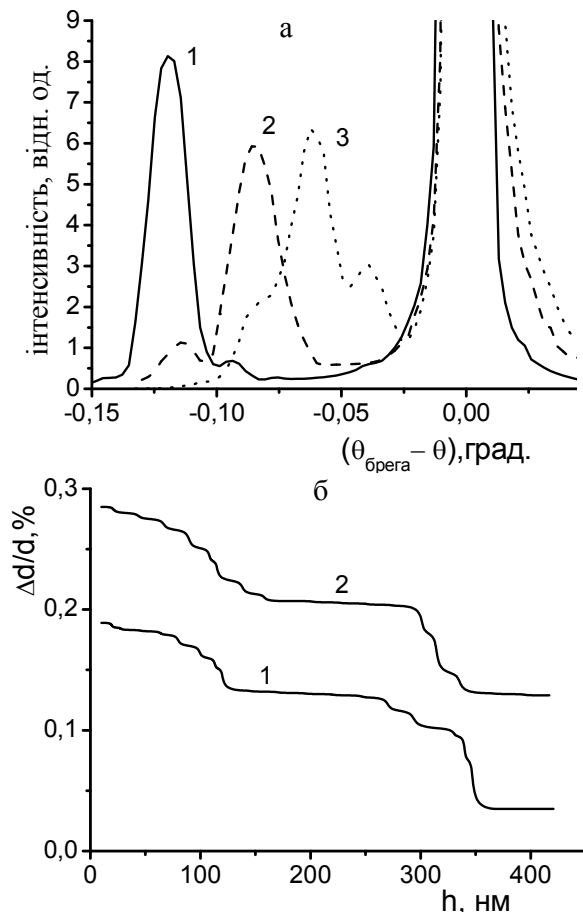


Рис. 7. КДВ (444) від ФГП товщиною 0,5 мкм: а – неімплантованої (1) та двократно імплантованої йонами B^+ : серія №1 (2), серія №2 (3), та б – профілі відносної деформації серія №1 (1), серія №2 (2).

Висновки

1. У монокристалах ГГГ, імплантованих йонами B^+ з $E=80$ кеВ у межах доз $1 \cdot 10^{14} \text{см}^{-2}$ – $1 \cdot 10^{15} \text{см}^{-2}$, профілі відносної деформації змінюються від монотонно-спадного за $D=1 \cdot 10^{14} \text{см}^{-2}$ до

немонотонного за $D \geq 3 \cdot 10^{14} \text{см}^{-2}$, що пов'язано з різною швидкістю росту із дозою складових профілів, які описують зміни міжплощинної відстані в йонно-імплантованому шарі за рахунок ядерних та електронних енергетичних втрат. Складова профілю, пов'язана з пружними ядерними зіткненнями, корелює із змодельованим профілем ядерних енергетичних втрат.

2. Розподіл деформації в приповерхневих шарах монокристалів ГГГ, двократно імплантованих йонами B^+ , залежить від послідовності імплантації:

- профіль відносної деформації під час імплантації в режимі $E=150$ кеВ, $D=1 \cdot 10^{14} \text{см}^{-2}$ + $E=60$ кеВ, $D=7 \cdot 10^{13} \text{см}^{-2}$ є монотонно-спадним і суттєво не відрізняється від профілю, одержаного під час моноенергетичної імплантації з $E=150$ кеВ, $D=1 \cdot 10^{14} \text{см}^{-2}$;
- профіль відносної деформації під час імплантації в режимі $E=60$ кеВ, $D=1 \cdot 10^{14} \text{см}^{-2}$ + $E=150$ кеВ, $D=7 \cdot 10^{13} \text{см}^{-2}$ є монотонно-спадним, характеризується більшою максимальною деформацією і є зміщеним до поверхні по відношенню до профілю, який відповідає моноенергетичній імплантації з $E=150$ кеВ, $D=1 \cdot 10^{14} \text{см}^{-2}$.

3. Деформація в приповерхневих шарах епітаксійних плівок ферит-гранатів під час йонної імплантації залежить від ступеня неспівпадання параметрів ґратки плівки і підкладки в площині росту. Із зростанням вказаного неспівпадання, незалежно від режиму імплантації, відбувається зміщення частини профілю відносної деформації, яка характеризує ділянку максимальних ядерних енергетичних втрат у глибину плівки та зменшення значення максимальної деформації.

4. Під час двократної імплантації йонами B^+ ФГП з товщиною 0,5 мкм та різницею у сталих ґратки плівки і підкладки $\sim 0,5$ нм деформується вся плівка, а товщина пружно-деформованого шару (~ 550 нм) значно перевищує максимальний проективний пробіг йонів-імплантантів (~ 320 нм).

Умовні позначення та скорочення

ФГП – ферит-гранатові плівки;
ГГГ – гадоліній-галієвий гранат;
КДВ – криві дифракційного відбивання;
СКВ – сума квадратів відстаней.

Література

1. Rachford F.J., Levy M., Osgood R.M., Kumar A., and Bakhru H. // J. Appl. Phys. – 2000. – Vol. 87, N 9. – P. 6253-6255.
2. Kostishyn V.G., Letyuk L.M., Kirpenko A.G., Morcheko A.T., and Shipko M.N. // J. Magn Magn. Mater. – 1996. – Vpl. 160. – P. 365-366.
3. Kalandadze L. // IEEE Trans. Magnetics 2008. – Vol. 44, N 11. – P. 3293-3295.
4. Townsend P.D. Optical effects of ion implantation / P.D. Townsend, P.J. Chandler, L. Zhang. – Cambridge: Cambridge University Press, 1994. – 280 p.

5. **Qiu Feng.** Application of ion implantation to fabricate optical waveguides: Thesis of Dissertation / Feng Qiu; Kochi University of Technology. – Kochi University publishing, 2011. – 96 p.
6. **Ковальчук М.В.** Измерение малых деформаций в тонких эпитаксиальных пленках кремния методом фотоэлектронной эмиссии, возбужденной стоячей рентгеновской волной / М.В. Ковальчук, В.Г. Кон, Э.Ф. Лобанович // ФТТ. – 1985. – Т. 27, № 11. – С. 3379-3387.
7. **Структура приповерхностного** слоя феррит-гранатовой пленки, имплантированной ионами бора / Б.К. Остафійчук, В.Д. Федорів, В. И. Кравець [та ін.] // Металлофизика и новейшие технологии. – 1995. – Т. 17, № 2. – С. 67-72.
8. **Про можливість однозначного** визначення профілів відносної зміни міжплощинної відстані в приповерхневих шарах монокристалів за даними двокристалової рентгенівської дифрактометрії / Б.К. Остафійчук, І.П. Яремій, В.І. Кравець [та ін.] // Фізика і хімія твердого тіла. – 2002. – Т. 3, № 1. – С. 148-153.
9. **Механізми дефектоутворення** в монокристалічних плівках залізо-ітрієвого гранату при іонній імплантації легкими іонами / Б.К. Остафійчук, В.Д. Федорів, В.О. Коцюбинський [та ін.] // Фізика і хімія твердого тіла. – 2003. – Т. 4, № 1. – С. 112-117.

Яремій Іван Петрович – кандидат фізико-математичних наук, доцент катедри матеріалознавства та новітніх технологій.

Рецензенти:

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

Галій П.В. – доктор фізико-математичних наук, професор катедри фізики напівпровідників Львівського національного університету імені Івана Франка.

В.І. Кравець

Структура імплантованих ферит-гранатових плівок йонами неону, нітрогену, кисню та арсену

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

У роботі проведено дослідження монокристалів гадоліній-галієвого гранату (ГГГ) $Gd_3Ga_5O_{12}$, а також монокристалічних плівок $(YSmLuCa)_3(FeGe)_5O_{12}$ і $Y_2Fe_6O_{12}$, імплантованих йонами N^+ , O^+ , Ne^+ , As^+ , методами двокристалової Х-променевої дифрактометрії та математичного розрахунку дифракційних кривих на основі динамічної і кінематичної теорій. Розроблена та застосована нова методика визначення профілів деформації за двокристалевими кривими дифракційного відбиття. Встановлено, що трансформація профілів деформації йонно-імплантованих гранатових плівок з ростом дози відбувається за двома основними схемами в залежності від маси імплантованого йону. Показано, що вигляд профілів деформації корелює з виглядом відповідного профілю об'ємної густини енергетичних втрат, що дає можливість прогнозувати результати імплантації. Показано, що при досягненні критичної деформації процес аморфізації відбувається за лавинним видом і супроводжується частковим зняттям механічних напруг у кристалічній частині порушеного шару гранатових плівок.

Ключові слова: гранатові плівки, йонна імплантація, двокристалева Х-променева дифрактометрія, кінематична теорія, динамічна теорія, профіль деформації, лавинна аморфізація.

V.I. Kravets

X-ray Structural Investigation of Implanted Ferrite-Garnet Films Pattern

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

Dynamics and kinematics theories-based methods or double crystal X-ray diffractometry and math calculation of diffraction curves are employed to study $Gd_3Ga_5O_{12}$ monocrystals as well as N^+ , O^+ , Ne^+ , As^+ - ion implanted monocrystalline $(YSmLuCa)_3(FeGe)_5O_{12}$ and $Y_2Fe_6O_{12}$ films. A new method has been elaborated to determine deformation profiles goes with dose increase along two basic schemes depending upon the implanted ion mass. The deformation profile share is proved to correlate with the corresponding profile share of volume density of energy losses which makes it possible to forecast the results of implantation. At the point of critical deformation the amorphization process proceeds avalanchelike and is followed by partial removal of mechanical strain in the crystalline part of the garnet film disturbed layer.

Key words: garnet films, ion implantation, double crystalline X-ray diffractometry, kinematics theory, dynamics theory, deformation profile, avalanche amorphization.

Стаття постуила до редакції 10.09.2012; прийнята до друку 09.11.2012.

Вступ

У даний час ведуться інтенсивні розробки різноманітних функціональних пристроїв, працюючих у діапазоні надвисоких частот на магнітостатичних хвилях (МСХ) [1]. Одним з найбільш пріоритетних твердотільних матеріалів для НВЧ-пристроїв, працюючих на МСХ, є монокристалічні плівки залізо-ітрієвого гранату (ЗІГ), які вирощені методом рідкофазної епітаксії на немагнітній підкладці. Для модифікації електромагнітних власти-

востей використовується йонна імплантація, в результаті якої у кристалі утворюється відносно тонкий приповерхневий шар із зміненою структурою. Властивості модифікованого внаслідок йонної імплантації шару і плівки в цілому у значній мірі визначаються тензором напруг, наведених у результаті зміни міжплощинної відстані.

У даному випадку важливим практичним завданням є встановлення закономірностей формування структури приповерхневих шарів у епітаксійних плівках ЗІГ у процесі йонної імплантації і

наступного відпалу з метою розробки фізичних основ науково-обґрунтованого управління структурними і електромагнітними властивостями плівок та прогнозування їх поведінки в процесі експлуатації. Однак у літературі недостатньо вивчені структурно-фазові перетворення в залежності від типу і дози імплантованого йону, температури та природи середовища відпалу. Виникають значні проблеми під час інтерпретації експериментальних результатів, особливо із визначенням профілів деформації в порушеному шарі. До сьогодні не розроблено достатньо коректних методів обчислення профілів деформації за експериментальними кривими дифракційного відбивання (КДВ), потребує подальшого розвитку теорія розсіювання Х-променів (ХП) в реальних кристалах довільної досконалості, що робить дані завдання одними із актуальніших проблем дифракції і матеріалознавства.

Таким чином, потреби мікроелектроніки в епітаксійних магнітних плівках з цілеспрямовано модифікованими електромагнітними властивостями приповерхневого шару за допомогою радіаційної і термічної обробки вимагали розробки неруйнівних методів контролю їх структури, що і визначали актуальність виконаного дослідження.

Метою роботи була розробка методики визначення профілів деформації та встановлення закономірностей трансформації профілів деформації в залежності від дози йонної імплантації, типу імплантованих йонів та постімплантаційного відпалу.

I. Особливості методології дослідження

Оскільки дифрактометричний метод не дає можливості виявити аморфізований шар та інші особливості структури імплантованої плівки, у роботі були використані результати досліджень, які отримані методами ядерних реакцій, резерфордівського зворотнього розсіювання (РЗР) йонів гелію, конверсійної електронної месбауерської спектроскопії (КЕМС). Внаслідок незначної різниці сталих ґратки плівки і підкладки на КДВ одержуються два слабо розділені піки, що призводить до проблеми їх розділення.

II. Результати та обговорення

2.1. Імплантація йонами неону.

Пластини масивних монокристалів ГГГ та рідкоземельнозаміщених ферит-гранатових плівок (ФГП) були імплантовані йонами неону за кімнатної температури та за температури 523 К.

Профілі деформації ГГГ, імплантованих йонами неону з енергією 100 кеВ в інтервалі доз $3 \cdot 10^{13}$ – $3 \cdot 10^{14}$ см⁻², в основному мають монотонний характер. Максимальна деформація зростає аж до

досягнення дози $1 \cdot 10^{14}$ см⁻². Під час імплантації дозою $3 \cdot 10^{14}$ см⁻² утворюється потужний аморфізований шар, що супроводжується зменшенням максимальної деформації в 1,54% до 1,30% внаслідок зняття механічних напруг у перехідному шарі. Під час подальшого збільшення дози деформація знову зростає [2].

Аналогічний процес відбувається і в ФГП [3]. При дозі $2 \cdot 10^{14}$ см⁻² максимальна деформація становить 1,2%. Практично весь імплантований шар під час перевищення даної дози повністю аморфізується, що супроводжується різким зменшенням максимальної деформації внаслідок зняття механічних напруг у перехідному шарі. Під час збільшення дози імплантованих йонів деформація знову зростає, а швидкість поширення аморфної фази різко зменшується.

У процесі імплантації за температури 523 К дефекти частково відпалюються. Під час імплантації навіть дозою $5 \cdot 10^{14}$ см⁻² приповерхневий шар не аморфізується, а деформація досягає значення 2,2%. Профілі деформації для усіх досліджених доз – монотонні. Очевидно, із підвищенням температури мішені деформації повинні зменшуватися, оскільки все більше типів дефектів будуть релаксувати. З метою досягнення значної деформації приповерхневих шарів під час збереження кристалічної структури імплантацію слід проводити за підвищених температур.

2.2. Імплантація йонами нітрогену.

Плівки ЗІГ товщиною 6,72 мкм були імплантовані йонами нітрогену з енергією 80 кеВ в інтервалі доз $1,5 \cdot 10^{14}$ – $1 \cdot 10^{15}$ см⁻². Дози виявились занадто великими і вже при мінімальній з них на поверхні плівки утворився аморфізований шар товщиною 120 нм (рис. 1), про що свідчать Х-проміневі дифрактометричні дослідження, а також результати аналізу спектрів РЗР. Загальна товщина порушеного шару міняється під час зростання дози імплантації від 250 нм до 360 нм, що узгоджується з теоретично обчисленим та виявленим експериментально за результатами вимірювань виходу γ -квантів з реакції $^{15}\text{N}(\text{p},\alpha\gamma)^{12}\text{C}$ профілями концентрації імплантованих йонів. Отже, йони нітрогену спричиняють набагато більші руйнування кристалічної ґратки, ніж йони бору, навіть під час меншої дози імплантації. Це може бути пов'язано з близькістю ефективних мас імплантованих йонів нітрогену та атомів оксигену в ґратці гранату, внаслідок чого ефективність енергопередачі різко зростає [4], а також з набагато більшою хемічною активністю йонів нітрогену, які стають центрами утворення якісно нових хемічних зв'язків.

Профіль густини енерговиділення має вигляд, який характерний як для імплантованих бором плівок, так і для імплантованих більш важчими йонами, тобто спадання біля поверхні і наявність максимуму на глибині ~ 150 нм. Отже, відповідні профілі імплантованих йонами нітрогену плівок займають у цьому відношенні проміжне положення.

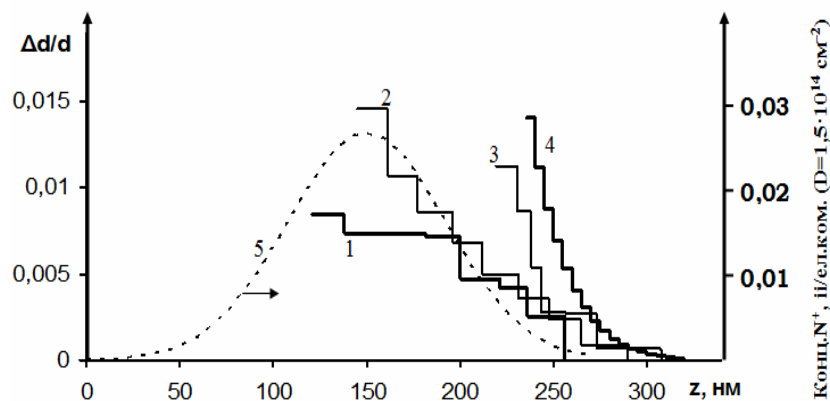


Рис. 1. Профілі деформації плівок ЗІГ, імплантованих йонами нітрогену та енергією 80 кеВ і дозами: $1,5 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$ (1), $6 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$ (2), $9 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$ (3), $1,2 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ (4); профіль концентрації імплантованих йонів (5).

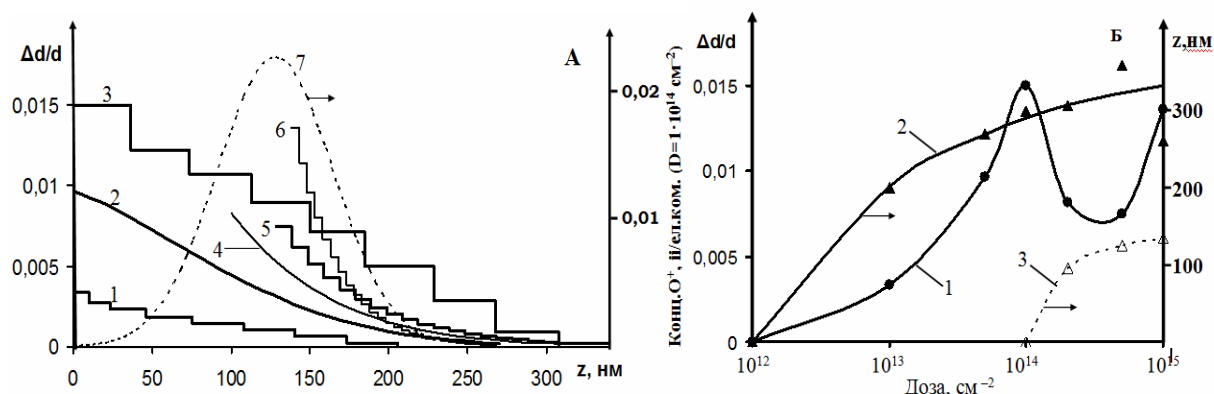


Рис. 2. Профілі деформації плівок ЗІГ, імплантованих йонами оксигену з енергією 90 кеВ і дозами: $1 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$ (1), $5 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$ (2), $1 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$ (3), $2 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$ (4), $5 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$ (5), $1 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ (6); профіль концентрації імплантованих йонів (7) (А) та дозові залежності максимальної деформації (1), товщин порушеного (2) й аморфізованого (3) шарів (Б).

Деформація досягає свого максимального значення (1,5%) при дозі $6 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$, а далі різко зменшується, що супроводжується різким поширенням аморфної фази. Зв'язок між цими подіями можна пояснити тим, що, внаслідок аморфізації великої частини порушеного шару, частково знімаються механічні напружки у перехідному шарі і максимальна деформація падає до 1,1%. Зростання дози імплантованих йонів до $1,2 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ знову викликає збільшення максимальної деформації до 1,4%. Швидкість поширення аморфної фази при цьому зменшується.

2.3. Імплантація йонами оксигену.

Плівки ЗІГ товщиною 10,2 мкм були імплантовані йонами оксигену з енергією 90 кеВ в інтервалі доз $1 \cdot 10^{12}$ – $1 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$. Як показали розрахунки, товщина порушеного шару міняється від 200 нм до 370 нм у залежності від дози (рис. 2). Характерно, що найбільше кристал деформується біля поверхні. Йони оксигену на своєму шляху набагато сильніше руйнують кристалічну ґратку гранату, ніж йони бору: кожний йон оксигену, пролітаючи крізь елементарну чарунку поблизу поверхні, збільшує параметр ґратки на 2%, тобто в 20 разів більше, ніж йон бору. Пояснюється це

тим, що ефективність передачі енергії найбільша при близькості мас налітаючого йона та атомів мішені.

Профіль відношення деформації до густини потоку імплантованих йонів добре корелює з профілем густини енерговиділення, який також має монотонно спадаючий характер.

Аморфізований шар товщиною 130 нм утворюється при дозі $5 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$. При цьому максимальна деформація різко падає з 1,5% до 0,75%. Із збільшенням дози до $1 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ максимальна деформація знову зростає.

2.4. Імплантація йонами арсену.

Плівки ЗІГ товщиною 10,2 мкм були імплантовані йонами арсену з енергією 60 кеВ в інтервалі доз $8 \cdot 10^{12}$ – $1,5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$. Х-проміневі структурні дослідження показали, що вже при мінімальній дозі має місце помітна деформація ґратки внаслідок дефектоутворення: енергії імплантованих йонів арсену достатньо для утворення аморфних зон безпосередньо внаслідок ударів окремих йонів [5]. Профілі деформації для всіх досліджених доз виявилися монотонними, а загальна товщина порушеного шару міняється від 60 нм до 130 нм (рис. 3).

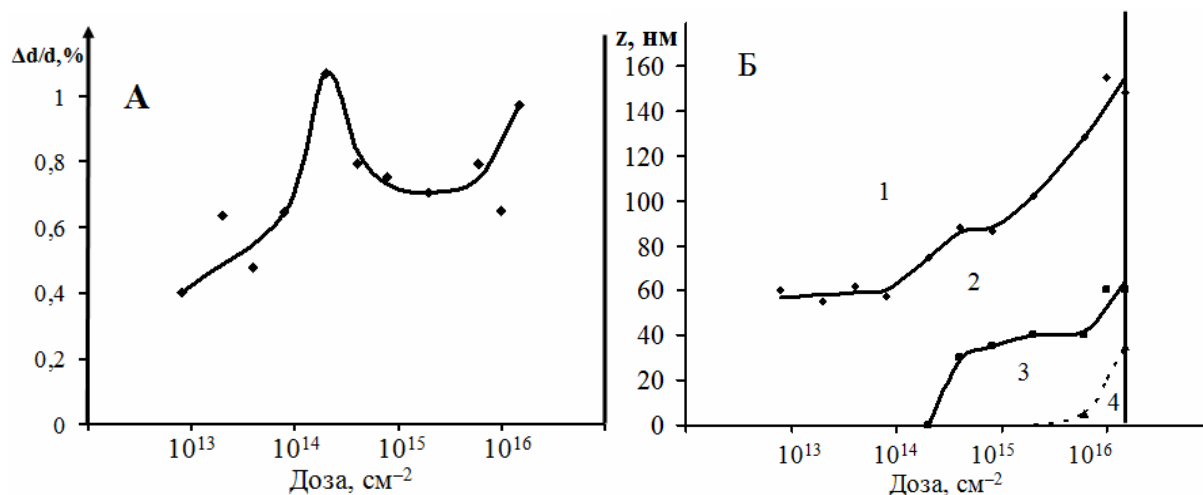


Рис. 3. Дозова залежність максимальної деформації плівок ЗП, імплантованих йонами арсену (А) та динамічна модель порушеного шару (Б): непорушений (1), кристалічний порушений (2), аморфізований (3), розпилений (4) шари.

Густина енерговиділення поблизу поверхні зменшується набагато сильніше, ніж для плівок, імплантованих легшими йонами. Профілі відношення деформації до густини потоку імплантованих йонів для низьких доз у приповерхневому шарі товщиною $\sim 15 \text{ nm}$ мають вигляд, схожий за виглядом профілю густини енерговиділення.

Під час збільшення дози імплантованих йонів арсену деформація на поверхні плівки поступово досягає 1,1%. Товщина порушеного шару починає зростати тільки при перевищенні дози $8 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ завдяки утворенню перехідного шару через невідповідність періодів ґратки імплантованого шару і непорушеної частини плівки.

При досягненні дози $4 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ відбувається лавинна аморфізація практично всього імплантованого шару товщиною $\sim 30 \text{ nm}$, що супроводжується різким падінням деформації у перехідному шарі до величини 0,8% внаслідок зняття механічних напруг. При цьому аморфні зони в приповерхневому шарі зливаються в суцільну зону.

Під час подальшого зростання дози швидкість поширення аморфної фази зменшується, а вигляд профілю деформації суттєво не міняється. І тільки після дози $2 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ знову спостерігається зростання деформації і товщини порушеного шару. Це викликано частковим розпиленням поверхні плівки, внаслідок чого профіль імплантації зміщується вглиб і, відповідно, сильніше деформуються шари, що залягають глибше від поверхні. Під час зростання дози до $1,5 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ максимальна деформація збільшується майже до критичної величини, а товщина аморфізованого шару залишається практично незмінною.

На основі результатів розрахунків запропонована динамічна модель плівки ЗП, імплантованої йонами арсену з енергією 60 кеВ.

2.5. Відпал.

Існує багато невияснених питань і суперечливих думок про результати імплантації та відпалу.

Наприклад, одні автори вважають, що під час відпалу не змінюється глибина профілю деформації йонно-імплантованого шару, а тільки зменшується його максимальне значення, інші – що дифузія дефектів і вкорінення йонів, стимульована відпалом, повинна призводити до збільшення його товщини за рахунок неімплантованого шару.

Тому, було проведено експериментальні дослідження і виконані теоретичні розрахунки кристалічної структури імплантованих йонами B^+ , N^+ , O^+ , P^+ , As^+ приповерхневих шарів плівок ЗП після відпалу в потоці кисню за 1223 К протягом 5 год.

У результаті ізотермічного відпалу відбувається відновлення кристалічної і магнітної структури імплантованих бором приповерхневих шарів плівок ЗП [6], проходить повна рекристалізація аморфного шару, яка здійснюється у вигляді твердотільної епітаксії від кристалічної частини плівки до поверхні, а у випадку існування внутрішнього аморфного шару процес йде одночасно як з боку непорушеної частини плівки, так і від внутрішнього кристалічного шару.

Х-проміневі структурні дослідження після ізотермічного відпалу не виявили відхилення параметру ґратки від ідеальної ґратки також і в плівках ЗП, імплантованих йонами нітрогену. Тим не менше, результати дослідження спектрів РЗР показали, що профіль концентрації імплантованих йонів змістився у бік поверхні тільки на 40 нм і лише незначно розширився, що свідчить про малий коефіцієнт дифузії атомів нітрогену в ЗП. Як показано в роботах, виконаних у нашій лабораторії на основі аналізу виходу γ -квантів з реакції $^{15}\text{N}(p, \alpha\gamma)^{12}\text{C}$, у результаті відпалу вкорінений нітроген переходить з вузлів у міжвузля. Дифузію імплантованих йонів нітрогену до поверхні можна пояснити тим, що відновлення структури порушеного шару відбувається шляхом твердотільної епітаксії від межі непорушеного шару до

поверхні, що зумовлює аналогічний рух радіаційних дефектів, захоплюючих атоми нітрогену до поверхні.

Після відпалу імплантованої йонами кисню дозою $4 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$ плівки ЗІГ практично по всій глибині порушеного шару залишається остаточна деформація $\sim 0,2\%$. Оскільки при цьому радіаційні дефекти, як показують спектри РЗР, майже повністю відпалюються, то деформація залишається за рахунок надстехіометричних атомів кисню, які, після заповнення вакансій, залишаються у міжвузлях. Це припущення підтверджується також зміною параметрів КЕМС феруму. Після відпалу величина квадрупольного розщеплення суттєво зростає, змінюючи при цьому знак, що можна пояснити деформацією октаедричних вузлів, викликаною розміщенням надстехіометричних атомів кисню.

У результаті відпалу плівок ЗІГ, імплантованих малими дозами йонів арсену до $2 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$ включно, параметер ґратки повністю відновлюється, оскільки зародком рекристалізації виступає практично весь порушений шар. Кристалічна структура імплантованих вищими дозами плівок відновлюється тільки частково. Механізм відновлення структури в умовах, коли окремі аморфні зони злиті в суцільний приповерхневий аморфізований шар, це є реєпітаксія твердої фази, яка починається від кристалічної частини порушеного шару і просувається до поверхні. При дозі імплантації $6 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ відсувається рекристалізація всього аморфізованого шару товщиною $\sim 35 \text{ нм}$, тоді як при дозі $1,5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ – приповерхневий шар товщиною $\sim 15 \text{ нм}$ залишається аморфним.

Висновки

1. При енергіях порядку 80 кеВ такі йони як He^+ і V^+ під час імплантації у гранатову структуру викликають утворення немоногоного профілю деформації з максимумом на певній глибині, тоді як імплантація йонами O^+ , Ne^+ , As^+ приводить до утворення монотонного профілю деформації. Встановлена залежність вигляду профілів деформації з виглядом відповідного профілю густини енергетичних втрат $\sigma(z)$. Щоби передбачити форму профілю деформації в результаті йонної

імплантації, у більшості випадків достатньо обчислити залежність $\sigma = f(z)$.

2. Аморфна фаза в імплантованих йонами бору гранатових плівках зароджується як на поверхні, так і в глибині, тоді як під час імплантації важкими йонами аморфізація починається з поверхні.

3. Процес модифікації імплантованого йонами бору приповерхневого шару гранатових плівок проходить із зростанням дози кілька послідовних етапів: 1) деформація шару із утворенням немоногоного профілю деформації; 2) зародження біля поверхні тонкого аморфізованого шару; 3) виникнення аморфізованого шару у глибині з утворенням багатошарової структури (зовнішній аморфізований шар – кристалічний порушений шар – внутрішній аморфізований шар – кристалічний порушений шар – непорушена частина плівки); 4) злиття аморфних шарів у суцільний шар.

4. Імплантація йонами нітрогену викликає деформацію і, навіть, аморфізацію приповерхневого шару при відносно низьких дозах, що зумовлено близькістю мас імплантованих йонів та йонів кисню в матриці, а також великою хемічною активністю йонів нітрогену.

5. Під час зростання дози імплантації плівки ЗІГ йонами з $Z \geq 7$ можна виділити кілька етапів: 1) поступове зростання максимальної деформації; 2) лавинна аморфізація приповерхневого шару з досягненням критичної деформації і зняття в результаті цього механічних напруг у перехідному шарі; 3) повільне поширення аморфної фази вглиб кристалу і нове зростання максимальної деформації; 4) різке зростання швидкості поширення аморфної фази і зняття в результаті цього механічних напруг у перехідному шарі, що супроводжується частинним розпиленням поверхні у випадку імплантації йонами арсену.

6. У процесі імплантації гранатових плівок за підвищених температур можна досягти набагато більших деформацій, ніж за кімнатних температур, без утворення аморфної фази.

7. Імплантовані йонами B^+ , N^+ гранатові плівки після відпалу повністю відновлюють свій параметер ґратки, тоді як в імплантованих йонами O^+ і As^+ плівках після відпалу спостерігається залишкова деформація.

Умовні позначення та скорочення

МСХ – магнітностатичні хвилі;

ХП – Х-промені;

ЗІГ – залізо-ітрієвий гранат;

ГГГ – гадоліній-галієвий гранат;

КДВ – криві дифракційного відбивання;

РЗР – резерфордівське зворотнє розсіювання;

КЕМС – конверсійна електронна месбауерська спектроскопія;

ФІП – ферит-гранатові плівки.

Література

1. **Родриг Г.П.** Этапы развития ферритовой аппаратуры диапазона СВЧ // ТИИЭР. – 1988. – Т. 76, № 2. – С. 29-50.
2. **Кравець В.І.** Визначення профілю деформації в імплантованих іонами Ne монокристалах гадоліній-галієвого гранату // Вісник Прикарпатського університету. Мат.-природн. серія. – 1996. – В. 2. – С. 102-108.
3. **Остафійчук Б.К., Кравець В.І., Олиховский С.И., Василишин Б.В.** Определение профиля деформации в ионно-имплантированных монокристаллах со структурой граната // Металлофизика. – 1991. – Т. 13, № 2. – С. 81-87.
4. **Остафійчук Б.К., Ткачук В.М., Ткачук О.М., Пилипів В.М., Кравець В.І., Григорук О.О.** Механізм формування магнітної макроструктури $Y_3Fe_5O_{12}$ при імплантації легкими та важкими йонами // Фізика і хімія твердого тіла. – 2006. – Т. 7, № 4. – С. 629-633.
5. **Остафійчук Б.К., Яремій І.П., Кравець В.І., Пилипів В.М., Клюка С.Я., Яремій С.І.** Кристалічна структура епітаксійних плівок залізо-ітрієвого гранату, імплантованих іонами миш'яку // Металлофизика и новейшие технологии. – 2007. – Т. 29, № 9. – С. 1197-2009.
6. **Остафійчук Б.К., Федорив В.Д., Коцюбинский В.О., Яремий И.П., Кравець В.И.** Динамика отжига радиационных дефектов в приповерхностном слое железо-иттриевого граната. – Сборник докладов 14-го Международного симпозиума “Тонкие пленки в оптике и электронике”. – 22-27 апреля 2002 – Харьков: ННЦ ХФТИ, ИПЦ «Контраст», 2002. – С. 182-185.

Кравець Володимир Іванович – кандидат фізико-математичних наук, доцент катедри матеріалознавства та новітніх технологій.

Рецензенти:

Мідак Л.Я. – кандидат хімічних наук, доцент катедри неорганічної та фізичної хемії Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника.

Галій П.В. – доктор фізико-математичних наук, професор катедри фізики напівпровідників Львівського національного університету імені Івана Франка.

У.О. Томин

Врахування анізотропних ефектів в орієнтації радіаційних дефектів під час розрахунку статичного чинника Дебая-Валлера

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

Враховано анізотропію в орієнтації радіаційно зумовлених дислокаційних петель під час розрахунку статичного чинника Дебая-Валлера. Обчислено коефіцієнт $\eta(\vec{H}^0, \vec{b}^0)$, що залежить від взаємної просторової орієнтації вектора Бюргерса петлі $\vec{b}$ та вектора дифракції $\vec{H}$, для набору петель при різних відбиваннях. Змодельовано теоретичні криві дифракційного відбивання з врахуванням анізотропії.

Ключові слова: анізотропія, статичний чинник Дебая-Валлера, дислокаційна петля, вектор Бюргерса.

U.O. Tomyn

Taking into Account the Anisotropic Effects in the Radiation Defects Orientation in the Calculation of the Static Debye-Waller Factor

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

Anisotropy in orientation of the radiation-caused dislocation loops was considered in the static Debye-Waller factor calculation. The coefficient $\eta(\vec{H}^0, \vec{b}^0)$ depending on the relative spatial orientation of the Burgers vector of the loop $\vec{b}$ and on the diffraction vector $\vec{H}$ for a set of loops at different reflections was calculated. Theoretical rocking curves were modeled taking into account mentioned above anisotropy.

Key words: anisotropy, the static Debye-Waller factor, dislocation loop, Burgers vector.

Стаття поступила до редакції 24.10.2012; прийнята до друку 09.11.2012.

Вступ

Потреби сучасної техніки передачі та опрацювання інформації оптичними методами привели до розробки і створення швидкодіючих волоконно-оптичних та інтегрально-оптичних приладів різного призначення.

Ключовими елементами таких приладів є оптичні хвильоводи, характерною особливістю яких є наявність ділянки з високим показником заломлення, обмеженої ділянками з нижчим показником заломлення, при цьому профіль зміни показника заломлення може бути різним.

Одним із методів створення хвильоводів є йонна імплантація, яка, в порівнянні з іншими методами (йонний обмін, епітаксійний ріст, дифу-

зія) має низку переваг [1]. Рухаючись у твердому тілі, вкорінені йони втрачають свою енергію внаслідок взаємодії з електронами (як зв'язаними, так і вільними) та ядрами мішені. У результаті вздовж траєкторії вкорінених йонів утворюються вакансії та міжвузельні атоми, які у подальшому можуть об'єднуватися, утворюючи кластери та дислокаційні петлі.

Профіль показника заломлення імплантованих матеріалів визначається розподілом радіаційних дефектів та імплантованих домішкових йонів, що зумовлюють зміщення довоколишніх атомів ґратки [2, 3]. Це приводить до зменшення фізичної густини, а це, в свою чергу, – до зниження показника заломлення [4]. Сумарне поле зміщень у певній точці є результатом накладання полів зміщень вказаних вище дефектів. Оскільки поле

зміщень дефекту залежить від його форми та розміру, то ці ж характеристики будуть впливати на значення показника заломлення. Також вплив на показник заломлення матимуть концентрація дефектів, а у випадку дислокаційних петель та циліндричних чи дискових кластерів, ще й їх просторова орієнтація. Але існуючі на сьогодні методики базуються на припущенні, що дефекти утворюються у всіх кристалографічних площинах з однаковою ймовірністю. Тож актуальним питанням є вироблення нових та удосконалення уже існуючих методик визначення параметрів дефектів, зумовлених йонною імплантацією, а також профілю їх розподілу, що визначатиме оптичні властивості імплантованих систем.

Метою дослідження було врахування анізотропії в орієнтації радіаційно зумовлених дислокаційних петель у теорії розсіяння Х-променів.

Для досягнення цієї мети вирішувалися наступні **завдання**:

- обчислення коефіцієнта $\eta(\vec{H}^0, \vec{b}^0)$, що входить у формулу статичного чинника Дебая-Валлера та залежить від просторової орієнтації петлі в кристалі, для набору векторів Бюргерса петель $\vec{b}$ при різних відбиваннях;
- моделювання теоретичних кривих дифракційного відбивання (КДВ) з врахуванням анізотропних ефектів під час обчислення статичного чинника Дебая-Валлера та порівняння їх з аналогічними кривими, побудованими без урахування вказаних ефектів.

I. Теоретична частина

Наявність різних типів дефектів у кристалі приводить до послаблення інтенсивності кривих дифракційного відбивання. В теорії розсіяння Х-променів реальними кристалами з випадковими полями зміщень статичні властивості полів зміщень описують усередненим за ансамблем, що еквівалентно усередненню за об'ємом кристала, статичним чинником Дебая-Валлера L [5, 6]:

$$E = \exp(-L) = \left\langle \exp(i\vec{H}\vec{U}_{ts}) \right\rangle, \quad (1)$$

де $H = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \theta = \frac{2\pi}{d_{HKL}}$ – модуль вектора дифракції;

λ – довжина хвилі випромінювання;

d_{HKL} – відстань між площинами (HKL);

$\vec{U}_{ts}$ – зміщення, що створене в s-тому вузлі дефектом у позиції t.

Якщо дефекти хаотично розташовані по кристалу, то E визначається за формулою:

$$E = \exp(-L) = \left\langle \exp \left(i \sum_t \vec{H} \vec{U}_{ts} \right) \right\rangle = \exp \left(-ic \sum_t \vec{H} \vec{U}_{ts} \right) \prod_t \left[c \exp(i\vec{H} \vec{U}_{ts}) + (1-c) \right], \quad (2)$$

де c – середня концентрація дефектів.

Прологарифмувавши (2), отримаємо вираз для L :

$$L = ic \sum_t \vec{H} \vec{U}_{ts} - \sum_t \ln \left[1 - c \left(1 - c \cos \vec{H} \vec{U}_{ts} \right) + ic \sin \vec{H} \vec{U}_{ts} \right]. \quad (3)$$

При малих концентраціях дефектів ($c \ll 1$) вираз (3) значно спрощується:

$$L = c \sum_t \left(1 - \cos \vec{H} \vec{U}_{ts} \right). \quad (4)$$

Якщо зміщення $\vec{U}_{ts}$ швидко спадають з відстанню, то L можна виразити так:

$$L = c \sum_t \left(1 - \cos \vec{H} \vec{U}_{ts} \right) \approx \frac{c}{V_c} \int \left[1 - \cos \vec{H} \vec{U} \right] d\vec{r}. \quad (5)$$

У випадку дислокаційних петель маємо [7]:

$$L = \frac{cR_0^3}{V_c} (Hb)^{3/2} \eta(\vec{H}^0, \vec{b}^0), \quad (6)$$

де R_0 – усереднений радіус петлі;

V_c – об'єм елементарної чарунки кристалу;

$\vec{b}^0 = \frac{\vec{b}}{b}$ – одиничний вектор у напрямку вектора Бюргерса петлі $\vec{b}$;

$\vec{H}^0 = \frac{\vec{H}}{H}$ – одиничний вектор у напрямку вектора дифракції $\vec{H}$;

$\eta(\vec{H}^0, \vec{b}^0) = \frac{\sqrt{\pi}}{6} \int d\Omega \left| \vec{H}^0 \vec{\tau}(\Omega, \vec{b}^0) \right|^{3/2}$.

$$\eta(\vec{H}^0, \vec{b}^0) = \frac{\sqrt{\pi}}{6} \int d\Omega \left| \vec{H}^0 \vec{\tau}(\Omega, \vec{b}^0) \right|^{3/2}. \quad (7)$$

Поле зміщень атомів $\vec{\tau}(\Omega, \vec{b}^0)$ здебільшого неможливо задати точно, тому в роботах [7, 8] його було замінено асимптотичним виразом, що справедливий при $Hb \gg 1$, але досить добре описує поле і за середніми значеннями Hb :

$$\vec{\tau}(\Omega, \vec{b}^0) = \frac{1}{4} \left(\frac{1-2\nu}{1-\nu} \left[2\vec{b}^0 (\vec{b}^0 \vec{r}^0) - \vec{r}^0 \right] + \frac{3}{1-\nu} \vec{r}^0 (\vec{b}^0 \vec{r}^0)^2 \right), \quad (8)$$

де $\vec{r}^0 = \frac{\vec{r}}{r}$;

$\vec{r}$ – радіус-вектор точки, в якій обчислюється зміщення.

Якщо припустити, що дислокаційні петлі зустрічаються у всіх площинах виду $\{111\}$ $\{110\}$, та $\{111\}$, то можна усереднити (7) за всіма фізично еквівалентними в кубічній сингонії векторах Бюргерса $\vec{b}_i$ ($i=1, \dots, z$):

$$\bar{\eta}(\vec{H}^0, \vec{b}^0) = \frac{1}{z} \sum_{i=1}^z \eta(\vec{H}^0, \vec{b}_i^0). \quad (9)$$

Враховуючи, що $v=1/3$, Дедерікс отримав наступні значення для $\eta(\vec{H}^0, \vec{b}^0)$: $\vec{H}^0 = \langle 100 \rangle$; $\langle 110 \rangle$; $\langle 111 \rangle$;

для $\vec{b}^0 = \langle 100 \rangle$: $\bar{\eta} = 0,460; 0,495; 0,515$;

$\vec{b}^0 = \langle 110 \rangle$: $\bar{\eta} = 0,495; 0,495; 0,485$;

$\vec{b}^0 = \langle 111 \rangle$: $\bar{\eta} = 0,515; 0,485; 0,495$.

Як бачимо, в такому випадку можна вважати, що $\bar{\eta} \approx 0,5$. Також значення, близькі до 0,5, були отримані в [6]. Тоді формула чинника Дебая-Валлера для дислокаційних петель набуде вигляду:

$$L = \frac{cR_0^3}{V_c} \frac{1}{2} (Hb)^{3/2}. \quad (10)$$

II. Розрахунок статичного фактора Дебая-Валлера з врахуванням анізотропних ефектів

Як показують експериментальні дані, дислокаційні петлі, що формуються в приповерхневих шарах монокристалів після їх імплантації, зустрічаються в різних площинах з різною ймовірністю. Тож у кожному конкретному випадку необхідно брати своє значення $\eta(\vec{H}^0, \vec{b}^0)$, обчислене з урахуванням взаємного розміщення вектора дифракції $\vec{H}$ та вектора Бюргерса петлі $\vec{b}$ (рис. 1).

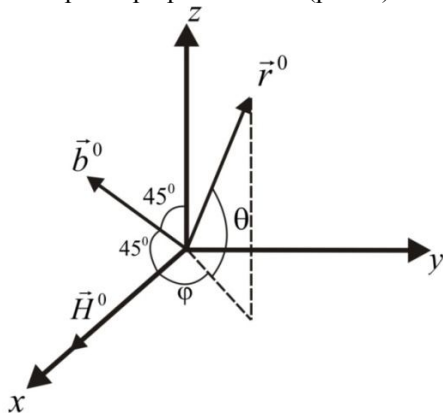


Рис. 1. Схематичне зображення взаємного розміщення вектора дифракції $\vec{H}$ [відбивання (100)], вектора Бюргерса $\vec{b} = [101]$ та одиничного радіуса-вектора $\vec{r}^0$.

Підставивши вираз для $\vec{r}(\Omega, \vec{b}^0)$ у формулу (7) та врахувавши, що $d\Omega = \cos\theta d\theta d\phi$, отримаємо:

$$\eta(\vec{H}^0, \vec{b}^0) = \frac{\sqrt{\pi}}{6} \int_0^{2\pi} \int_{-\frac{\pi}{2}}^{\frac{\pi}{2}} \left| \frac{1}{4} \left(\frac{1-2v}{1-v} \times \right. \right. \\ \left. \left. \times \left[2(\vec{H}^0 \vec{b}^0)(\vec{b}^0 \vec{r}^0) - (\vec{H}^0 \vec{r}^0) \right] + \right. \right. \\ \left. \left. + \frac{3}{1-v} (\vec{H}^0 \vec{r}^0)(\vec{b}^0 \vec{r}^0)^2 \right) \right|^{3/2} \cos\theta d\theta d\phi. \quad (11)$$

Врахувавши, що $v=1/3$, з допомогою математичного пакету Maple було отримано значення $\eta(\vec{H}^0, \vec{b}^0)$ для відбивань (100), (110) та (111) і дислокаційних петель з векторами Бюргерса виду $\langle 100 \rangle$, $\langle 110 \rangle$ та $\langle 111 \rangle$ (табл. 1-3).

Як бачимо, середні значення коефіцієнта $\eta(\vec{H}^0, \vec{b}^0)$ (табл. 1-3) добре узгоджуються зі значеннями, отриманими в [6, 7].

Коли ж у кристалі присутні дислокаційні петлі з певним набором векторів Бюргерса, сумарний чинник Дебая-Валлера визначатиметься сумою, кожному доданку якої відповідатимуть певні значення коефіцієнта $\eta(\vec{H}^0, \vec{b}^0)$, концентрації, розміру та модуля вектора Бюргерса петлі:

$$L = \sum_i L_i = \sum_i \frac{c_i R_{0i}^3}{V_c} \eta_i(\vec{H}^0 \vec{b}_i^0) (Hb_i)^{3/2}. \quad (12)$$

III. Моделювання теоретичних КДВ засобами узагальненої динамічної теорії з врахуванням ефектів анізотропії

Для оцінки впливу анізотропії в орієнтації радіаційно зумовлених дислокаційних петель на вигляд КДВ було розраховано відповідні теоретичні криві для відбивань (444), (888) та (880) від монокристалів галій-гадолінового гранату (ПГ), імплантованих йонами He^+ . При цьому було розглянуто три випадки: а) наявність дислокаційних петель у всіх площинах виду $\{111\}$; б) наявність дислокаційних петель тільки в площинах (111); в) наявність дислокаційних петель тільки в площинах $(\bar{1}11)$. Зважаючи на те, що розподіл згенерованих під час йонної імплантації радіаційних дефектів є сильно неоднорідним, під час моделювання концентрація та радіус дефектів у приповерхневому порушеному шарі задавалися пропорційними профілю відносної деформації. Виходячи з такого задання, найбільш чутливою до дефектів є ділянка останньої осциляції додаткової осциляційної структури, тобто ділянка, яка відповідає максимальній деформації. При низьких дозах профіль відносної деформації пропорційний профілю дефектів, який, згідно динамічної моделі йонно-імплантованого шару [9], є сумою двох складових: дефектів, які формуються за рахунок ядерних втрат, та дефектів, які формуються за рахунок електронних енергетичних втрат. Як показали розрахунки, профіль дефектів, а отже і профіль відносної деформації, має складну залежність з глибиною. Тому, для одержання простої аналітичної формули без втрати точності, математичний вираз записувався у вигляді суми асиметричної та спадної гавсіан [10]. Вектор Бюргерса дислокаційної петлі, як і в [11], вважався рівним: $b = a\sqrt{3}/2$.

Таблиця 1

Значення $\eta(\vec{H}^0, \vec{b}^0)$ для дислокаційних петель з векторами Бюргерса виду $\langle 100 \rangle$ та відбивань (100), (110), (111)

$\vec{H} \backslash \vec{b}$	[100]	$[\bar{1}00]$	[010]	$[0\bar{1}0]$	[001]	$[00\bar{1}]$	Середнє значення
[100]	1,083	1,083	0,182	0,182	0,181	0,181	0,482
[110]	0,666	0,666	0,657	0,657	0,175	0,175	0,499
[111]	0,516	0,516	0,506	0,506	0,501	0,501	0,508

Таблиця 2

Значення $\eta(\vec{H}^0, \vec{b}^0)$ для дислокаційних петель з векторами Бюргерса виду $\langle 110 \rangle$ та відбивань (100), (110), (111)

$\vec{H} \backslash \vec{b}$	[110]	$[\bar{1}10]$	$[1\bar{1}0]$	$[\bar{1}\bar{1}0]$	[101]	$[\bar{1}01]$	$[10\bar{1}]$	$[\bar{1}0\bar{1}]$	[011]	$[0\bar{1}1]$	$[01\bar{1}]$	$[0\bar{1}\bar{1}]$	Сер. знач.
[100]	0,654	0,688	0,688	0,654	0,657	0,657	0,657	0,657	0,183	0,183	0,183	0,183	0,504
[110]	1,046	0,198	0,198	1,046	0,439	0,439	0,439	0,439	0,431	0,431	0,431	0,431	0,497
[111]	0,775	0,173	0,173	0,775	0,729	0,143	0,143	0,729	0,722	0,158	0,158	0,722	0,450

Таблиця 3

Значення $\eta(\vec{H}^0, \vec{b}^0)$ для дислокаційних петель з векторами Бюргерса виду $\langle 111 \rangle$ та відбивань (100), (110), (111)

$\vec{H} \backslash \vec{b}$	[111]	$[\bar{1}11]$	$[1\bar{1}1]$	$[\bar{1}\bar{1}1]$	$[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$	$[11\bar{1}]$	$[1\bar{1}\bar{1}]$	$[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$	Сер. знач.
[100]	0,511	0,532	0,532	0,511	0,511	0,532	0,532	0,511	0,521
[110]	0,768	0,188	0,188	0,768	0,768	0,188	0,188	0,768	0,478
[111]	1,028	0,237	0,284	0,292	0,292	0,284	0,237	1,028	0,460

Змодельовані теоретичні КДВ представлені на рис. 2-4.

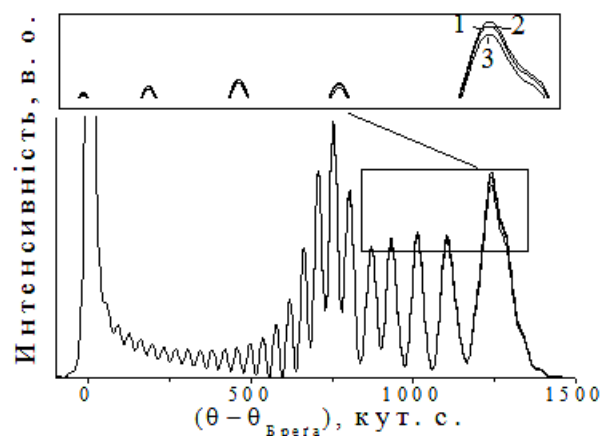


Рис. 2. Когерентні складові теоретичних КДВ (444) в припущенні наявності в кристалі радіаційно зумовлених дислокаційних петель: 1 – у площинах $(\bar{1}11)$; 2 – в усіх площинах виду $\{111\}$; 3 – у площинах (111).

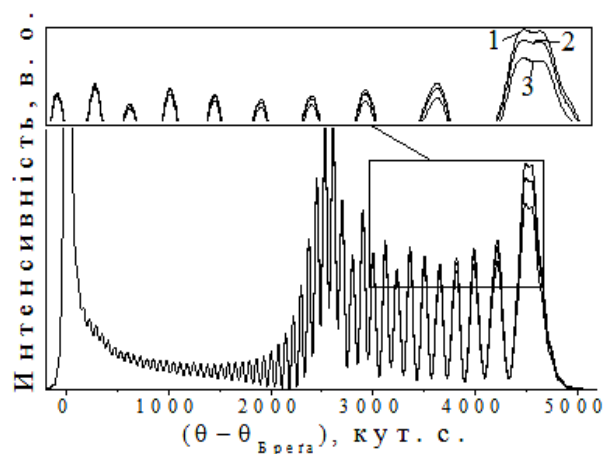


Рис. 3. Когерентні складові теоретичних КДВ (888) у припущенні наявності в кристалі радіаційно зумовлених дислокаційних петель: 1 – у площинах $(\bar{1}11)$; 2 – в усіх площинах виду $\{111\}$; 3 – у площинах (111).

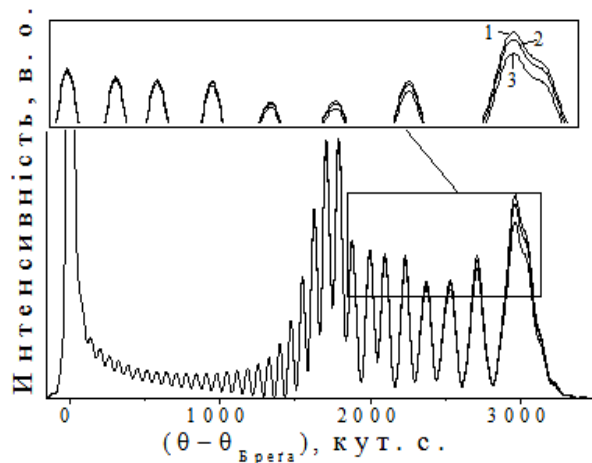


Рис. 4. Когерентні складові теоретичних КДВ (880) у припущенні наявності в кристалі радіаційно зумовлених дислокаційних петель: 1 – у площинах $(\bar{1}11)$; 2 – в усіх площинах виду $\{111\}$; 3 – у площинах (111) .

Отже, як і очікувалося, значення статичного чинника Дебая-Валлера найбільше впливає на інтенсивність останніх осциляцій КДВ. При цьому різниця їх інтенсивностей для різних значень чинника Дебая-Валлера суттєво переважає експериментальну похибку і чітко фіксується засобами високороздільної Х-променевої дифрактометрії. Виходячи з того, що для відбивання (444) величина статичного чинника Дебая-Валлера $E = \exp(-L)$ близька до одиниці, то різниця у відповідних КДВ

– незначна. Однак, для відбивань (888) та (880) ця різниця є суттєво більшою і тому анізотропні ефекти в йонно-імплантованих шарах необхідно враховувати для більш коректного розрахунку як профілів відносної деформації, так і параметрів радіаційних дефектів.

Висновки

1. Властивості матеріалів, модифікованих шляхом йонної імплантації, визначаються характеристиками зумовлених імплантацією дефектів. У випадку дислокаційних петель та циліндричних чи дискових кластерів, крім концентрації та радіуса, вагоме значення має ще й їх просторова орієнтація. У даній роботі вказана орієнтація була врахована під час обчислення статичного чинника Дебая-Валлера для набору векторів Бюргерса петель при різних відбиваннях.

2. Необхідність врахування анізотропних ефектів у йонно-імплантованих підшарах підтверджується теоретичними КДВ для відбивань (444), (888) та (880), змодельованими для випадків наявності в кристалі петель, орієнтованих у певних площинах. Інтенсивність останніх осциляцій додаткової осциляційної структури таких КДВ значно відрізняється від інтенсивності відповідних осциляцій КДВ, змодельованих у припущенні, що радіаційно зумовлені дислокаційні петлі зустрічаються у всіх площинах відповідної родини з однаковою ймовірністю.

Література

1. **Townsend P.D.** Optical effects of ion implantation / P.D. Townsend, P.J. Chandler, L. Zhang. – Cambridge: Cambridge University Press, 1994. – 280 p.
2. **Бахтурова Л.Ф.** Послойное исследование ионно-имплантированного кремния методами эллипсометрии и избирательного смачивания / Л.Ф. Бахтурова, В.В. Баковец, И.П. Долговесова, Б.М. Аюпов // Физика и техника полупроводников. – 1993. – Т. 27. – № 4. – С. 588-593.
3. **Редько В.П.** Заглубленные планарные волноводы в кварцевом стекле, сформированные облучением протонами / В.П. Редько, А.В. Томов, Л.М. Штейнгарт, Г.П. Куканков, А.И. Малько // Журнал технической физики. – 1991. – Т. 61. – № 4. – С. 87-93.
4. **Qiu Feng.** Application of ion implantation to fabricate optical waveguides: Thesis of Dissertation / Feng Qiu; Kochi University of Technology. – Kochi University publishing, 2011. – 96 p.
5. **Сидоренко С.І.** Сучасний рентгеноструктурний аналіз реальних кристалів / С.І. Сидоренко, Р.І. Барабаш. – Київ: Наукова думка, 1997. – 367 с.
6. **Даценко Л.И.** Динамическое рассеяние рентгеновских лучей реальными кристаллами / Л.И. Даценко, В.Б. Молодкин, М.Е. Осинковский. – Київ: Наукова думка, 1988. – 200 с.
7. **Dederics P.H.** Effect of defect clustering on anomalous x-ray transmission / P.H. Dederics // Physical review B. – 1970. – V. 1. – № 4. – P. 1306-1317.
8. **Кривоглаз М.А.** Дифракция рентгеновских лучей и нейтронов в неидеальных кристаллах / М.А. Кривоглаз. – Київ: Наукова думка, 1983. – 407 с.
9. **Структура приповерхностного** слоя феррит-гранатовой пленки, имплантированной ионами бора / Б.К. Остафийчук, В.Д. Федорив, В. И. Кравец [та ін.] // Металлофизика и новейшие технологии. – 1995. – Т. 17, № 2. – С. 67-72.

10. **Механізми дефектоутворення** при імплантації монокристалів ГГГ іонами В⁺ та Нe⁺ / Б.К. Остафійчук, В.Д. Федорів, С.І. Яремій [та ін.] // Металлофизика и новейшие технологии. – 2008. – Т. 30, № 9. – С. 1215-1227.
11. **Динамічна дифрактометрія** структурних дефектів і деформацій в гранатовій плівковій системі Y₃Fe₅O₁₂/Gd₃Ga₅O₁₂ / В.М. Пилипів, С.Й. Оліховський, Т.П. Владімірова [та ін.] // Металлофизика и новейшие технологии. – 2011. – Т. 33, № 9. – С. 1147-1174.

Томин Уляна Олексіївна – аспірант кафедри матеріалознавства та новітніх технологій.

Рецензенти:

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

Галій П.В. – доктор фізико-математичних наук, професор кафедри фізики напівпровідників Львівського національного університету імені Івана Франка.

УДК 544.7,620.3:615

I.B. Мазепа, Н.В. Олянюк, М.А. Мазепа

Методичні підходи до формування стабільних рідких наночастинок із заданими параметрами

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

Робота присвячена проблемі отримання наночастинок заданих параметрів. Розглянуто отримання та перспективи застосування наночастинок, основні проблеми на шляху до їх використання в фармації та методах отримання емульсій. Вивчено, проаналізовано та обґрунтовано отримання ультрадисперсних стійких емульсій на основі нейоногенних поверхневоактивних речовин. Отримано ультрадисперсні емульсії із заданими параметрами наночастинок.

Ключові слова: наночастинки, емульсії, емульгатори, стабілізатори.

I.V. Mazepa, N.V. Olyanyuk, M.A. Mazepa

Methodological Approaches to the Formation of Stable Liquid Nanoparticles with Desired Parameters

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

The work deals with the problem of obtaining nanoparticles set parameters. Consider obtaining and prospects of nanoparticles, the main obstacles to their use in pharmacy, methods for emulsions. Studied, analyzed and proved a stable ultrafine emulsions based on nonionic surface-active substances. Try ultra emulsion with a given nanoparticle.

Key words: nanoparticles, emulsions, emulsifiers, stabilizers.

Стаття поступила до редакції 18.09.2012; прийнята до друку 09.11.2012.

Вступ

1. Наночастинки (НЧ) – це об'єкти, розмір яких хоча б за одним виміром знаходиться в межах від 1 до 100 нм [1, 2].

Під час переходу від макро- до нановеличин значно збільшується поверхнева площа речовини. Завдяки цьому у наночастинок появляються специфічні адсорбційні властивості. Ці властивості використовуються у різних наукових напрямках, пріоритетним серед яких є цільова доставка медикаментозних препаратів до клітини. Перевагами використання наночастинок, як носіїв медикаментозних препаратів, є малий розмір частинок, значна поверхнева площа, здатність проходити крізь мембранний бар'єр клітин [3-5].

Водночас існує низка недоліків використання наночастинок, як носіїв медикаментозних препаратів, основним серед них є токсичний ефект. Мішенями токсичного впливу НЧ можуть бути: практично всі органи і системи біоти. Механізми токсичності НЧ різноманітні, особливо небезпечними є здатність спричиняти оксидативний стрес, запалення та генотоксичність [6, 7]. Проблема на шляху до використання наночастинок є те, що, після десорбції лікарської речовини, вони не розкладаються і накопичуються в різних органах та тканинах [8].

2. Серед характеристик наночастинок особливе значення мають стабільність, форма і величина. Враховуючи цитологічні бар'єри живих організмів до цих параметрів ставляться особливі вимоги, оскільки той чи інший бар'єр здатний

пропускати наночастинки певних розмірів і форм. Емульсії характеризуються за концентраціями наночастинок, їх формою, стійкістю та проникливістю. Для отримання стійких ультрадисперсних емульсій використовуються емульгатори та стабілізатори. У фармації в якості емульгаторів та стабілізаторів використовуються нейногенні поверхнево-активні речовини – твіни і плуроніки. Речовини типу плуронік використовуються для одержання дисперсій медикаментозних препаратів, які можна вводити в систему кровообігу. Такими є емульсії перфторвуглеводнів, що переносять кисень в «штучній крові». Твіни використовуються в емульсіях для зовнішнього застосування. Для орального використання краще користуватися непрямыми емульсіями, а при введенні через шкіру – прямими емульсіями, тому що шкіра мало проникна для води і розчинних в ній сполук. Існують і природні емульгатори та стабілізатори, наприклад, в організмі людини під час травлення відбувається процес емульгування жирів під впливом жовчних кислот, а в якості стабілізатора даного процесу використовується холестерин [9-11].

3. Дослідження колоїдних систем, в тому числі емульсій, розпочалося ще в XIX столітті П. Сельмі та М. Фарадеєм. Основоположником колоїдної хемії вважається Томас Грем, який у 1861 році виділив об'єкт дослідження, обґрунтував його специфіку, розробив методи дослідження та сформулював її основні закони. Одним із самих перших і найвідоміших методів отримання емульсій є диспергування в приладі Гатчека. На противагу Б. Гатчеку, Дж. Самнер використовував метод конденсації емульгованої речовини з пари. Цікава робота була проведена Дж. Бріггсом, який довів, що під час різних способів струшування бензолу і водного розчину натрій олеату емульгування відбувається по-різному, а саме, що переривчасте струшування значно ефективніше, ніж безперервне. Згодом Р. Шеппардом та Д. Айресом було встановлено залежність між швидкістю перемішування та ефективністю емульгування. Метод змішування струменів дисперсійного середовища та диспергованої речовини був розроблений та запатентований Е. Кларком у 1929 р. Емульгування ультразвуковими хвилями було досліджено А. Річардсом та Р. Лумісом. Необхідно зазначити, що самим ефективним методом отримання ультрадисперсної емульсії визнано фізичне диспергування олії в розчинах емульгатора [12].

4. Історичні дані застосування наноемульсій на практиці сягають глибокої давнини (бальзування тіл). Стосовно медичної практики доцільно навести роботи Дж. Елліота, який дав опис емульсії оливкової олії, що містила екстракт чоловічої папороти [12] та Р. Мура, який запатентував препарат на основі санталової олії [12]. Є дані про використання у фармації та медицині емульсій акрифлавіну, етиламінобензоату, емульсій, які

містять колоїдну сірку, медичні свічки, емульсії для бальзамування тощо [12].

Існують проблеми у застосуванні НЧ, зокрема, наноемульсій у медицині і фармації, що торкаються їх структурних параметрів (розміри, монодисперсність, форма), стабільності впродовж зберігання за різних умов самих НЧ та в комплексі з медикаментозним препаратом, ступеня сорбції та десорбції препарату поверхневою площею екстракорпорально та інтракорпорально, проникненням через біологічні бар'єри та токсичних ефектів.

Враховуючи перелічені вище проблеми в даній роботі поставили за мету провести порівняльну аналізу отримання прямих емульсій, структурних параметрів НЧ та їх стабільності з використанням різних типів олій та різних емульгаторів.

I. Експериментальна частина

1. У даній роботі для отримання ультрадисперсних емульсій о/в (колоїдних систем р/р), було використано метод емульгування олії у водних розчинах нейногенних поверхнево-активних речовин.

В якості дисперсної фази використовували низку різних олій: олія соняшникова марки «Маслінка», «Олейна», «Чумак» (Україна); оливкова олія марки «Oliva» (Іспанія); олія льону марки «Перлина Полісся» складу: олія льону – 60%, кукурудзяна олія – 40% (Україна); олія розтопши марки «Перлина Полісся» складу: олія розтопши – 60%, кукурудзяна олія – 40% (Україна); обліпихова олія марки ДКП «Фармацевтична фабрика» (Україна); гарбузова олія марки ДЗ «ГНЦЛС» (Україна); ріпакова олія марки «Аптека природи» (Україна). Концентрації олій у колоїдному розчині складали від 0,25% до 5%.

В якості дисперсійного середовища використовували водні розчини TWIN-80 та натрій олеату з концентрацією емульгаторів 5, 8, 10 %.

2. Емульгування олії проводилося шляхом інтенсивного перемішування магнітною мішалкою MM5 з частотою обертання робочого органу 600 об./хв., протягом 20 хв. Форму та розміри наночастинок досліджували мікроскопічно з використанням мікроскопа Leitz Metalloplan (збільшення до 1600 разів) та відеоокуляра НВ-35. Стабільність наночастинок контролювали мікроскопічно від одного до п'яти місяців, вивчаючи процес їх злиття та розшарування. Для регуляції концентраційного градієнту наночастинок провели дослідження з різними концентраційними співвідношеннями дисперсної фази та дисперсійного середовища. Для визначення типу емульсії користувалися методом забарвлення фази, використовуючи при цьому водорозчинні барвники нейтральний червоний та бромфеноловий синій.

II. Результати та обговорення

1. Під час експерименту було випробувано різні частоти перемішування (300, 350, 400, 450, 500 та 600 об./хв.) емульсії протягом різного часу (10, 15, 20, 25 та 30 хв.). Отримані результати дали можливість констатувати, що при більшій і меншій частоті обертання робочих органів мішалки, ніж 600 об./хв., емульсії були нестійкими з великими розмірами частинок. Також було випробувано різні способи та швидкості подачі олії. У результаті експерименту було встановлено, що, для найкращої монодисперсності та стійкості емульсій, подача олії має проводитися рівномірно краплями протягом всього часу емульгування.

У ході дослідження було отримано пряму концентровану емульсію та ряд ультрадисперсних емульсій з концентраціями дисперсної фази від 0,25% до 5%, за використання розчинів емульгаторів з концентрацією 5, 8, 10%.

Результати цього дослідження дали можливість зробити висновок, що пряма концентрована емульсія (рис. 1) характеризується такими параметрами: полідисперсністю, сферичною формою частинок, добрим розведенням водою, але нестабільністю в часі. Розміри частинок, які виміряні шляхом масштабування, знаходилися в діапазоні від 1 до 10 мкм.

2. Емульсії, що були отримані за використання емульгатора натрій олеату (концентрації від 0,5% до 5%), характеризувалися полідисперсністю і невеликою стійкістю в часі – деформація форми частинок та розшарування емульсії наступала після одного місяця спостереження, а у 2% емульсії соняшникової олії («Маслинка») та натрій олеату було зафіксовано зміну форми частинок уже після двох тижнів спостереження. Розміри частинок знаходилися у діапазоні від 100 до 900 нм (рис. 2).

3. Низку ультрадисперсних емульсій (концентрації від 0,25% до 5%) було отримано за використання емульгатора TWIN-80. Дані емульсії характеризувалися монодисперсністю та стійкістю в часі (термін спостереження 3 місяці). Розміри частинок знаходилися в діапазоні від 1 до 100 нм (рис. 3). Протягом всього часу спостереження емульсія залишалася стійкою, без зміни форми та розмірів частинок.

Найстійкішими та монодисперсними були емульсії, які отримані в 8% розчині TWIN-80, тому за подальшого диспергування олій користувалися виключно 8%-вим розчином TWIN-80. З використанням різних типів олій було отримано наноемульсії з різними ступенями дисперсності. Дані спостереження дали змогу встановити, що ступінь дисперсності емульсій залежав від їх концентрації.

4. Після емульгації всіх типів олій встановлено, що концентрація дисперсної фази 2% – це гранична концентрація олії при якій зберігалася

монодисперсність, розміри та форма частинок в емульсії для всіх досліджених олій (рис. 4 а). При концентрації дисперсної фази 0,25% емульсії також були стабільні, проте вони були не монодисперсними, розміри частинок коливалися в діапазоні від кількох нанометрів до мікрометрів (рис. 4 б). За концентрації олії 5% всі емульсії були стабільні, проте монодисперсність зберігалася тільки для оливкової та лляної олій (рис. 4 в, г).

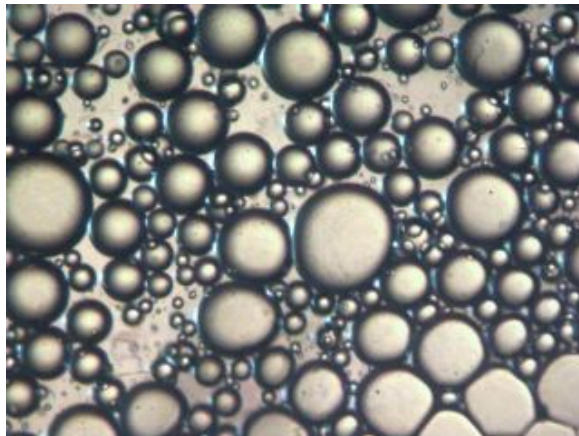
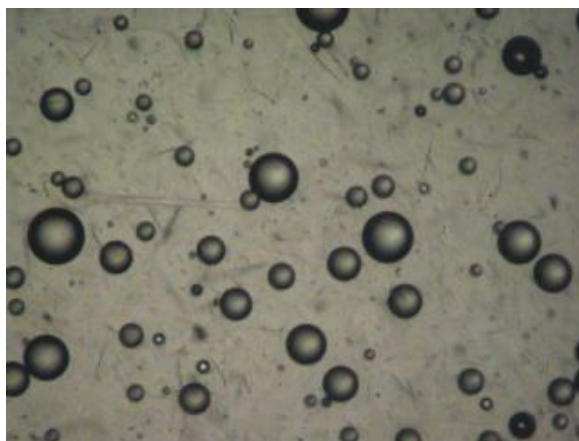
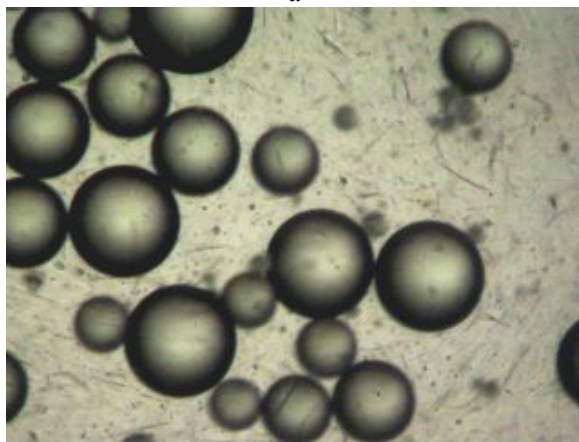


Рис. 1. Пряма концентрована емульсія (концентрація дисперсної фази 50%, емульгатор – натрій олеат) [$\times 320$].



а



б

Рис. 2. Емульсії з концентрацією дисперсної фази 2% (а) та 4% (б), емульгатор – натрій олеат [$\times 800$].

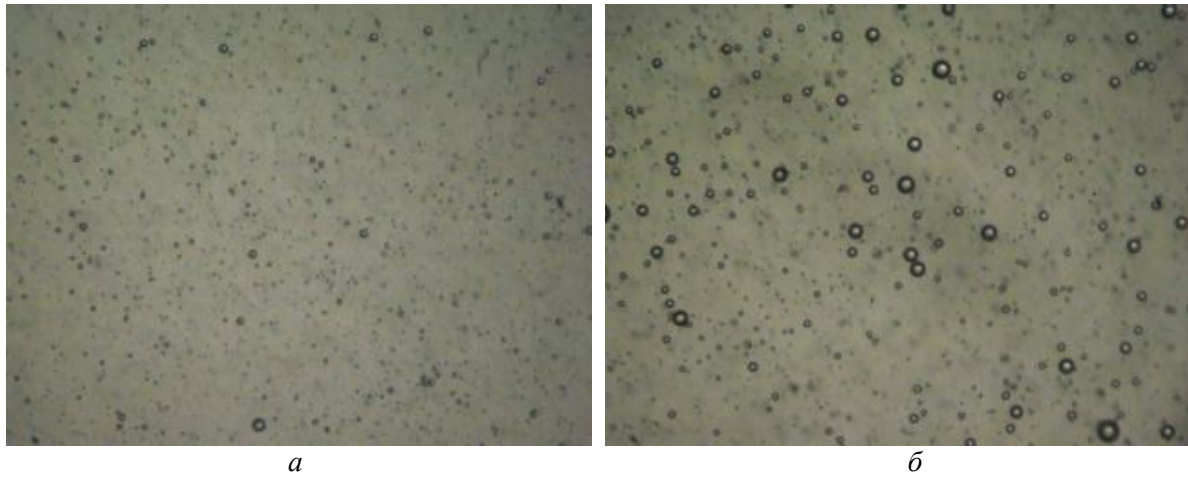


Рис. 3. Емульсії з концентрацією дисперсної фази 0,5% (а) та 5% (б), емульгатор TWIN-80 (олія «Маслинка») [$\times 1600$].

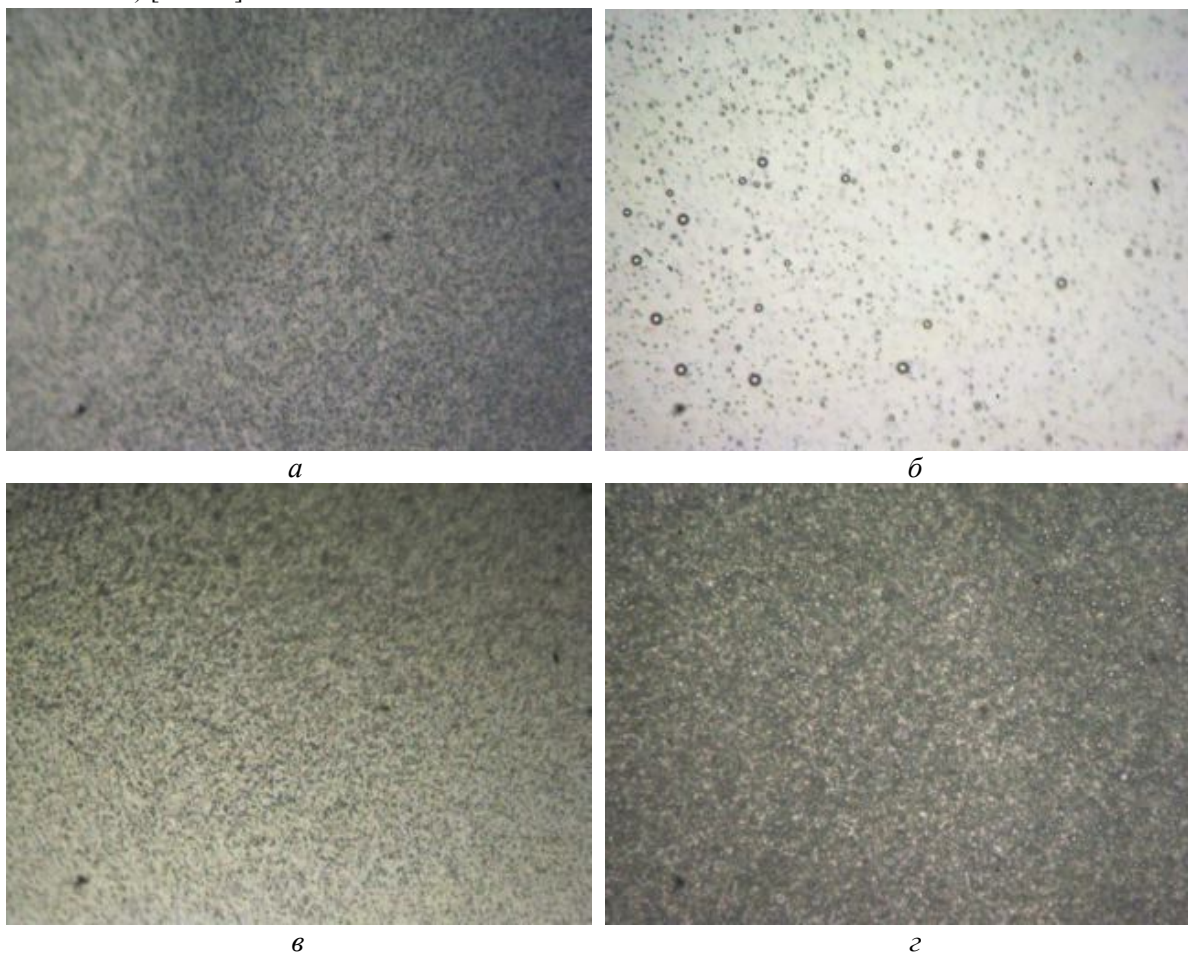


Рис. 4. Емульсії з концентрацією дисперсної фази 2% (а), 0,25% (б) та 5% (в, г) оливковою (в) та лляною (г) оліями [$\times 1600$].

Висновки

1. Для отримання ультрадисперсних емульсій зі стабільними параметрами наночастинок оптимальними умовами є перемішування у магнітній мішалці з частотою обертання 600 об./хв., протягом 20 хв.

2. Оптимальним емульгатором для отримання прямих ультрадисперсних емульсій із

заданими параметрами є 8%-вий водний розчин TWIN-80.

3. Емульсії з концентрацією дисперсної фази 2% є найбільш монодисперсними та найстабільнішими впродовж чотирьох місяців.

4. Найстабільнішими та найбільш монодисперсними є наноемульсії, що отримані з 2% лляної олії та з використанням 8% водного розчину TWIN-80 за частотою обертання робочих органів мішалки 600 об./хв., впродовж 20 хв.

Література

1. **Jain K.K.** Nanomedicine: application of nanobiotechnology in medical practice / K.K. Jain // Med. Princ. Pract. – 2008. – Vol. 17, № 2. – P. 89-101.
2. **Wickline S.A., Lanza G.M.** Nanotechnology for molecular imaging and targeted therapy / S.A. Wickline, G.M. Lanza // Circulation. – 2003. – Vol. 107. – P. 1092-1095.
3. **Михайленко В.М., Михайленко П.М., Єлейко Л.О.** Нанотехнології – перспективи застосування та ризику для здоров'я людини / В.М. Михайленко, П.М. Михайленко, Л.О. Єлейко // Онкологія. – Т. 10, № 4. – 2008. – С. 420-426.
4. **Ульберг З.Р., Грузіна Т.Г., Карпов О.В.** Нанотехнології в медицині: роль колоїдно-хімічних процесів / З.Р. Ульберг, Т.Г. Грузіна, О.В. Карпов // Вісник НАН України. – № 8. – 2008. – С. 28-41.
5. **Cui D., Gao H.** Advance and prospect of bionanomaterials / D. Cui, H. Gao // Biotechnological Program. – 2003. – Vol. 19. – P. 683-692.
6. **Москаленко В.Ф., Чекман І.С., Черних В.П. та ін.** Нанонаука, нанофармакологія, нанофармація: перспективи досліджень, впровадження у медичну практику / В.Ф. Москаленко, І.С. Чекман, В.П. Черних та ін. // Клінічна фармація. – Т. 14, №1. – 2010. – С. 6-11.
7. **Чекман І.С., Говоруха М.О., Дорошенко А.М.** Наногенотоксикологія: вплив наночастинок на клітину / І.С. Чекман, М.О. Говоруха, А.М. Дорошенко // Український медичний часопис. – 2011. – С. 30-35.
8. **Чекман І.С., Савченкова Л.В., Горчакова Н.О. та ін.** Ліпосомальні форми лікарських засобів: від експерименту до клініки / І.С. Чекман, Л.В. Савченкова, Н.О. Горчакова та ін. // Журнал АНМ України. – 2006. – Т. 12, № 4. – С. 653-667.
9. **Головенко М.Я.** Наномедицина: досягнення та перспективи розвитку новітніх технологій у діагностиці та лікуванні (огляд літератури) / М.Я. Головенко // Журнал АНМ України. – 2007. – Т. 13, № 4. – С. 617-635.
10. **Ernest S., Kawasaki A.** Nanotechnology, nanomedicine, and the development of new, effective therapies for cancer / S. Ernest, A. Kawasaki // Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine. – 2005. – Vol. 1. – P. 101-109.
11. **Freitas R.A. Jr.** Pharyocytes: an ideal vehicle for targeted drug delivery / R.A. Jr. Freitas // J. Nanosci. Nanotechnol. – 2006. – Vol. 69-10. – P. 2769-2775.
12. **Клейтон В.** Эмульсии. Их теория и техническое применение / пер. с англ. // Под ред. П.А. Ребиндера. – Москва: Издательство иностранной литературы. – 1950. – 684 с.

Мазепа Іван Віцентрович – доктор медичних наук, професор катедри біохемії та біотехнології.

Олянюк Наталія Володимирівна – аспірант катедри неорганічної та фізичної хемії.

Мазепа Марія Андріївна – доктор медичних наук, професор катедри біохемії та біотехнології.

Рецензент

Татарчук Т.Р. – кандидат хімічних наук, доцент катедри неорганічної та фізичної хемії Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника.

УДК 546:548.3

Н.М. Муць, Л.Г. Аксельруд, Р.Є. Гладисhevський

Надструктура сполуки $(\text{Tb}_{0.70}\text{Zr}_{0.30})(\text{Al}_{0.17}\text{Si}_{0.83})$

*Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Університетська, 1, м. Львів, 79000, Україна*

Х-проміневим дифракційним методом – монокристалу визначено надструктуру тетрарної сполуки $(\text{Tb}_{0.70}\text{Zr}_{0.30})(\text{Al}_{0.17}\text{Si}_{0.83})$ в просторовій групі $\text{Cm}2m$ ($a=0,41552(14)$ нм, $b=1,0420(3)$ нм, $c=2,6750(7)$ нм, $V=1,1574(6)$ нм³).

Ключові слова: система Tb-Zr-Al-Si, X-проміневий метод – монокристалу, кристалічна структура.

N.M. Muts, L.H. Akselrud, R.E. Gladyshevskii

Superstructure of the Compound $(\text{Tb}_{0.70}\text{Zr}_{0.30})(\text{Al}_{0.17}\text{Si}_{0.83})$

*Ivan Franko Lviv National University,
1, Universytetska Str., Lviv, 79000, Ukraine*

The crystal structure of the quaternary compound $(\text{Tb}_{0.70}\text{Zr}_{0.30})(\text{Al}_{0.17}\text{Si}_{0.83})$ was determined using X-ray single-crystal diffraction method. This compound crystallizes with space group $\text{Cm}2m$, $a = 0.41552(14)$ nm, $b = 1.0420(3)$ nm, $c = 2.6750(7)$ nm, $V = 1.1574(6)$ nm³.

Key words: system Tb-Zr-Al-Si, X-ray single-crystal diffraction, crystal structure.

Стаття поступила до редакції 11.09.2012; прийнята до друку 09.11.2012.

Вступ

Під час дослідження чотириккомпонентної системи Tb-Zr-Al-Si відібрано серію монокристалів із зразків, одержаних повільним охолодженням розтопу. Результати уточнення структури на основі X-проміневих дифракційних даних показали приналежність цих монокристалів до структурного типу CrB (символ Пірсона $o\text{S}8$, просторова група $\text{Cm}2m$): $\text{Tb}(\text{Al}_{0.15}\text{Si}_{0.85})$, $a = 0,42715(5)$ нм, $b = 1,05595(15)$ нм, $c = 0,38393(5)$ нм; $(\text{Tb}_{0.70}\text{Zr}_{0.30})\text{x}(\text{Al}_{0.17}\text{Si}_{0.83})$, $a = 0,4163(2)$ нм, $b = 1,0423(5)$ нм, $c = 0,38543(18)$ нм; $(\text{Tb}_{0.03}\text{Zr}_{0.97})(\text{Al}_{0.22}\text{Si}_{0.78})$, $a = 0,37824(6)$ нм, $b = 1,00164(16)$ нм, $c = 0,37795(5)$ нм [1, 2]. Додаткові відбиття на дифрактограмі, що спостережували у випадку сполуки $(\text{Tb}_{0.70}\text{Zr}_{0.30})\text{x}(\text{Al}_{0.17}\text{Si}_{0.83})$, можна пояснити утворенням надструктури.

Метою даної роботи є визначення кристалографічних параметрів надструктури тетрарного алюмосиліциду $(\text{Tb}_{0.70}\text{Zr}_{0.30})(\text{Al}_{0.17}\text{Si}_{0.83})$.

I. Експериментальна частина

Стоп масою 1 г виготовляли стопленням шихти з вихідних компонентів високої чистоти (Tb – 0,999 м.ч., Zr – 0,999 м.ч., Al – 0,99985 м.ч. та Si – 0,99999 м.ч.) в електродуговій печі на мідному водоохолоджуваному поді за допомогою вольфрамового електроду в середовищі аргону. Монокристали були одержані повільним охолодженням розтопу в печі. Мікропробна аналіза одного з монокристалів у формі платівки, що проведена на растровому електронному мікроскопі LEO 438VP з Tracor Northern System для дисперсійної X-проміневої аналізи, вказала на склад $\text{Tb}_{0.249(1)}\text{Zr}_{0.108(4)}\text{Al}_{0.108(5)}\text{Si}_{0.535(9)}$. Повне визначення кристалічної структури монокристала проведено на основі масиву X-проміневих дифракційних даних, отриманих на дифрактометрі Stoe Imaging Plate Diffraction System II. Параметри структури уточнено за допомогою програми SHELX-97 [3].

II. Результати та обговорення

1. Сателітні відбиття вдалося проіндексувати у ромбічній базоцентрованій чарунці з параметрами a , b і $7c$ базової структури типу CgV . Таким чином, додаткові відбиття на дифракційній картині монокристала $(Tb_{0,70}Zr_{0,30})(Al_{0,17}Si_{0,83})$ вказали на модуляцію структури вздовж кристалографічного напрямку $[001]$. Значення вектора модуляції $q = 0,1440(1)c^*$ дозволило провести уточнення структури у тривимірному просторі. Довжина хвилі модуляції $\lambda = 1/q$ дорівнювала приблизно 7. Збільшення параметра c у непарну

кількість разів (у 7 разів) дозволяє зберегти ромбічну симетрію і, навіть, просторову групу базової структури $Cmcm$. Однак, кращі чинники достовірності вдалося отримати під час уточнення структури в нецентросиметричній групі $Cm2m$ (максимально неізоморфна підгрупа просторової групи $Cmcm$). Слід зауважити, що, згідно Міжнародних кристалографічних таблиць [4], група $Cm2m$ є нестандартною установкою просторової групи $Amm2$, однак нестандартна установка дозволяє зберегти кристалографічні напрямки базової структури. Результати уточнення подано в табл. 1.

Таблиця 1

Експериментальні умови та результати дослідження надструктури сполуки $(Tb_{0,70}Zr_{0,30})(Al_{0,17}Si_{0,83})$

Склад сполуки згідно з уточненням		$(Tb_{0,64}Zr_{0,36})(Al_{0,17}Si_{0,83})$
Просторова група		$Cm2m$
Параметри елементарної чарунки	a (нм)	0,41552(14)
	b (нм)	1,0420(3)
	c (нм)	2,6750(7)
	V (нм ³)	1,1574(6)
Кількість формульних одиниць Z		28
$F(000)$		1955
Густина (г·см ⁻³)		6,526
Коефіцієнт абсорбції (мм ⁻¹)		31,886
Розмір кристалу (мм)		0,058×0,044×0,025
Форма кристалу		платівки
Колір кристалу		сірий з металічним блиском
Проміння, довжина хвилі (нм)		Mo $K\alpha$, 0,071073
Інтервал кутів ($^\circ\theta$)		3,91-31,78
Інтервал h, k, l		0÷5, 0÷14, 0÷38
Кількість відбить	заміряних	3397
	незалежних	943
	із $I > 2\sigma(I)$	240
Чинники достовірності	R	0,0966
	wR	0,1966
	S	1,491
Метод сканування		ϕ -обертання
Уточнення на основі		F^2
Кількість уточнюваних параметрів		68
Вагова схема		$w = 1 / [\sigma^2(F_o)^2 + (aP)^2]$ $P = [(F_o)^2 + 2(F_c)^2] / 3$ $a = 0,2$
Різницева електронна густина	$\Delta\rho_{\text{макс.}}$ (е $\text{\AA}^{-3}$)	6,180
	$\Delta\rho_{\text{мін.}}$ (е $\text{\AA}^{-3}$)	-3,827
Коефіцієнт екстинкції		0,0010(8)

2. Дві незалежні 4-х кратні правильні системи точок для атомів базової структури типу CtB ($4c$, просторова група $Cmcm$) були переведені у вісім положень для атомів великого розміру (Tb та Zr) та вісім положень для атомів малого розміру (Al та Si): по шість 4-кратних і дві 2-кратні правильні системи точок. Склад статистичної суміші атомів алюмінію та силіцію був зафіксований згідно з результатами хемічної аналізи, тоді як склад статистичної суміші атомів тербію та цирконію уточнювали для всіх положень окремо, прийнявши, що загальний коефіцієнт заповнення кожного положення дорівнює одиниці. Положення R (суміш атомів Tb/Zr) уточнювали в анізотропному наближенні, а для положень M ($Al_{0,17}Si_{0,83}$) значення ізотропного параметра зміщення U було фіксоване ($0,02 \cdot 10^{-2} \text{ нм}^2$) (табл. 2, 3, рис. 1). У табл. 2: $R1 = Tb_{0,29(11)}Zr_{0,71(11)}$, $R2 = Tb_{0,21(10)}Zr_{0,79(10)}$, $R3 = Tb_{0,71(11)}Zr_{0,29(11)}$, $R4 = Tb_{0,76(13)}Zr_{0,24(13)}$, $R5 = Tb_{0,78(12)}Zr_{0,22(12)}$, $R6 = Tb_{0,82(13)}Zr_{0,18(13)}$, $R7 = Tb_{0,66(11)}Zr_{0,34(11)}$, $R8 = Tb_{0,73(14)}Zr_{0,27(14)}$, $M = Al_{0,17}Si_{0,83}$.

3. Для більшості положень (шість з восьми) вміст тербію у статистичних сумішах атомів Tb/Zr є більшим за вміст цирконію і становить 66-82% зайнятості положення і лише для двох положень ($R1$ та $R2$) вміст цирконію переважає і становить 71 та 79% зайнятості позиції, відповідно. Два атоми в положенні $R1$ (правильна система точок $2a$) та чотири атоми в положенні $R2$ ($4c$) формують тригональну призму, центровану атомом малого розміру в положенні $M1$ ($2a$). Точкова симетрія положення $M1$ ($2a$) – $m2m$. Таку ж точкову симетрію має положення $M8$ ($2b$), навколо якого тригональну призму формують два атоми в положенні $R8$ ($2b$) та чотири атоми в положенні $R7$ ($4c$). Вміст цирконію в цих положеннях становить 27 та 34% відповідно.

У табл. 4 подано міжатомні відстані в надструктурі сполуки $(Tb_{0,70}Zr_{0,30})(Al_{0,17}Si_{0,83})$. Результати уточнення ідеальної, усередненої та реальної структури сполуки $(Tb_{0,70}Zr_{0,30})(Al_{0,17}Si_{0,83})$ подані в табл. 5.

Таблиця 2

Координати та параметри зміщення атомів у надструктурі сполуки $(Tb_{0,70}Zr_{0,30})(Al_{0,17}Si_{0,83})$ (символ Пірсона $oS56$, просторова група $Cm2m$, $a = 0,41552(14) \text{ нм}$, $b = 1,0420(3) \text{ нм}$, $c = 2,6750(7) \text{ нм}$, $Z = 28$)

Положення	Правильна система точок	Координати атомів			$U_{\text{екв}}/U_{\text{ізо.}}$ ($\cdot 10^{-2} \text{ нм}^2$)
		x	y	z [$z_{\text{ідеал.}}$]	
$R1$	$2a$	0	0,3585(11)	0	0,011(4)
$R2$	$4c$	0	-0,3570(11)	0,0715(2) [1/14 $\equiv$ 0,0714]	0,016(4)
$R3$	$4c$	0	0,3604(6)	0,1429(2) [2/14 $\equiv$ 0,1429]	0,015(2)
$R4$	$4c$	0	-0,3576(7)	0,2139(2) [3/14 $\equiv$ 0,2143]	0,018(3)
$R5$	$4c$	0	0,3576(6)	0,2863(2) [4/14 $\equiv$ 0,2857]	0,017(3)
$R6$	$4c$	0	-0,3586(7)	0,3578(2) [5/14 $\equiv$ 0,3571]	0,022(3)
$R7$	$4c$	0	0,3592(6)	0,4275(2) [6/14 $\equiv$ 0,4286]	0,020(3)
$R8$	$2b$	0	-0,3589(11)	$\frac{1}{2}$ [7/14]	0,019(3)
$M1$	$2a$	0	0,069(4)	0	0,02
$M2$	$4c$	0	-0,086(3)	0,0711(10) [0,0714]	0,02
$M3$	$4c$	0	0,068(3)	0,1426(10) [0,1429]	0,02
$M4$	$4c$	0	-0,075(4)	0,2128(10) [0,2143]	0,02
$M5$	$4c$	0	0,074(3)	0,2842(10) [0,2857]	0,02
$M6$	$4c$	0	-0,086(3)	0,3597(11) [0,3571]	0,02
$M7$	$4c$	0	0,067(3)	0,4276(10) [0,4286]	0,02
$M8$	$2b$	0	-0,083	1/2	0,02

Таблиця 3

Анізотропні параметри зміщення атомів $R(\text{Tb/Zr})$ ($\cdot 10^{-2} \text{ нм}^2$) у надструктурі сполуки $(Tb_{0,70}Zr_{0,30})(Al_{0,17}Si_{0,83})$ ($U_{12}, U_{13} = 0$)

Положення	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}
$R1$	0,010(6)	0,019(6)	0,003(4)	0
$R2$	0,013(5)	0,026(5)	0,008(4)	0,006(3)
$R3$	0,014(3)	0,024(4)	0,006(2)	0,000(2)
$R4$	0,022(4)	0,024(4)	0,009(3)	0,006(2)
$R5$	0,017(4)	0,020(4)	0,014(3)	0,001(2)
$R6$	0,020(4)	0,023(4)	0,022(3)	0,004(3)
$R7$	0,018(4)	0,021(4)	0,020(3)	0,004(2)
$R8$	0,016(5)	0,023(5)	0,017(4)	0

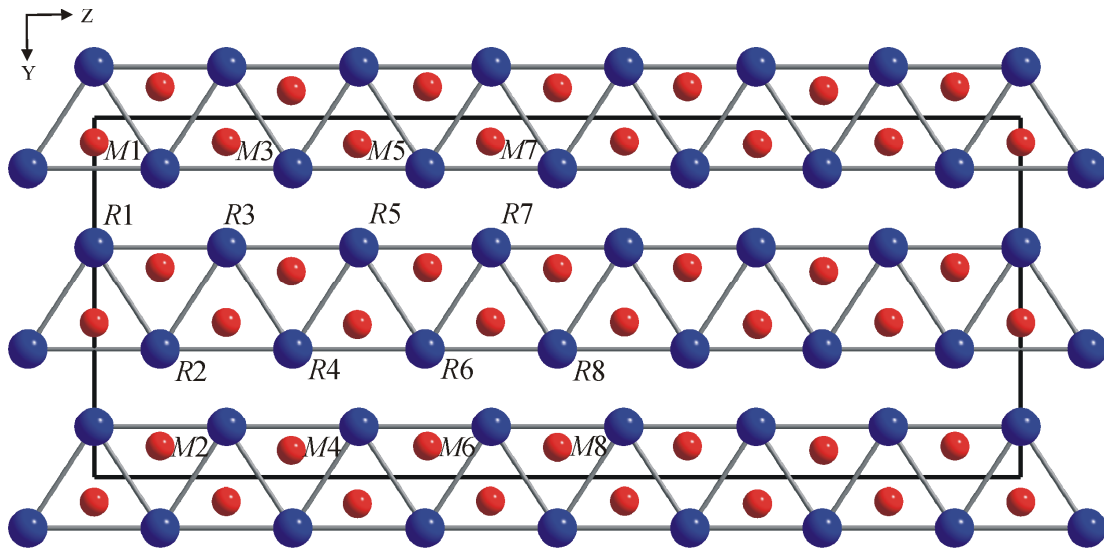


Рис. 1. Проекція надструктури сполуки $(\text{Tb}_{0,70}\text{Zr}_{0,30})(\text{Al}_{0,17}\text{Si}_{0,83})$ вздовж кристалографічного напрямку $[100]$.

Таблиця 4

Окремі міжатомні відстані (нм) у надструктурі сполуки $(\text{Tb}_{0,70}\text{Zr}_{0,30})(\text{Al}_{0,17}\text{Si}_{0,83})$
(стандартні відхилення $< 0,005$ нм)

	<i>R1</i>	<i>R2</i>	<i>R3</i>	<i>R4</i>	<i>R5</i>	<i>R6</i>	<i>R7</i>	<i>R8</i>
<i>R</i> – 4 <i>M</i>	– 4 <i>M2</i> 0,287	– 2 <i>M3</i> 0,292 – 2 <i>M1</i> 0,293	– 2 <i>M4</i> 0,287 – 2 <i>M2</i> 0,288	– 2 <i>M5</i> 0,289 – 2 <i>M3</i> 0,292	– 2 <i>M6</i> 0,292 – 2 <i>M4</i> 0,295	– 2 <i>M7</i> 0,290 – 2 <i>M5</i> 0,295	– 2 <i>M6</i> 0,282 – 2 <i>M8</i> 0,290	– 4 <i>M7</i> 0,294
<i>R</i> – 3 <i>M</i>	–3 <i>M1</i> 0,302	– 1 <i>M2</i> 0,283 – 2 <i>M2</i> 0,316	– 1 <i>M3</i> 0,305 – 2 <i>M3</i> 0,300	– 1 <i>M4</i> 0,295 – 2 <i>M4</i> 0,307	– 1 <i>M5</i> 0,295 – 2 <i>M5</i> 0,307	– 1 <i>M6</i> 0,284 – 2 <i>M6</i> 0,315	– 1 <i>M7</i> 0,305 – 2 <i>M7</i> 0,300	– 1 <i>M8</i> 0,287 – 2 <i>M8</i> 0,313
<i>R</i> – 2 <i>R</i>	–2 <i>R2</i> 0,353	– 1 <i>R3</i> 0,351 – 1 <i>R1</i> 0,353	– 1 <i>R4</i> 0,350 – 1 <i>R2</i> 0,351	– 1 <i>R3</i> 0,350 – 1 <i>R5</i> 0,354	– 1 <i>R6</i> 0,352 – 1 <i>R4</i> 0,354	– 1 <i>R7</i> 0,348 – 1 <i>R5</i> 0,352	– 1 <i>R6</i> 0,348 – 1 <i>R8</i> 0,352	– 2 <i>R7</i> 0,352
<i>R</i> – 4 <i>R</i>	– 4 <i>R2</i> 0,361	– 2 <i>R1</i> 0,361 – 2 <i>R3</i> 0,362	– 2 <i>R2</i> 0,362 – 2 <i>R4</i> 0,362	– 2 <i>R3</i> 0,362 – 2 <i>R5</i> 0,362	– 2 <i>R6</i> 0,361 – 2 <i>R4</i> 0,362	– 2 <i>R7</i> 0,360 – 2 <i>R5</i> 0,361	– 2 <i>R6</i> 0,360 – 2 <i>R8</i> 0,364	– 4 <i>R7</i> 0,364
<i>R</i> – 2 <i>R</i>	– 2 <i>R3</i> 0,382	– 1 <i>R4</i> 0,381 – 1 <i>R2</i> 0,383	– 1 <i>R1</i> 0,382 – 1 <i>R5</i> 0,384	– 1 <i>R2</i> 0,381 – 1 <i>R6</i> 0,385	– 1 <i>R7</i> 0,378 – 1 <i>R3</i> 0,384	– 1 <i>R8</i> 0,380 – 1 <i>R4</i> 0,385	– 1 <i>R5</i> 0,378 – 1 <i>R7</i> 0,388	– 2 <i>R6</i> 0,380
	<i>M1</i>	<i>M2</i>	<i>M3</i>	<i>M4</i>	<i>M5</i>	<i>M6</i>	<i>M7</i>	<i>M8</i>
<i>M</i> – 2 <i>M</i>	– 2 <i>M2</i> 0,250	– 1 <i>M1</i> 0,250 – 1 <i>M3</i> 0,250	– 1 <i>M4</i> 0,239 – 1 <i>M2</i> 0,250	– 1 <i>M3</i> 0,239 – 1 <i>M5</i> 0,246	– 1 <i>M4</i> 0,246 – 1 <i>M6</i> 0,262	– 1 <i>M7</i> 0,241 – 1 <i>M5</i> 0,262	– 1 <i>M6</i> 0,241 – 1 <i>M8</i> 0,249	– 2 <i>M7</i> 0,249
<i>M</i> – 4 <i>R</i>	– 4 <i>R2</i> 0,293	– 2 <i>R1</i> 0,287 – 2 <i>R3</i> 0,288	– 2 <i>R2</i> 0,292 – 2 <i>R4</i> 0,292	– 2 <i>R3</i> 0,287 – 2 <i>R5</i> 0,295	– 2 <i>R4</i> 0,289 – 2 <i>R6</i> 0,295	– 2 <i>R7</i> 0,282 – 2 <i>R5</i> 0,292	– 2 <i>R6</i> 0,290 – 2 <i>R8</i> 0,294	– 4 <i>R7</i> 0,290
<i>M</i> – 3 <i>R</i>	– 3 <i>R1</i> 0,302	– 1 <i>R2</i> 0,283 – 2 <i>R2</i> 0,316	– 1 <i>R3</i> 0,305 – 2 <i>R3</i> 0,300	– 1 <i>R4</i> 0,295 – 2 <i>R4</i> 0,307	– 1 <i>R5</i> 0,295 – 2 <i>R5</i> 0,307	– 1 <i>R6</i> 0,284 – 2 <i>R6</i> 0,315	– 1 <i>R7</i> 0,305 – 2 <i>R7</i> 0,300	– 1 <i>R8</i> 0,287 – 2 <i>R8</i> 0,313

Таблиця 5

Результати уточнення ідеальної, усередненої та реальної структур сполуки $(\text{Tb}_{0,70}\text{Zr}_{0,30})(\text{Al}_{0,17}\text{Si}_{0,83})$

	Ідеальна структура (підструктура) [1, 2]	Усереднена структура (надструктура)	Реальна структура (модульована структура) [5]
Склад сполуки згідно з уточненнями	$(\text{Tb}_{0,64(8)}\text{Zr}_{0,36(8)}) \times (\text{Al}_{0,17}\text{Si}_{0,83})$	$(\text{Tb}_{0,6(3)}\text{Zr}_{0,4(3)}) \times (\text{Al}_{0,17}\text{Si}_{0,83})$	$(\text{Tb}_{0,79(1)}\text{Zr}_{0,21(1)}) \times (\text{Al}_{0,17}\text{Si}_{0,83})$
Структурний тип	CrB	власний	власний
Кількість формульних одиниць в елементарній чарунці Z	4	28	4
Символ Пірсона	<i>oS8</i>	<i>oS56</i>	<i>oS8</i>
Просторова (надпросторова) група	<i>Cmcm</i>	<i>Cm2m</i>	<i>PCm2m(00q)000</i>
Параметри чарунки			
a (нм)	0,4163(2)	0,41552(14)	0,4152(1)
b (нм)	1,0423(5)	1,0420(3)	1,0421(3)
c (нм)	0,38543(18)	2,6750(7)	0,3854(1)
V (нм ³)	0,16725(14)	1,1574(6)	0,1668(1)
Чинники достовірності			
R	0,0736	0,0966	0,0672
wR	0,1744	0,1966	–
S	1,190	1,491	0,990

Висновки

1. Методом X-променевої дифракції визначено кристалічну структуру монокристалу сполуки $(\text{Tb}_{0,70}\text{Zr}_{0,30})(\text{Al}_{0,17}\text{Si}_{0,83})$ як надструктуру з просторовою групою *Cm2m* до базового типу CrB (параметри чарунки $a = 0,41552(14)$ нм, $b = 1,0420(3)$ нм, $c = 2,6750(7)$ нм).

2. Розподіл атомів Tb та Zr у незалежних правильних системах точок надструктури сполуки $(\text{Tb}_{0,70}\text{Zr}_{0,30})(\text{Al}_{0,17}\text{Si}_{0,83})$ є нерівномірним. Лише для

двох положень ($R1$ та $R2$) з восьми вміст цирконію є більшим за вміст тербію.

3. Реальна структура цієї сполуки є модульованою вздовж кристалографічного напрямку [001]. Модуляції зміщення атомів з ідеальних положень базової структури типу CrB, а також заміщення атомів, ймовірно, пов'язані з впорядкуванням (повним чи частинним) атомів Al та Si в ланцюжках, що простягаються вздовж напрямку [001].

Література

- Муць Н. Сполуки зі структурою типу CrB у системі Tb-Zr-Al-Si / Н. Муць, Р. Гладисhevський // Десята Наук. конф. "Львівські хімічні читання - 2005", 3б. Наук. праць. – Львів, 2005. – С. Н23.
- Muts N. CrB-type phases in the Tb-Zr-Al-Si system / N. Muts, R. Gladyshevskii // Z. Anorg. Allg. Chem. – 2006. – Vol. 632. – P. 2345-2349.
- Sheldrick G.M. A short history of SHELX // Acta Cryst. – 2008. – Vol. A 64. – P. 112-122.
- International Tables for Crystallography / Ed. Th. Hahn. – Dordrecht: Kluwer, 2002. – Vol. A. – 911 p.; Ed. A.J.C. Wilson, E. Prince. – Dordrecht: Kluwer, 1999. – Vol. C. – 992 p.
- Муць Н.М. Модульована структура сполуки $(\text{Tb}_{0,70}\text{Zr}_{0,30})(\text{Al}_{0,17}\text{Si}_{0,83})$ / Н.М. Муць, Л.Г. Аксельруд, Р.Є. Гладисhevський // Доп. НАН України. (прийнято до друку).

Муць Наталія Михайлівна – кандидат хімічних наук, асистент кафедри неорганічної хемії; e-mail: natalia.muts@gmail.com.

Аксельруд Лев Григорович – кандидат хімічних наук, провідний науковий співробітник кафедри неорганічної хемії.

Гладисhevський Роман Євгенович – член-кореспондент НАН України, доктор хімічних наук, професор, завідувач кафедри неорганічної хемії.

Рецензент

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

УДК 542.127/542.951.1

Ю.П. Кудюков, К.Ю. Кудюков

Взаємодія ангідридів з α -нафтиламіном

*Східноукраїнський національний університет імені Володимира Даля,
вул. Донецька, 43, м. Северодонецьк, Луганська обл., 93400, Україна*

Вивчено кінетику амідо- та імідоутворення малеїнового ангідриду та малеопімарової кислоти з α -нафтиламіном. Визначено константи швидкості та активаційні параметри реакцій у діапазоні температур 333–413 К під час проведення процесів у розтопі та в розчиннику.

Ключові слова: ангідриди полікарбонових кислот, ароматичні аміни, іміді, структурно-забарвлені полімери.

Yu.P. Kudyukov, K.Yu. Kudyukov

Reactions of Anhydrides with α -Naphthylamine

*East Ukraine Volodymyr Dahl National University,
43, Donetska Str., Severodonetsk, Luhansk reg., 93400, Ukraine*

The kinetics of amide- and imidoformation of maleic anhydride and maleopimaric acid with α -naphthylamine (α -NA). Determined rate constant and the activation parameters of the reaction in the temperature range 333–413 K. The reaction was conducted in the melt and the environment solvent (DMFA). In a solvent environment used equivalent of the moles ratio of reagents. In the melt - the ratio of anhydride: α -NA = 1 : 10. Reaction of anhydrides and α -NA proceeds in two successive stages – formation of amidoacid and subsequent cyclization it into an imide. In the melt conditions reaction of amidoacid formation is described by the kinetic equation of the first degree. In the conditions of the DMFA stage amidoformation we could not fix. The process of imidoformation in all cases is described by the kinetic equation of the first degree. The NMR-spectrum and the thin-layer chromatography of all reaction products confirm consistent sequence of reactions. Studies have shown the complex nature of the reactions of anhydrides polycarboxylic acids with aromatic amines. This matter should be considered during the development of technologies of produced of structural-coloured polymers and oligomers.

Key words: anhydrides of polycarboxylic acids, aromatic amines, imides, structural-coloured polymers.

Стаття поступила до редакції 03.09.2012; прийнята до друку 09.11.2012.

Вступ

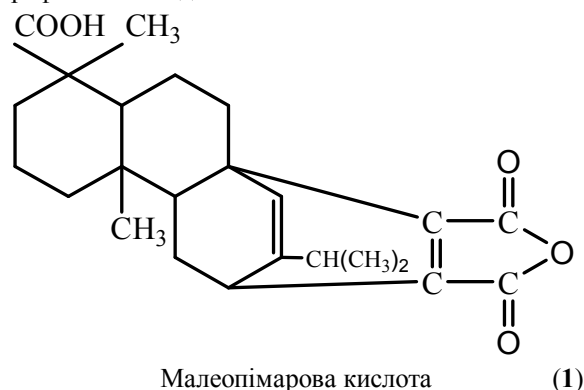
Деякі види структурно-забарвлених полімерів отримують шляхом взаємодії ангідридів ді- та полікарбонових кислот з аміновмісними барвниками антрахінонового ряду. Реакції ангідридів з ароматичними амінами вивчені мало. Недостатньо досліджено перебіг таких реакцій у розтопі.

I. Експериментальна частина

У цій роботі досліджено реакції малеопімарової кислоти (МПК) (1) і малеїнового ангідриду (МА) з

α -нафтиламіном (α -НА) у розтопі та в середовищі органічного розчинника – диметилформаміду (ДМФА). Реакції в рідкому середовищі ДМФА проводили за еквімолекулярним співвідношенням компонентів, у розтопі – за співвідношенням (ангідрид : α -НА) = (1 : 10). У дослідженнях були використані: МА марки «ч.д.а.», МПК, що отримана та очищена за методикою [1], α -НА марки «ч.» перекристалізований з метанолу та ДМФА, попередньо висушений над КОН та перегнаний над ВаО. Вміст вільного ангідриду визначали за методикою [2], амідокислоти – потенціометричним титруванням проб спиртовим розчином КОН.

Константи швидкості імідоутворення розраховували за швидкістю процесу імідоутворення графічним методом.



II. Результати та обговорення

Як показали результати досліджень, взаємодія ангідридів з α -НА у діапазоні температур 333-413 К проходить у дві послідовні стадії:

- 1) утворення амідокислоти;
- 2) циклізація амідокислоти у відповідний імід.

Утворення амідокислоти при реакції МА з α -НА у розтопі у надлишку α -НА описується кінетичним рівнянням першого порядку. Анаморфози кінетичних кривих у координатах $\ln(a/(a-x)) \sim \tau$ мають прямолінійний характер. У середовищі ДМФА стадію амідоутворення реакції МА і МПК з α -НА в досліджуваному інтервалі температур зафіксувати не вдалося. Не вдалося також вивчити реакцію МПК з α -НА в розтопі через високу температуру топлення МПК. За температури близько 513 К вихідні реагенти практично миттєво перетворюються в імід.

Процес імідоутворення у всіх випадках описується кінетичним рівнянням першого порядку. Послідовне протікання амідо- та імідоутворення підтверджується спектром ЯМР та тонкошаровою хроматографією продуктів усіх реакцій, а також зовнішнім видом кінетичних кривих реакції МА з α -НА в розтопі (рис. 1).

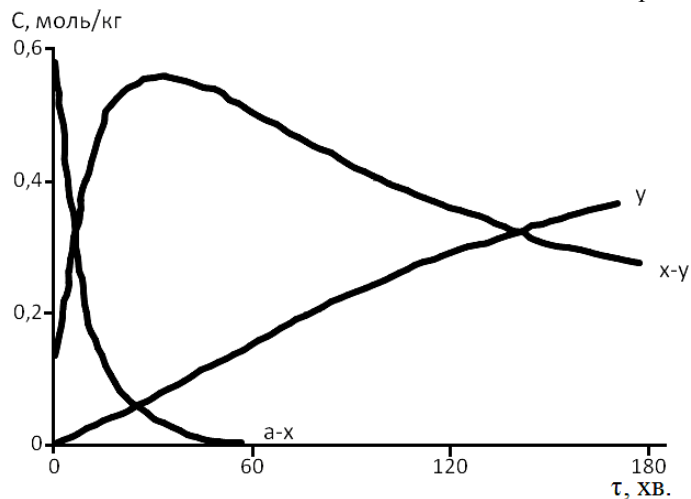


Рис. 1. Кінетичні криві реакції МА з α -НА в розтопі за співвідношення 1:10 та за температури 353 К: а-х – поточна концентрація МА; х-у – поточна концентрація амідокислоти; у – поточна концентрація іміду.

Отримані значення констант швидкості та енергетичні параметри наведені в табл. 1. Результати табл. 1 свідчать, що реакція амідоутворення під час взаємодії α -НА та МА у середовищі ДМФА проходить значно швидше, ніж у розтопі за надлишком α -НА. На швидкість реакції амідоутворення впливає основність як реагенту, так і розчинника. У роботі [3] показано, що реакція фталевого ангідриду з аніліном в ароматичних вуглеводнях, нітротетані, діоксані та інших розчинниках є автокаталітичною, а збільшення основності розчинника веде до зменшення константи швидкості. Константи швидкості цієї ж реакції в амідних розчинниках та диметилсульфоксиді [4] є значно більшими, а реакція не є автокаталітичною. Це пояснюється тим, що продукти реакції утворюють з розчинником більш стійкі сполуки, ніж зі складовими реагентами. Залежність логарифма константи швидкості реакції від донорного числа розчинника прямо пропорційна.

Реакцію МА з α -НА за десятикратного надлишку аміну в розтопі можна представити як реакцію в розчині, де розчинником є α -НА. Різницю швидкості амідоутворення під час взаємодії МА з α -НА, що проводиться у розчині ДМФА і розтопі, можна пояснити тим, що α -НА утворює більш стійкі комплекси з амідокислотою, ніж ДМФА. Використання ДМФА приводить до пригнічення автокаталітичного процесу реакції. Ці висновки добре узгоджуються з літературними даними [5].

Константа швидкості реакції імідоутворення практично не залежить від середовища, в якій проводиться реакція. Каталітичний вплив ДМФА, як аміду карбонової кислоти в реакціях ангідридів з амінами, поширюється тільки на стадію амідоутворення, або внесок каталітичної реакції занадто незначний (табл. 1). Слід також відзначити близькість в обох випадках значень енергій активації E_a та $\lg A$.

Константи швидкості імідоутворення в реакції МПК з α -НА значно менші, ніж у випадку системи МА та α -НА. Це можна пояснити великими стеричними ускладненнями протікання реакції імідоутворення МПК.

Таблиця 1

Константи швидкості* та енергетичні параметри реакцій ангідридів з α -нафтиламіном**

Реагенти та реакції	Середовище	Співвідношення реагентів ангідрид: α -НА, моль	Концентрація ангідриду	$C \times 10^4, \text{с}^{-1}$, за температури, К						E_a , кДж/моль	$\lg A$
				333	353	363	383	403	413		
МА: α -НА амідоутворення	розтоп	1 : 10	0,65 моль/кг	6,07	15,04	25,07	57,42	119,0		47,8	4,27
МА: α -НА імідоутворення	розтоп	1 : 10	0,65 моль/кг	–	0,83	1,24	2,66	5,17	–	41,6	2,10
МА: α -НА імідоутворення	ДМФА	1:1	1,00 моль/дм ³	–	–	–	2,80	5,42	7,31	42,8	2,27
МПК: α -НА імідоутворення	ДМФА	1 : 1	0,6 моль/дм ³	–	–	–	0,54	0,89	1,11	31,4	0,017

* – константи швидкості реакції, що розраховані за кінетичним рівнянням першого порядку.

** – константи швидкості визначені з точністю 5-7%, активаційні параметри – з точністю 10-12%.

Висновки

Результати проведених досліджень показують на складний послідовний характер взаємодії ангід-

ридів полікарбонових кислот з аміновмісними сполуками ароматичного ряду. Це необхідно враховувати під час розробки технології одержання структурно-забарвлених полімерів та олігомерів.

Література

1. **Архипов М.И., Потапов А.С.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. – 1967. – Т. 10. – Вып. 5. – С. 578-582.
2. **Попов А.Ф. и др.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. – 1986. – Т. 29. – Вып. 5. – С. 30-33.
3. **Садовников А.И., Курицын Л.В.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. – 1981. – Т. 24. – Вып. 3. – С. 316-320.
4. **Садовников А.И., Курицын Л.В.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. – 1981. – Т. 24. – Вып. 7. – С. 847-850.
5. **Соломин В.А. и др.** // Докл. АН СССР. – 1977. – № 1. – С. 139-142.

Кудюков Юрій Петрович – доктор хімічних наук, професор кафедри технології органічних речовин, палива та полімерів Технологічного інституту (м. Сіверський Донець).

Кудюков Костянтин Юрійович – заступник директора з науково-дослідницької роботи ТОВ науково-дослідницького та проектного інституту «Водоочисні технології», здобувач кафедри технології органічних речовин, палива та полімерів Технологічного інституту (м. Сіверський Донець).

Рецензент

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

Ю.П. Кудюков, К.Ю. Кудюков

Взаємодія фталевого ангідриду з ароматичними амінами

*Східноукраїнський національний університет імені Володимира Даля,
вул. Донецька, 43, м. Сєвєродонецьк, Луганська обл., 93400, Україна*

Досліджено кінетику реакції імідоутворення на прикладі взаємодії фталевого ангідриду з ароматичними амінами. Визначено константи швидкості та активаційні параметри процесу в інтервалі температур 383-413 К.

Ключові слова: фталевий ангідрид, α -нафтиламін, *n*-толуїдин, анілін, імід, поліамідна смола.

Yu.P. Kudyukov, K.Yu. Kudyukov

The Reaction of Phthalic Anhydride with Aromatic Amines

*East Ukraine Volodymyr Dahl National University,
43, Donetska Str., Severodonetsk, Luhansk reg., 93400, Ukraine*

The kinetics of the reaction of imidformation of phthalic anhydride (PhA) with aromatic amines has been studied. As amines used: α -naphthylamine (α -NA), *p*-toluedine (*p*-TD) and aniline (An). The molar ratio PhA:amin=1:1 and the start concentration (0,8-1,2) mol/l. The process was conducted in an environment dimethylformamide (DMFA). Determined rate constants and the activation parameters of the reactions in the temperature range 383-413 K. Calculated isokinetic temperature for this series $\beta=392$ K. It is established that the imidformation is the reaction of the first degree. Reaction rate constants do not depend significantly on the structure of amin. These reactions are simulations the process of obtaining aromatic polyamidacids and polyimides on their basis, as well as the structural-coloured polyamidetether resins.

Key words: phthalic anhydride, α -naphthylamine, *p*-toluedine, aniline, an imide, polyamidetether resins.

Стаття поступила до редакції 10.09.2012; прийнята до друку 09.11.2012.

Вступ

Ангідриди полікарбонових кислот широко використовуються у синтезі поліамідоетерних та поліімідних смол. У науковій літературі приділяється мало уваги вивченню кінетичних закономірностей і механізму реакцій між ангідридами та ароматичними амінами. Особливо це стосується процесу імідоутворення, який в певних процесах небажаний, а в інших – призводить до отримання продуктів з цінними властивостями.

У даній роботі проведено дослідження швидкості реакцій фталевого ангідриду (ФА) з ароматичними амінами: α -нафтиламином (α -НА), *n*-толуїдином (*n*-ТД) та аніліном (Ан). Ці реакції моделюють процес отримання ароматичних поліамідокислот та поліімідів на їх основі, а також структурно-пофарбованих поліамідоетерних смол.

І. Експериментальна частина

Реакцію проводили в органічному розчиннику – діметилформаміді (ДМФА). Реакційну суміш

готували змішанням однакових об'ємів (50 мл) робочих розчинів реагентів, які було попередньо термостатовано. Температура реакційної маси підтримувалася з точністю $\pm 0,2$ К. Взаємодію ФА з амінами вивчали за температур 383, 403 та 413 К. Мольне співвідношення ФА : амін = 1 : 1. Вихідна концентрація реагентів (0,8-1,2) моль/дм³.

Через певні проміжки часу відбиралися проби, які були піддані аналізу на вміст вільного фталевого ангідриду та загальну концентрацію карбоксильних груп. Вільний фталевий ангідрид визначався методом автоматичного потенціометричного титрування надлишкового пиперидина хлорною кислотою в ізопропіловому спирті [1] у суміші 5 мл проби з 10 мл розчину пиперидина в толуолі. Вміст карбоксильних груп визначався автоматичним потенціометричним титруванням проб (1 мл) спиртовим розчином КОН. Установка для титрування складалася з: блоку автоматичного титрування (БАТ-15) та рН-метру (рН-673). Вміст амідокислоти відповідав різниці між вмістом карбоксильних груп та фталевого ангідриду.

II. Результати та обговорення

У всіх випадках на початку процесу фталевий ангідрид швидко та повністю перетворювався у амідокислоту, зменшення концентрації якої пов'язане зі стадією імідоутворення (реакції 1 і 2).

Це підтверджували визначенням концентрації відповідних речовин у реакційній суміші титриметрично, методом тонкошарової хроматографії та аналізою спектрів парамагнітного резонансу ПМР вихідних реагентів, проміжного та кінцевого продуктів реакції (рис. 1).

У спектрі проміжного продукту реакції ФА та α -НА відсутній сигнал протонів гідрогену аміногруп α -НА (3 м.д.), однак з'являється сигнал протона амідної групи N-нафтилфаламіда (7,8 м.д.), який потім відсутній у кінцевому продукті N,N-фталойл- α -нафтиламіна.

Дані, які отримані під час дослідження реакції імідоутворення, показують, що ця реакція відноситься до реакцій першого порядку та описується рівнянням (3):

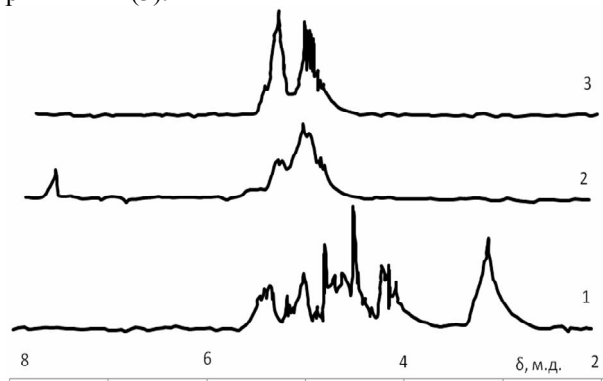


Рис. 1. Спектри ПМР α -нафтиламіну (1), N-нафтилфаламіду (2), N,N-фталойл- α -нафтиламіну (3).

$$\frac{dx}{d\tau} = k(\alpha - x), \quad (3)$$

де k – константа швидкості реакції першого порядку (c^{-1});

α – початкова концентрація відповідної амідокислоти;

x – поточна концентрація відповідного іміда (моль/л).

Відповідність швидкості реакції рівнянню першого порядку підтверджується лінійною залежністю $\ln(a/(a-x))$ від часу (рис. 2). Концентраційний та тимчасовий порядок реакції ФА з α -НА, що знайдені диференціальними методами, дорівнюють одиниці. Це свідчить про те, що імідоутворення не ускладнене впливом вихідних реагентів та продуктів реакції. Це також підтверджується сталістю константи швидкості за різних вихідних концентрацій реагентів. Зміна констант швидкості зі збільшенням температури для реакцій ФА з α -НА, n -ТД та Ан описується рівнянням Арреніуса.

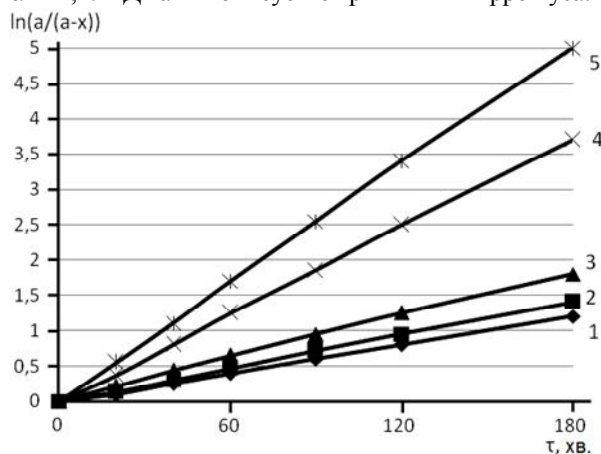
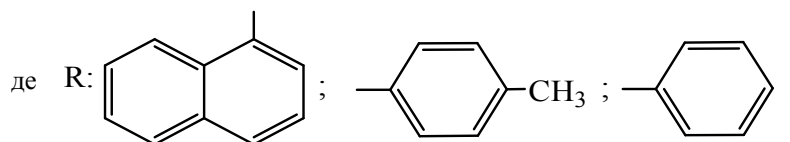
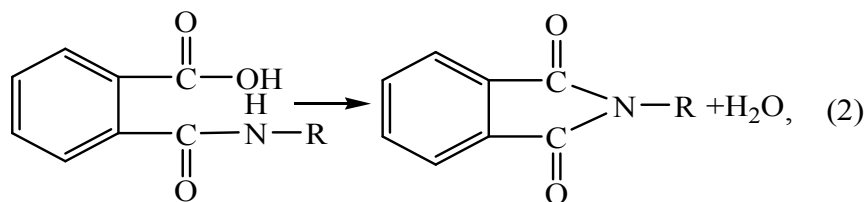
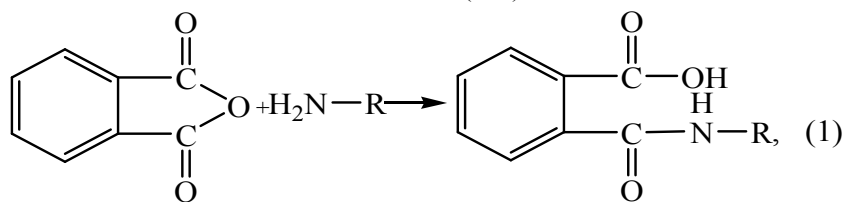


Рис. 2. Залежність $\ln(a/(a-x))$ від часу для реакцій фталевого ангідриду з амінами. Амін: 1 – анілін (383); 2 – n -толуїдин (383); 3 – α -нафтиламін (383); 4 – α -нафтиламін (403); 5 – α -нафтиламін (413).



Таблиця 1

Константи швидкості та енергетичні параметри реакції імідоутворення фталевого ангідриду

Амін	a, моль/дм ³	k×10 ⁴ , (с ⁻¹) за температур (К)			E _a , кДж/моль	lg A
		383	403	413		
α-НА	0,8	–	3,75	–	–	
α-НА	1,0	1,72	3,78	4,76	42,4	2,04
α-НА	1,2	–	3,71	–	–	
n-ТД	1,0	1,37	4,96	9,78	84,2	7,60
Ан	1,0	1,26	3,67	6,00	67,0	5,26

Значення констант швидкості та енергетичні параметри реакцій наведені в табл. 1. Константи швидкості імідоутворення різних амінів не мають значних відмінностей в умовах експерименту. Мінімальну енергію активації має α-НА, більш високу – Ан і n-ТД. Висока реакційна здатність амінів обумовлена високими значеннями перед-експоненціального множника. Передекспоненціальний множник рівняння Арреніуса лінійно залежить від енергії активації (рис. 3). На основі залежності E_a – lgA, яка виражається рівнянням (4):

$$E_a = 27,0 + 7,5 \lg A, \quad (4)$$

розрахована ізокинетична температура β [2]. Для даної серії β = 392 К.

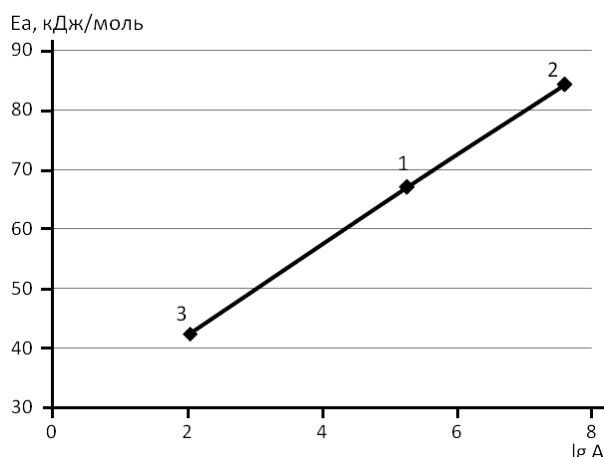


Рис. 3. Залежність E_a від lgA для реакцій імідоутворення ФА з амінами: 1 – Ан; 2 – n-ТД; 3 – α-НА.

Висновки

1. За результатами дослідження реакція імідоутворення має перший порядок.

2. В умовах експерименту константи швидкості мало залежать від будови аміна.

3. Енергія активації для α-НА значно менше, ніж у випадку Ан та n-ТД, що дозволяє припускати, що за більш високих температур швидкість імідоутворення різних амінів буде відрізнятися на більшу величину.

Література

1. Садовников А.И., Курицын Л.В. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. – 1981. – Т. 24. – Вып. 3. – С. 316-320.
2. Пальм В.А. Основы количественной теории органических реакций. – Ленинград: Химия, 1967. – С. 253.

Кудюков Юрій Петрович – доктор хімічних наук, професор катедри технології органічних речовин, палива та полімерів Технологічного інституту (м. Сіверський Донець).

Кудюков Костянтин Юрійович – заступник директора з науково-дослідницької роботи ТОВ науково-дослідницького та проектного інституту «Водоочисні технології», здобувач катедри технології органічних речовин, палива та полімерів Технологічного інституту (м. Сіверський Донець).

Рецензент

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

УДК 538.945.7+544.015.4

Т.О. Паращук, В.М. Чобанюк, Н.Д. Фреїк, В.М. Бойчук

Термодинамічні потенціали сфалеритних кристалів цинк сульфід

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

Побудовано кластерні моделі для кристалічного цинк сульфід у кубічній фазі. На підставі результатів неемпіричних квантово-хімічних розрахунків кристалічної структури молекулярних кластерів визначено температурні залежності енергії та ентальпії утворення, потенціалу Гіббса, теплоємностей за сталими тиском, об'ємом та ентропією.

Робота виконана в рамках держбюджетної теми №01074006768 Міністерства освіти і науки, молоді та спорту України та ДФФД МОНУ (№ реєстрації 0112U0036993).

Ключові слова: кластерні моделі, квантова хімія, цинк сульфід, термодинамічні параметри.

T.O. Parashchuk, V.M. Chobanyuk, N.D. Freik, V.M. Boychuk

Thermodynamic Potentials of Sphalerite Zinc Sulfide Crystals

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

Cluster models for zinc sulfide crystal in cubic phase have been constructed. Based on the results of ab initio quantum chemical calculations of the crystal structure of molecular clusters have been defined temperature dependence of the energy and enthalpy of formation, Gibbs potential, specific heats at constant pressure and volume, entropy.

Key words: cluster model, quantum chemistry, zinc sulfide, thermodynamic parameters.

Стаття поступила до редакції 18.09.2012; прийнята до друку 09.11.2012.

Вступ

1. Останнім часом зріс інтерес до кристалів цинк сульфід, за рахунок їх використання у короткохвильових світлопроміньовальних пристроях. Із-за високої полярності і значної величини екситонної енергії зв'язку ZnS є цікавим об'єктом дослідження, як у застосуванні на практиці, так і у фундаментальних дослідженнях [1].

Цинк сульфід являється перспективним матеріалом групи A2B6. На його основі виготовляється велика кількість люмінофорів з різноманітними властивостями процесу свічення – від тих, які практично повністю затухають за долі мілісекунд, до тих, що зберігають збудження протягом годин. Існують і такі, яскравість яких мінімально залежить від температури, а також і ті, що помітно

змінюють яскравість свічення навіть під час незначного нагрівання [2].

2. Не дивлячись на значну кількість публікацій, цинк сульфід залишається складним об'єктом дослідження завдяки особливостям кристалічної структури і складністю синтезування матеріалу із наперед заданими властивостями [3].

3. Проблема відсутності інформації, яка відноситься до конкретної системи, чи необхідності уточнення наявних даних, зустрічаються дуже часто, не дивлячись на достатньо великий обсяг показників властивостей у базах даних, у тому числі термодинамічних. Експериментальні дослідження, як правило, потребують значного часу, ресурсів і, при цьому не завжди дають достовірні результати. Альтернативним джерелом отримання

нової і уточнення існуючої інформації являється застосування розрахункових методів.

4. Застосування квантово-хімічного клас-терного підходу до моделювання електронної будови, хімічного зв'язку та термодинамічних характеристик у твердих тілах обумовлене багатьма чинниками. Зокрема, такий підхід дає змогу вивчати ближній порядок розташування атомів і молекул у реальних кристалах, аналізувати властивості породжені ним і, відповідно, отримувати результати, інтерпретація яких може бути суттєвим доповненням до існуючих термодинамічних даних у досліджуваних кристалах. З іншого боку, атомні кластери є складовими частинами нових наноструктурних матеріалів, що робить їх об'єктом інтенсивних досліджень з перспективою застосування у майбутніх нанотехнологіях.

5. У даній роботі проведені abinitio розрахунки термодинамічних властивостей кристалічного цинк сульфід у кубічній фазі.

I. Теорія розрахунків

1. Побудова поверхонь потенціальної енергії (ППЕ) представляє найважливішу складову частину комп'ютерного моделювання, оскільки інформація, яка відкривається у детальній картині цих поверхонь для молекулярної системи, дійсно вартує тих серйозних машинних витрат, що неминучі навіть із застосуванням потужної обчислювальної техніки.

2. Стійким молекулярним формам відповідають тільки ті геометричні конфігурації атомів, які належать ділянкам мінімумів на ППЕ, тобто тим структурам, яким не властивий спонтанний розпад або ізомеризація і вони принципово доступні експериментальному спостереженню. Відповідно, теоретична аналіза перетворень, в яких може брати участь та чи інша група сполук, повинна починатися з перевірки належності їхніх структур до ділянок мінімумів ППЕ. Для цього у точці конфігураційного простору заданої структури необхідно перевірити виконання наступного співвідношення [4]:

$$\left(\frac{\partial E}{\partial q_1}, \frac{\partial E}{\partial q_2}, \frac{\partial E}{\partial q_3}, \dots, \frac{\partial E}{\partial q_{3N-6}} \right) = (0, 0, 0, \dots, 0). \quad (1)$$

Тобто, перша похідна енергії за всіма координатами повинна дорівнювати нулю. Для того, щоби повністю охарактеризувати природу таких екстремальних точок і визначити їх локалізацію на ППЕ системи, необхідно, також, мати дані про кривину ППЕ у цих точках. Це досягається обчисленням других похідних енергії за всіма координатами в ділянці екстремумів. У загальному вигляді набір других похідних енергії утворює матрицю [H], яку називають гессіаном (2):

$$[H] = \begin{vmatrix} \frac{\partial^2 E}{\partial q_1^2} & \frac{\partial^2 E}{\partial q_1 \partial q_2} & \dots & \frac{\partial^2 E}{\partial q_1 \partial q_{3N-6}} \\ \frac{\partial^2 E}{\partial q_2 \partial q_1} & \frac{\partial^2 E}{\partial q_2^2} & \dots & \frac{\partial^2 E}{\partial q_2 \partial q_{3N-6}} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \frac{\partial^2 E}{\partial q_{3N-6} \partial q_1} & \frac{\partial^2 E}{\partial q_{3N-6} \partial q_2} & \dots & \frac{\partial^2 E}{\partial q_{3N-6}^2} \end{vmatrix} \quad (2)$$

3. Існують досить ефективні методи оптимізації молекулярної геометрії, які пов'язані з розрахунком градієнтів енергії. Загальна реалізація цих підходів включає розрахунок повного силового поля, і, відповідно, повного набору силових констант молекули та зв'язаних з ними частот молекулярних коливань. Розглянута теорія розрахунків представлена у програмі Firefly, яка використовувалася нами для оптимізації геометрії та розрахунку термодинамічних параметрів.

4. Під час експериментального дослідження рівноважних станів, термохімії, кінетики реакцій оперують термодинамічними і активаційними параметрами – константами рівноваг і швидкостей, вільними енергіями рівноваг та активації, віднесеними до визначеної температури. Слід відзначити, що енергетичні величини, які були розраховані методами квантової хемії, навіть із врахуванням поправок на енергії нульових коливань, відносяться до температури 0 К. Перехід від градієнтів внутрішніх енергій до термодинамічних величин, тобто співставлення розрахункових і експериментальних даних, можливе лише за наявності структурних характеристик сполук реакції та їх коливальних спектрів, які можна розрахувати, знаючи вид функції ППЕ (1):

$$E(q) = E(q_1, q_2, q_3, \dots, q_{3N-6}). \quad (3)$$

Використовуючи отримані дані, можна за допомогою відомих співвідношень статистичної механіки та термодинаміки отримати функції розподілу і розрахувати енергію та ентальпію утворення, ентропію, потенціал Гіббса і теплоємність окремих молекул, йонів і кристалічних структур [5].

5. У наближенні жорсткої молекули [(бар'єри внутрішнього обертання і інверсія значно перевищують величину чинника Больцмана (kT))] можна відзначити, нехтуючи ангармонічністю коливань і деякими іншими ефектами, вклади окремих ступенів вільностей поступального, обертального і коливального рухів в ентропію (S) і теплоємність (C). Інші термодинамічні потенціали визначаються на основі представлених величин:

$$\bullet \text{ ентропії} \quad S = S_{\text{trans.}} + S_{\text{rot.}} + S_{\text{vib.}}; \quad (4)$$

$$\bullet \text{ теплоємности } C = C_{P(\text{trans.})} + C_{P(\text{rot.})} + C_{P(\text{vib.})}. \quad (5)$$

Вклади поступальних ступенів вільностей обчислені без даних квантово-хімічних розрахунків, так як залежать від зовнішніх впливів (T , P) і маси молекули (m):

$$S_{\text{trans}} = \frac{5}{3}R \ln T + \frac{3}{2}R \ln m + R \ln \left[(2\pi)^{\frac{5}{2}} \frac{k^2}{h^3} \right] + \frac{5}{2}R - R \ln P; \quad (6)$$

$$C_{P(\text{trans})} = \frac{5}{2}R. \quad (7)$$

Обертальні вклади в ентропію і теплоємність рівні:

$$S_{\text{rot}} = R \left[\frac{3}{2} \ln T + \frac{3}{2} + \ln \frac{2(k^3 I_A I_B I_C)^{\frac{1}{2}} 2(2\pi)^{\frac{7}{2}}}{\sigma h^3} \right]; \quad (8)$$

$$C_{P(\text{vibr})} = \frac{3}{2}R, \quad (9)$$

де σ – число симетрії;

I_A , I_B , I_C – головні моменти інерції, які обчислюються згідно даних про між'ядерні відстані в мінімумі ППЕ.

6. Вклади коливальних складових у гармонічному наближенні, згідно до якого симетричне, відносно положення рівноваги зміщення ядер, приводить до симетричної зміни потенціальної енергії та визначається виразами:

$$S_{\text{vibr}} = R \sum_i g_i \ln \left[1 - e^{-\frac{h\nu_i}{kT}} \right] + \frac{Rhc}{kT} \sum_i \frac{g_i \nu_i e^{-\frac{h\nu_i}{kT}}}{1 - e^{-\frac{h\nu_i}{kT}}}; \quad (10)$$

$$C_{P(\text{vibr})} = R \left(\frac{hc}{kT} \right)^2 \sum_i \frac{g_i \nu_i^2 e^{-\frac{h\nu_i}{kT}}}{\left[1 - e^{-\frac{h\nu_i}{kT}} \right]^2}, \quad (11)$$

де ν_i і g_i – частота і ступінь виродження i -го коливання.

7. Розраховувавши вклади енергії нульових коливань і окремих ентропійних членів молекул реагентів А і продуктів В, можна обчислити потенціал Гіббса кристалу за будь-якої температури T .

$$\Delta G^T = H_A^T - H_B^T + \frac{1}{2} \sum_{i \in A} h\nu_i - \frac{1}{2} \sum_{j \in B} h\nu_j - T(S_{\text{vibr}}^A - S_{\text{vibr}}^B + S_{\text{rot}}^A - S_{\text{rot}}^B + S_{\text{trans}}^A - S_{\text{trans}}^B). \quad (12)$$

Залежність тепла реакції від температури визначається законом Кірхгофа:

$$\Delta H^T = \Delta H^{T_0} + \int_0^T (\Delta C_P) dT. \quad (13)$$

8. Тобто, на основі коливальних спектрів можна обчислити один із термодинамічних потенціалів та теплоємність, а далі, із використанням

класичних формул, розрахувати інші термодинамічні параметри. Представлений алгоритм розрахунків з успіхом використовується у квантово-хімічних програмах [6].

II. Вибір кластерної моделі

2.1. Модель молекулярного кластера.

1. Під час розрахунків електронної структури кристалів широко використовуються різні квазімолекулярні моделі. З використанням даних моделей отримують основні характеристики електронно-енергетичної структури та розподіл електронної густини в кристалі, виходячи з його невеликого фрагмента – молекулярного кластера. Принципова можливість застосування квазімолекулярних моделей для кристалів обумовлена тим, що під час розрахунку електронної структури як молекул, так і кристалів розглядають систему електронів і ядер, взаємодія яких між собою визначає її властивості [7].

2. На сучасному етапі розвитку квантової хемії використовують наступні молекулярні моделі: модель молекулярного кластера і модель квазімолекулярної розширеної елементарної чарунки. Окремим випадком останнього є модель періодичного кластера. Всі ці моделі пов'язані з виділенням у кристалі фрагмента (квазімолекули) і розрахунком його електронної структури на основі методів, розроблених у теорії молекул. Відмінність між ними полягає у способі опису граничних атомів молекулярного фрагменту. У кластерній моделі фрагмент або просто «виривають» з кристала і розглядають як ізольовану молекулу, або на лінії первинних зв'язків поміщають фіктивні атоми (псевдоатоми), прагнучи врахувати вплив найближчих сусідів граничних атомів кластера [8]. У двох інших (циклічних) моделях, вводячи циклічні граничні умови, домагаються «рівноправності» атомів в об'ємі квазімолекули і на її межі.

3. Молекулярні системи містять менше атомів, ніж реальні кристали. Тому, застосування молекулярних моделей в теорії електронної структури твердих тіл має бути обумовлено фізичним смыслом розглянутого завдання. Застосування квазімолекулярних моделей доцільне насамперед під час дослідження тих явищ у твердих тілах, які не піддаються опису в рамках зонної теорії. До таких явищ відносяться адсорбція і каталіз, які пов'язані з процесами на поверхні кристалів, істотні для практичних застосувань ефектів у твердих тілах, зумовлені наявністю домішок або дефектів структури та ін. [9]. У рамках квазімолекулярних моделей вдається описати багато локальних властивостей твердих тіл, таких як перерозподіл електронної густини навколо окремого атома, характер його взаємодії з найближчими сусідами тощо. Ці властивості виявляються істотними для опису кристалів з фізично виділеним окремим атомом або групою атомів.

4. Вибір квазімолекули, що моделює кристал, виявляється досить складним завданням, вирішення якого неможливе у відриві від знань симетрії розглянутих систем [7]. Звичайно передбачається, що кластер, моделюючий кристал, повинен володіти точковою симетрією останнього. У відповідності з цим використовується наближення «сфер взаємодії»: в кристалі виділяються центральний атом та кілька навколишніх його координаційних сфер.

5. Одним з найбільш спрощених кластерних підходів є модель простого молекулярного кластера (МК). МК являє собою кластер без граничних умов і найбільше підходить для йонних кристалів [7]. Це обумовлено тим, що через малу величину складової ковалентного зв'язку в таких кластерах необхідно нейтралізувати тільки граничні ефекти, що викликані відмінностями електростатичного потенціалу всередині і на межі кластера, що зазвичай досягається за рахунок вибору форми і розмірів кластера. Граничні ефекти зводяться до мінімуму, якщо кластер вибрати незарядженим.

2.2. Модель орбітально-стехіометричного молекулярного кластера.

1. Вибір граничних умов, як правило, визна-чається системою, яка розраховується, і поставленим завданням. Часто застосовується методика межових атомів, якими насичуються обірвані зовнішні валентні зв'язки кластера [7]. Для цього зазвичай використовуються одновалентні атоми, що мають приблизно ту ж електронегативність, що й атоми кристалу. Такий підхід з успіхом застосовувався, наприклад, у розрахунках молекулярних кластерів алмазу і графіту, в яких атоми водню замінювали відсутні атоми кристалу.

Отже, на користь молекулярного кластерного методу можна привести наступні доводи [9]:

1) завдання розрахунку електронних станів нескінченного твердого тіла зводиться до квазімолекулярного завдання;

2) кластерні підходи легко моделюють дефектні центри твердих тіл і їх поверхні;

3) розглядаючи кластер як квазімолекулу, принципово можливо врахувати електростатичну взаємодію виділеного фрагмента (кластера) із залишком твердого тіла.

2. Необхідно також відзначити недоліки кластерних молекулярних моделей:

1) якщо не брати додаткових заходів, то у виділеному кластері існують обірвані зв'язки (нескомпенсовані валентності), що створює нееквівалентність ідентичних атомів всередині і на межі кластера;

2) в енергетичному спектрі моделі через існування межі кластера виникають поверхневі стани, які не властиві об'ємній фазі твердого тіла (ці стани локалізовані в забороненій зоні і не мають фізичного смислу);

3) під час насичення некомпенсованих валентностей певним числом електронів кластер

виявляється сильно зарядженим, що призводить до зміни розподілу електронної густини;

4) застосування кластерної моделі для досконалого кристала пов'язане з принциповими труднощами, які зумовлені розходженням симетрії кристала і кластера. Кластер має симетрію більш низьку, ніж точкова симетрія кристала, що ускладнює використання даного підходу в рішеннях, в яких суттєве значення має симетрія виділеного центру і ближній порядок.

3. У працях [4-7] розроблена квазімолекулярна модель орбітально-стехіометричного кластера, що є розвитком моделі кластера з межовими псевдоатомами. Основні положення теорії псевдомолекулярного орбітально-стехіометричного кластера [7] зводяться до наступного:

1) Якщо в кристалі атоми хоча б одного виду утворюють хемічні зв'язки локалізованого характеру, то кластер вибирається так, щоб такі атоми були межовими. У базисний набір атомних орбіталей (АО) кластера від межових атомів (МА) включаються тільки ті локальні орбіталі (ЛО), які спрямовані «всередину» кластера. Такий спосіб вибору МА забезпечує квазінезалежність (принаймні, згідно ковалентної складової повної енергії) виділеного фрагмента від іншої частини системи.

2) Досліджуваний кластер повинен відображати стехіометрію кристалу, тому не може бути вибраний довільно. Це означає, що атоми різного виду повинні правильно співвідноситися між собою кількісно. Оскільки МА беруть участь не всіма своїми АО, слід вважати, що стехіометрія кристала передається вірно, якщо має місце правильне співвідношення між всіма типами АО (або ЛО) різних видів атомів. Таким шляхом отримуємо орбітально-стехіометричний кластер (ОСК).

3) Число електронів, що припадає на обраний ОСК, відповідає валентній оболонці псевдомолекули. Цим забезпечується електронейтральність кластера, що моделює об'єм кристалу.

4) У зв'язку з тим, що в ОСК втрачається відмінність між «внутрішніми» і межовими атомами, МО ОСК відповідають одноелектронним станам модельованого кристалу. Не виникає станів, обумовлених межовими ефектами. Рівні енергії МО відображають зонну структуру кристала навіть для порівняно невеликих за обсягом кластерів і наближаються до істинної структури одноелектронних рівнів кристала під час збільшення розмірів ОСК.

5) Запропонований спосіб псевдомолекулярного кластера дозволяє, поряд з правильним урахуванням стехіометрії кристала, передати його точкову симетрію. Зонна структура кристала передається тим краще, чим ближче симетрія виділеного кластера до симетрії кристала. У разі ОСК зберігається симетрія і геометрія виділеного центру і його оточення, що особливо важливо для завдань, пов'язаних з різного роду дефектами в кристалах (вакансії, домішкові атоми та ін.).

6) **Оптимальний розмір** ОСК залежить від характеру розв'язуваного завдання, типу кристалічної ґратки, швидкості збіжності рішення під час використання конкретних розрахункових методів.

7) **Для знаходження** МО, зарядового розподілу, енергетичних характеристик, для дослідження характеру хемічного зв'язку до ОСК можна застосувати ті ж розрахункові квантово-хемічні методи, які розвинені в теорії молекул [9]. Деяка специфіка в їх застосуванні пов'язана тільки з тим, що в базисний набір валентних АО можуть входити ЛО, що представляють собою різного типу гібридні атомні орбіталі.

4. **Побудований таким чином** псевдомолекулярний ОСК згідно орбітального складу ідентичний одній або кратному числу формульних одиниць. Елементарна чарунка (E_k) модельованого кристала містить атоми різного виду в тому ж кількісному співвідношенні, що й у формульній одиниці. Тому, завжди можна вибрати для ОСК орбітальний, електронний та остовний склад таким же чином, як і у реальному кристалі. Такий ОСК являє собою елементарну псевдочарунку (ЕПЧ), трансляційне повторення якої відтворює «орбітальну» структуру кристалічної ґратки. Результати, що представлені в роботі [9], показують, що метод ОСК у сукупності з відповідними квантово-хемічними методами може бути успішно застосований до вивчення електронної будови, енергетичних характеристик та інших властивостей кристалів і їх об'ємних і поверхневих дефектів. Найбільшою мірою модель ОСК придатна для ковалентних та йонно-ковалентних кристалів.

2.3. Вибір кластера для розрахунку.

1. **Розглянемо характер зв'язку Zn-S**, взявши до уваги їх електронну конфігурацію складових атомів: ($Zn-3d^{10}4s^2$, $S-3s^23p^4$). Тобто, у системі Zn-S присутні два електрони металу та чотири електрони халькогену. Кожен атом металу халькогену має чотири сусідні атоми халькогену (металу), звідки слідує, що у зв'язку Zn-S бере участь «півтора електрона» атома халькогену та «половина» електрона атома металу (два електрони на один зв'язок).

2. **Граничні умови кластерів** утворювалися на основі наступних висновків. Граничному атому Сульфуру відповідає «півтора» електрони на зв'язок. Тобто, залишається «2,5 електрони», які некомпенсовані. Для нейтралізації цих електронів у кластер додавалися атоми Карбону, які забирають чотири електрони від халькогену і ще один некомпенсований електрон нейтралізується атомом Гідрогену. Тобто, на двох атомах Сульфуру є 5 некомпенсованих електронів, які скомпенсовуються 5 електронами атомів Карбону і Гідрогену. Ще однією важливою умовою вибору даних граничних умов є практично однакові значення електронегативностей атомів Сульфуру і Карбону.

3. **Збереження геометричних параметрів** після оптимізації у межах 2% похибки доводить

раціональність даного вибору. Застосування представленої кластерної моделі дозволяє проводити розрахунки термодинамічних характеристик з достатньою точністю навіть під час використання невеликих кластерів.

4. **Тобто, у обчисленнях використовувалися** дві кластерні моделі цинк халькогенідів. Модель А включає атом цинку, який оточений двома двоендатними лігандами, і має загальну формулу $ZnC_2H_2S_4$ (рис. 1 а). Кластер В, загальна формула якого $Zn_4C_6H_6S_{13}$, містить атом цинку, який оточений чотирма атомами халькогену, що відповідає реальному кристалу; всі ці атоми чотирикоординовані (рис. 1 б).

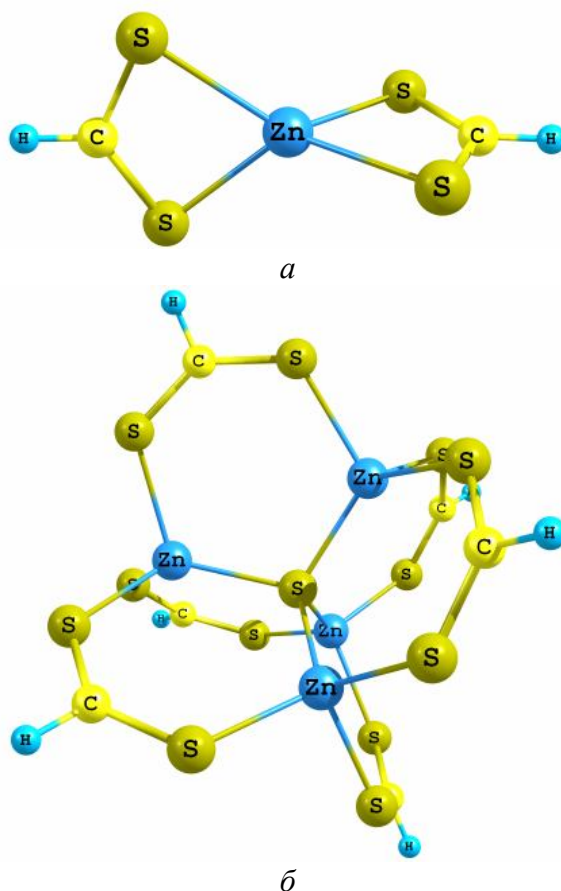


Рис. 1. Модель кластерів А ($ZnC_2H_2S_4$) (а) і В ($Zn_4C_6H_6S_{13}$) (б) відповідно.

III. Методика розрахунку

1. **Розрахунок проводили за допомогою** пакету програм Firefly в рамках обмеженого методу Хартрі-Фока з використанням валентного базисного набору SBKJC, який включає ефективний остовний потенціал [10]. Візуалізація просторових структур здійснювалася з використанням Chemcraft.

2. **У результаті розрахунку були отримані** значення енергії утворення, ентальпії утворення, ентропії, потенціалу Гіббса та теплоємностей за сталим тиском та сталим об'ємом кристалів ZnS. Під час обчислення енергій утворення, ентальпій

утворення, ентропії та потенціалу Гіббса використовувалася наступна методика врахування початкових умов, яка показана на прикладі ентальпії. Спочатку розраховувались ентальпія утворення кластера А (рис. 1) за формулою:

$$\Delta H = T - \sum E_{el} + \sum H_{at}, \quad (14)$$

де ΔH – ентальпія утворення;

T – загальна енергія системи;

E_{el} – електронна енергія атомів, що складають систему (в атомарному стані);

H_{at} – енергія атомізації атомів.

Загальна та електронна енергії системи бралися з результатів розрахунку, а всі інші величини – із довідникових даних.

Аналогічним чином була розрахована ентальпія утворення кластера В. Після цього від ентальпії утворення кластера В віднімалися потрібна величина ентальпії утворення кластера А, тобто, від величини ентальпії кластера, що складається із фрагменту кристала сфалериту та трьох лігандів, віднімалась ентальпія трьох лігандів. Отримане значення цієї величини можна віднести до реального кристала [9].

3. Далі, на основі обчислених коливальних спектрів, був проведений розрахунок термодинамічних характеристик кристалів ZnS за різних температур.

У випадку розрахунку теплоємностей від величини теплоємності утворення більшого кластера віднімалась певна величина теплоємності меншого кластера. Тобто, від C_p (C_v) кластера, що складався з фрагменту кристала ZnX та трьох лігандів, віднімалась C_p (C_v) трьох лігандів. Отримане значення теплоємностей за сталим тиском та сталим об'ємом можна віднести до кристалів цинк халькогенідів.

IV. Результати та обговорення

У табл. 1 представлені табличні і розраховані значення геометричних і термодинамічних параметрів за нормальних фізичних умов. Також показано відхилення між величинами, із яких видно задовільну точність даних розрахунків у порівнянні із табличними результатами.

4.1. Теорія теплоємності твердих тіл Дюлонга і Пті.

1. За класичною молекулярно-кінетичною теорією розрахунки теплоємності ґрунтуються на законі рівномірного розподілу енергій за ступенями вільностей коливань атомів у вузлах ґратки ідеального кристалу первня.

Кристалу, що складається з N атомів, приписують $3N$ коливальних ступенів вільностей атомів вузлів кристалічної ґратки, на кожен з яких припадає енергія kT :

$$dU_{\mu} = 3 \cdot N_A \cdot k dT, \quad (15)$$

де k – константа Больцмана;

T – абсолютна температура;

N_A – стала Авогадро.

Тоді (за новими даними N_A і k) ізохорна мольна теплоємність визначається так:

$$C_{\mu V} = \frac{dU_{\mu}}{dT} = 3N_A \cdot k$$

З іншого боку $dU_{\mu} = 3R_{\mu} dT$. Експериментально, а потім методами молекулярно-кінетичної теорії доведено, що за середніх і високих температур (вище кімнатних) масова теплоємність твердого тіла дорівнює приблизно:

$$C_V = 3R \approx \text{const}. \quad (16)$$

Відповідно мольна теплоємність буде дорівнювати $\mu C_V = \mu 3R$, звідки:

$$C_{\mu V} = 3R_{\mu}. \quad (17)$$

Таблиця 1

Основні фізико-хімічні параметри Zn-S

Параметр	Літературні дані [11-13]	Розрахунок	Похибка
Стала ґратки - сфалерит	$a = 0,5409 \text{ нм}$	$a = 0,55 \text{ нм}$	2%
- в'юрцит	$a = 0,3826 \text{ нм}$ $c = 0,62615 \text{ нм}$	—	—
Відстань між різнойменними атомами	0,236 нм	0,241 нм	2%
Тепло утворення за $p, T = \text{const}$	$-\Delta H = 205,5 \text{ кДж/моль}$	$-\Delta H = 210,4 \text{ кДж/моль}$	4%
Ентропія	$S^0_{298,15} = 57,8 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}$	$S^0_{298,15} = 60,4 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}$	4%
Теплоємність	$C^0_{298,15} = 45,5 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}$	$C^0_{298,15} = 42,3 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}$	7%

2. На відміну від хемічних сполук, хемічні первні у твердій фазі знаходяться в атомарному стані, навіть у тих випадках, коли в газовій фазі атоми даного первня утворюють молекулу, тому під час розрахунків $C_{\mu\nu}$ величину R_{μ} необхідно ділити не на молекулярну, а на атомну масу. На кожну ступінь вільностей коливального руху (потенціальної та коливальної частин) атомів кристалу первня в ізохорній мольній теплоємності припадає величина, яка чисельно дорівнює універсальній газовій сталій R_{μ} .

Отримані значення теплоємностей за сталим тиском C_p та сталим об'ємом C_v за різних температур відображено на рис. 2. Також, на рис. 2 приведені експериментальні результати ізохорної теплоємності, які взяті з робіт [14, 15]. Як видно з рис. 2, результати квантово-хемічних розрахунків задовільно описують експеримент і теоретичні розрахунки інших авторів. Зокрема, значення C_p та C_v зростають на всьому представленому температурному діапазоні. За низьких температур спостерігається швидке зростання значення теплоємностей, а при більш високих – тенденція зростання стає слабшою і наближається до границі Дюлонга і Пті.

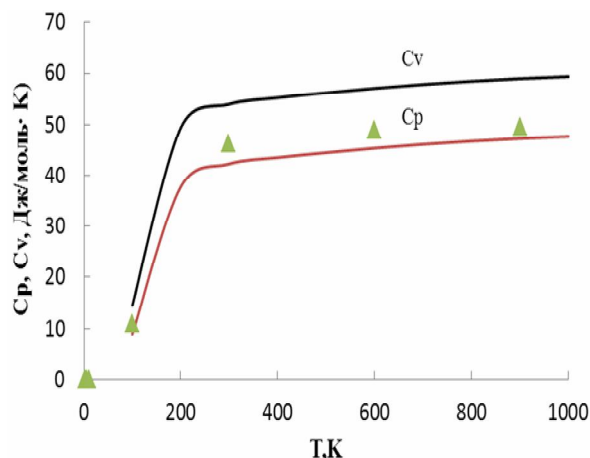


Рис. 2. Температурні залежності теплоємностей за сталим тиском (C_p) та сталим об'ємом (C_v) відповідно; точки взяті із експериментальних результатів, представлених у [14, 15].

Аналітичні вирази одержаних температурних залежностей теплоємностей за сталим тиском та об'ємом відповідно описуються наступними рівняннями (18) і (19):

$$C_p = -3 \cdot 10^{-15} T^6 + 10^{-11} T^5 - 2 \cdot 10^{-8} T^4 + 2 \cdot 10^{-5} T^3 - 0,0064 T^2 + 1,3718 T - 59,056; \quad (18)$$

$$C_v = -3 \cdot 10^{-15} T^6 + 10^{-11} T^5 - 2 \cdot 10^{-8} T^4 + 2 \cdot 10^{-5} T^3 - 0,0064 \cdot T^2 + 1,3725 \cdot T - 75,72. \quad (19)$$

4.2. Стандартні величини.

Стандартні енергія у формі тепла та ентальпія утворення речовини, ентропія являються найбільш суттєвими термодинамічними функціями і параметрами. У той же час їх експериментальне

визначення часто супроводжується значними труднощами методичного і технічного характеру. Тому, розвиток розрахункових методів визначення цих величин є актуальним.

Розраховано температурні залежності енергії у формі тепла утворення, ентальпії утворення та потенціалу Гіббса. Як видно з рис. 3, на всьому температурному діапазоні спостерігається швидке зростання потенціалу Гіббса за високих температур, що є закономірним для напівпровідникових кристалів у кубічній модифікації.

Температурні залежності тепла утворення, ентальпії утворення та потенціалу Гіббса для кристалів цинк сульфідів представлені на рис. 3. Їх аналітичні вирази мають вигляд:

$$\Delta G^0 = 0,3796 \cdot T + 170,7; \quad (20)$$

$$\Delta E^0 = 0,0605 \cdot T + 152,85; \quad (21)$$

$$\Delta H^0 = 0,0439 \cdot T + 152,85. \quad (22)$$

За рис. 4 аналітичний вираз температурної залежності ентропії кристалів ZnS має вигляд:

$$\Delta S^0 = 8 \cdot 10^{-8} \cdot T^3 - 2 \cdot 10^{-4} \cdot T^2 + 0,2481 \cdot T + 3,3553. \quad (23)$$

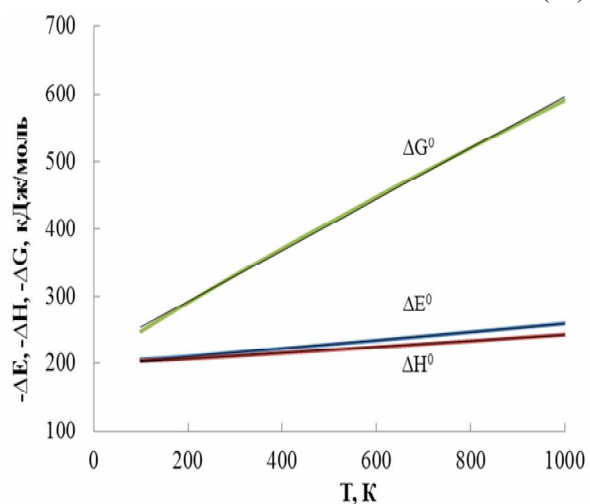


Рис. 3. Температурна залежність стандартних величин енергії утворення, ентальпії утворення та потенціалу Гіббса кристалів ZnS.

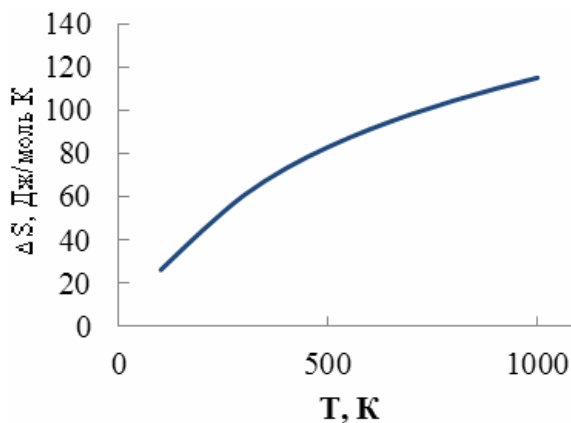


Рис. 4. Температурна залежність стандартної ентропії кристалів ZnS.

Висновки

1. На основі кристалічної та електронної будови кубічного ZnS запропоновано кластерні моделі для розрахунку геометричних та термодинамічних параметрів цинк халькогенідів, а також представлено методику врахування граничних умов для даних моделей. Побудовано температурні залежності характеристичних функцій кристалів цинк халькогенідів.

2. Установлено, що кластерні моделі необхідно створювати на основі відомих даних про структуру та електронні властивості кристалів цинк сульфід. Показано, що раціональний вибір граничних умов дозволяє використання молекулярних моделей з невеликою кількістю атомів.

3. У теплових розрахунках для термічних параметрів (p , V , T) термодинамічного стану характерні їх абсолютні числові значення, а для калориметричних параметрів (U , H , S), а також для приросту термодинамічних потенціалів Гельмгольца ΔF та Гіббса ΔG важливі їх зміни в термодинамічних процесах. Тобто, розрахунок зводився до визначення відносних значень цих величин і виконується відносно так званого нульового стану.

4. За означенням хемічної термодинаміки зміна ентальпії утворення пов'язана із зміною потенціала Гіббса наступним співвідношенням: $\Delta H = \Delta G + T\Delta S$. А також правдиво те, що під час наближення до абсолютного нуля температур перший доданок є визначальним, тобто $\Delta H \approx \Delta G$, а за достатньо високих температур – $\Delta H \approx T\Delta S$. Результати представлені на рис. 1 і 2 у межах похибки вписуються у дану теорію, що підтверджує правдивість отриманих результатів.

5. Необхідно також відзначити, що розрахункові значення ΔF , ΔH , ΔG та ΔS за нормальних фізичних умов перевищують табличні значення. А у випадку телесмностей – вони є заниженими. Такий хід кривих, на нашу думку, пов'язаний із використанням різних методик розрахунку кожної з підгруп представлених параметрів.

6. Показано, що запропонований метод аналізу молекулярних моделей придатний для розрахунку термодинамічних параметрів утворення кристала. Зокрема здійснено порівняння розрахованих параметрів із табличними даними за нормальних фізичних умов. Задовільна точність розрахунку обумовлена як вибором адекватної моделі, так і взаємною компенсацією систематичних похибок.

Література

1. **Gangadharan R., Jayalakshmi V., Kalaiselvi J., Mohan S., Murugan R., Palanivel B.** Electronic and structural properties of zinc chalcogenides ZnX (X=S, Se, Te) // Journal of Alloys Compounds. – 2003. – Vol. 359. – P. 22-26.
2. **Qteish A., Munoz A.** Stability and structural properties of ZnS and ZnSe under high pressure // Physica Status Solidi (b). – 2001. – Vol. 223. – P. 417-423.
3. **Giuliano Mallocci, Letizia Chiodo, Angel Rubio, and Alessandro Mattoni.** Structural and Optoelectronic Properties of Unsaturated ZnO and ZnS // Nanoclusters. J. Phys. Chem. – C, Vol. 116. – 2012. – P. 8741-8746.
4. **Губанов В.А., Курмаев Е.З., Ивановский А.Л.** Квантовая химия твёрдого тела. – Москва: Наука, 1984. – 304 с.
5. **David C. Young.** Computational Chemistry: A Practical Guide for Applying Techniques to Real-World Problems. – 2001 John Wiley & Sons, Inc. – P. 370.
6. **Зленко Д.В., Мамонов П.А., Нестеренко А.М.** Современные методы молекулярного моделирования / МГУ им. Ломоносова. – Лаб. теор. физики, 2007. – С. 37.
7. **Запороцкова И.В.** Углеродные и неуглеродные наноматериалы и композитные структуры на их основе: строение и электронные свойства: [монография] И.В. Запороцкова. – Волгоград: Изд.-во ВолГУ, 2009. – 390 с.
8. **Чернышев В.А., Ларин А.В.** Моделирование наноструктур с помощью программных пакетов Gulp и Gamess. – Екатеринбург: Уральский гос. Ун-т, 2007. – 47 с.
9. **Гребенюк А.Г.** Наукові записки НАУКМА // Хімічні науки. – Т. 18. – 2000. – С. 25-33.
10. **Granovsky.** PC GAMESS version 7.0, <http://classic.chem.msu.su/gran/gamess/index.html>.
11. **Редкол.: Зефирова Н.С.** (гл. ред.) и др. Химическая энциклопедия: в 5 т.: т. 5: Триптофан – Большая Российская энцикл. – Москва: Ятросхимия, 1995. – 458 с.
12. **Под ред. Глушко В.П.** Термодинамические свойства индивидуальных веществ. – В 4-х т.: т. 3. – Москва: Наука, 1978-1981. – 345 с.
13. **William M Haynes.** CRC handbook of chemistry and physics: a ready-reference book of chemical and physical data // Boca Raton, Fla.: CRC Press, 2010.
14. **Hu Cui-E., Zeng Zhao-Yi, Cheng Yan, Chen Xiang-Rong, and Cai Ling-Cang.** First-principles calculations for electronic, optical and thermodynamic properties of ZnS // Chinese Physics B. – Vol. 17, N 10. – 2008. – P. 3867-3874.

15. **Hu E.C., Sun L.L., Zeng Y.Z., Chen R.X.** Pressure temperature induced phase transition of ZnS from first-principles calculations // Chinese Physics Letters. – Vol. 25. – 2008. – P. 675-678.
16. **Wang S.Q.** First-principles study of the anisotropic thermal expansion of wurtzite ZnS // Applied Physics Letters. – Vol. 88, N 6. – 2006. – P. 061902-061902-3.
17. **Litvinenko V.F. and Bolgar A.S.** Automatic calculation of thermodynamic functions for compounds of variable composition, in: The Electronic Structure and Properties of Refractory Compounds and Alloys, and Their Application in Materials Science // Institute for Problems of Materials Science. – Kiev: National Academy of Sciences of Ukraine. – 2000. – P. 26-33.
18. **Jean-Pierre Corriou, Roger Gely, Philippe Viers.** Thermodynamic and kinetic of the pressure leaching of zinc sulfide in aqueous sulfuric acid // Elsevier, Hydrometallurgy. – Vol. 21, N 1. – August 1988. – P. 86-102.

Паращук Тарас Олексійович – аспірант кафедри фізики і хемії твердого тіла.

Чобанюк Володимир Михайлович – кандидат фізико-математичних наук, доцент кафедри фізики і хемії твердого тіла, проректор.

Фреїк Наталія Дмитрівна – студентка Інституту природничих наук.

Бойчук Володимира Михайлівна – кандидат хімічних наук, доцент кафедри теоретичної і експериментальної фізики.

Рецензенти:

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

Галій П.В. – доктор фізико-математичних наук, професор кафедри фізики напівпровідників Львівського національного університету імені Івана Франка.

УДК 581.165.674

О.Г. Сіренко

Вплив біопрепаратів на проростання насіння та ріст кипарисовика Лавсона

*Національний ботанічний сад імені М.М. Гришка НАНУ,
вул. Тімірязєвська, 1, м. Київ, 01014, Україна*

У статті подані результати впливу біопрепаратів "Мікофлор", "ЕМ", "Клепс" на проростання насіння та ріст *Chamaecypariss lawsoniana* Parl. Досліджено анатомічні особливості мікоризи та параметри мікоризації.

Ключові слова: мікориза, кипарисовик, штучна мікоризація.

О.Н. Sirenko

Effects of Biologicals on Germination Seeds and Growth of *Chamaecypariss Lawsoniana*

*M.M. Gryshko National Botanic Garden NASU,
1, Timiryazevska Str., Kyiv, 01014, Ukraine*

There are results of research of affection biologicals "EM" and "Kleps" on germination seeds and growth of *Chamaecypariss lawsoniana* Parl. Also anatomy and characteristics of mycorrhization were investigated.

Key words: micorrhiza, *Chamaecypariss*, simulate mycorrhization.

Стаття постуила до редакції 11.10.2012; прийнята до друку 09.11.2012.

Вступ

1. На сьогодні стратегія розвитку інтродукції рослин повинна бути переосмислена і сформульована з урахуванням здатності видів до швидкого адаптивного реагування і саморегуляції у відповідь на дію як природних, так і антропогенних чинників [5, 16]. На сьогоднішній день має місце явна недооцінка еволюційного та екологічного значення мікоризних асоціацій. Вони практично не враховуються у ботанічних, фізіологічних, екологічних дослідженнях [11].

2. Розуміння адаптаціогенезу в еколого-генетичному і еволюційному аспектах у даний час доповнено кібернетичними концепціями адаптивності не тільки у відношенні організмів, але і будь-яких надорганізованих систем та біосистем [4]. Створення надорганізованої системи симбіотичних партнерів з максимальної участю консор-

бентів повинно стати метою забезпечення ефективної адаптації та стійкості інтродукційних популяцій [5, 13].

3. Системний підхід і використання нових наукових розробок, оцінка ризиків у інтродукційному процесі повинно мати визначальне значення, оскільки орієнтація на "ручне управління" системою компонентів інтродукційних популяцій безперспективно, окрім того, вихідний матеріал для інтродукції не є невичерпним [2]. Реалізація концепції пріоритетності біотичних відносин консорбентів у інтродукційних популяцій, а саме врахування симбіотичних взаємин видів створює більше можливостей для прояву адаптацій [5].

4. Забезпечити стійке підтримання життя на планеті можна лише на основі знання законів формування і функціонування біологічних систем. Адже людство пройшло набагато коротший шлях розвитку, ніж біосфера Землі, яка за багато міль-

йонів років існування повністю сформувала зв'язки, механізми та окремі ланки цих механізмів. Людина, самовпевнено бажаючи “поліпшити” природу, порушує хід природних процесів [5, 6]. Згідно третього закону Б. Коммонера [7] “природа знає краще”: глобальна екосистема не повинна бути об'єктом покращення, її неможливо замінити якимось штучним варіантом природної субстанції, і саме еволюційно-аналоговий підхід повинен превалювати в інтродукції рослин, зважаючи на ієрархічну стійкість інтродукційних популяцій, у відповідності зі стійкістю кожного з блоків ієрархії (вища рослина – мікроценоз) [5, 16]. Сьогодні найбільш розповсюдженою помилкою у підвищенні адаптивної здатності видів та популяцій є перевага хеміко-техногенних методів ведення інтродукційного процесу, що супроводжується деградацією і забрудненням ґрунтів і екосистеми в цілому [5]. Штучне введення органічних і хемічних речовин, які не існують у природі, а створені людиною, але беруть участь у живій системі, швидше завдасть шкоди, ніж користи. Одним із найдивовижніших фактів у біохемії живих речовин є те, що для будь-якої органічної субстанції, виробленої живими істотами, в природі є фермент, здатний цю субстанцію розкласти. Тому, коли людина синтезує нову органічну сполуку, яка за структурою значно відрізняється від природних речовин, цілком ймовірно, що для неї немає відповідного розкладаючого ферменту, й ця речовина буде накопичуватися. Перевага біопрепаратів – це комплексний позитивний вплив, що дозволяє вносити препарати в мінімальних дозах. Так як біопрепарати є природними речовинами, то вони не накопичуються в оточуючому середовищі, і не забруднюють його [3].

5. У роботі досліджено вплив біопрепаратів на проростання насіння та ріст кипарисовика Лавсона (*Chamaecyparis Lawsoniana* Parl.). Кипарисовик Лавсона природньо зростає у Північній Америці в горах Каліфорнії і Орегона в долинах прибережних гір на вологих ґрунтах. Культивується в Європі з 1854 року. В культурі використовується в озелененні як декоративний вид для алейних, групових та солітерних посадок. Утворює велику кількість культиварів. В умовах зростання урбанічних процесів важливе соціальне, екологічне та економічне значення мають деревні види, що мають здатність нівелювати несприятливі для людини умови міста. У той же час екологічне навантаження в містах призводить до зниження резистентності організмів до забруднення, передчасного старіння, пошкодження хворобами та шкідниками. Підвищення життєвості, стійкості до несприятливих природних умов, до патогенів та шкідників у видів з високим ступенем мікотрофізму, яким є і кипарисовик Лавсона, можливе шляхом використання екологічно безпечних препаратів, що містять мікоризоутворюючі гриби-симбіонти.

I. Матеріали та методи

Штучна мікоризація кипарисовика Лавсона (*Chamaecyparis lawsoniana*) проводилась на етапі висіву насіння в ґрунт. Крім того, насіння на годину замочувалось у розчині тих же препаратів, що вносились згодом у ґрунт.

Як инокуляти використовувались біопрепарати:

1. “Мікофлор для хвойних”, що містить міцелій *Suillus luteus*, *Suillus gravillei*, *Amanita muscaria*, *Amanita gemmata*, *Scleroderma areolatum*.

2. “Мікофлор для рододендронів”, що містить мікоризоутворюючі гриби роду *Oidiodendron* та *Hymenoscyphus*.

3. “ЕМ”, що містить фотосинтетичні бактерії (синтезують амінокислоти, нуклеїнові кислоти, біологічно активні речовини, цукри), бактерії молочної кислоти (синтезують молочну кислоту), дріжджі (синтезують гормони, ферменти, антибіотики), актиноміцети (синтезують антибіотики), ферментуючі гриби (*Aspergillus* і *Penicillium* синтезують етиловий спирт, естери, антибіотики).

4. “Клепс” – природні ізоляти *Klebsiella oxytoca* ВН-13 – 10×10^9 , *Bacillus mucilaginosus* В-4901 – 10×10^8 кл/г.

Препарат “ЕМ” використовувався як індуктор мікоризоутворення.

Зразки коренів піддавались мацерації за методикою І.А. Селіванова [14] протягом 3-х годин з наступним фарбуванням їх аніліновим синім та диференціацією в молочній кислоті. Для дослідження зразків використовувались світлові мікроскопи Primo Star (Carl Zeiss, Jena, Німеччина), що обладнані цифровим фотоапаратом Canon Power Shot A640.

II. Результати та обговорення

Для кипарисовика Лавсона характерне утворення мікоризи ектоендотрофного типу [27], чи везикулярно-арбускулярного типу (ВАМ) [17-20, 23, 25, 30].

ВАМ є самим розповсюдженим типом симбіозу серед рослин. Багатьма дослідниками встановлено, що такий симбіоз сприяє росту та розвитку рослин, життєдіяльність багатьох трав'янистих та деревних видів неможлива від ендотрофних взаємовідносин [8, 10, 28]. Накопичено значний фактичний матеріал про різноманітний позитивний вплив ВАМ на продуктивність, життєвість, резистентність видів до стресів та патогенів [20]. Біопрепарати, що містять мікоризоутворюючі гриби, стимулюють ріст та активність корисної ґрунтової мікрофлори, синтезують стимулюючі ріст речовини та вітаміни групи В, завдяки антагоністичним властивостям пригнічують розвиток патогенів, оздоровлюючи тим самим ґрунтовий біоценоз [1, 12, 15, 22, 26, 29].

Безумовна користь ендомікоризи для росту і розвитку рослин у природних та особливо штучних умовах незаперечна. На сьогоднішній день опрацьовано багато способів використання ендомікоризних грибів [1, 9, 15, 22, 26, 29, 31]. Недоліком штучної мікоризації є висока собівартість инокулятив. У ґрунті є достатньо видів аборигенних ендомікоризних грибів, які пригнічуються при використанні інтенсивних технологій. Активація нативних ВАМ-грибів за допомогою різноманітних заходів може знизити ґрунтовому і підвищити продуктивність і стресостійкість рослин.

Тому актуальним є вивчення та розробка заходів з активації росту та розвитку природних та інтродукованих ендомікоризних грибів у коренях рослин, знаходження речовин індукторів мікосимбіотрофізму та пошук активації мікосимбіотрофізму в умовах культури.

Результати штучної мікоризації, які реєструвались через один вегетаційний сезон після висіву, представлені у табл. 1 та на рис. 1.

Як видно з табл. 1, внесення біопрепарату “Мікофлор для хвойних” не вплинуло на кількість пророслого насіння, а “Мікофлор для рододендронів” і “ЕМ” та “Клепс” майже вдвічі знизили ґрунтову схожість насіння кипарисовика Лавсона. Можливо внесення біопрепаратів слід проводити після появи сходів, а не разом з висівом насіння. Внесення “Мікофлор для рододендронів” та “ЕМ” позитивно вплинуло на розвиток кореневої системи, збільшивши довжину коренів першого порядку на 8,4 см, або 71%, а висоту надземної частини на 1,4 см, або 41% порівняно з контролею.

Біопрепарат “Мікофлор для хвойних” не вплинув на параметри життєвості сіянців. Біопрепарат “Клепс” виявився не лише неефективним, а й виявив ефект пригнічення: вдвічі знизив ґрунтову

схожість насіння; на 38% зменшив довжину коренів; на 29% висоту надземної частини.

Нами вивчалися параметри мікоризації сіянців кипарисовика Лавсона. У даного виду спостерігаються (рис. 2) склероцієвидні інтрацелюлярні структури, спори та гіфи*. Везикул, що характерні для ВАМ не спостерігається.

Н, L, S

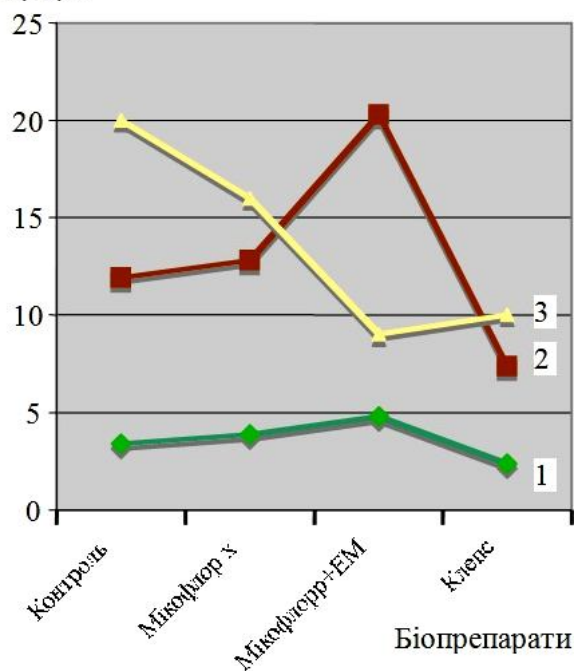


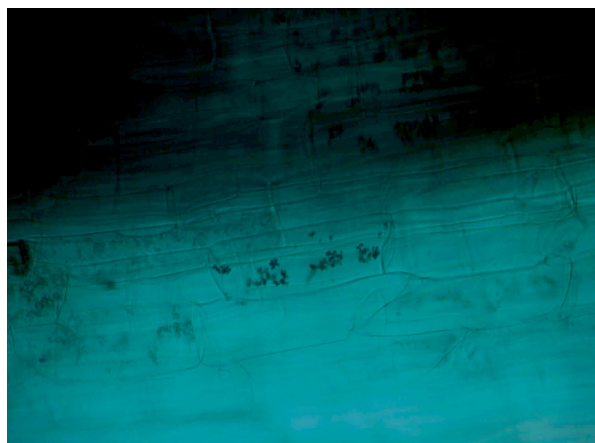
Рис. 1. Морфометричні параметри сіянців *Chamaecyparis Lawsoniana* з використанням біопрепаратів: 1 – висота надземної частини (Н), см; 2 – довжина коренів (L), см; 3 – ґрунтова схожість (S), %.

Таблиця 1

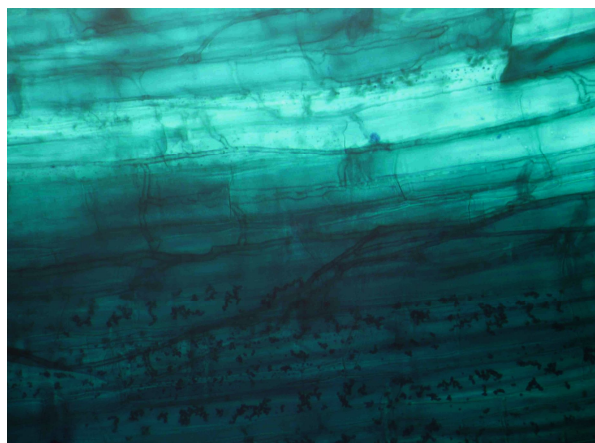
Результати впливу біопрепаратів на проростання насіння та ріст сіянців *Chamaecyparis Lawsoniana*

№ досліджу	Ґрунтова схожість насіння, %	Довжина коренів 1-го порядку, см	Висота надземної частини, см	Інтенсивність мікоризної інфекції, %	Щільність мікоризної інфекції, бали
3/1 Контроль	20	11,9±0,6	3,4±0,2	14	0,8±0,04
3/2 “Мікофлор для хвойних”	16	12,8±0,6	3,9±0,2	58	2,1±0,11
3/3 “Мікофлор для рододендронів”+ “ЕМ”	9	20,3±1,0	4,8±0,2	90	2,5±0,13
3/4 “Клепс”	10	7,4±0,4	2,4±0,1	82	2,4±0,12

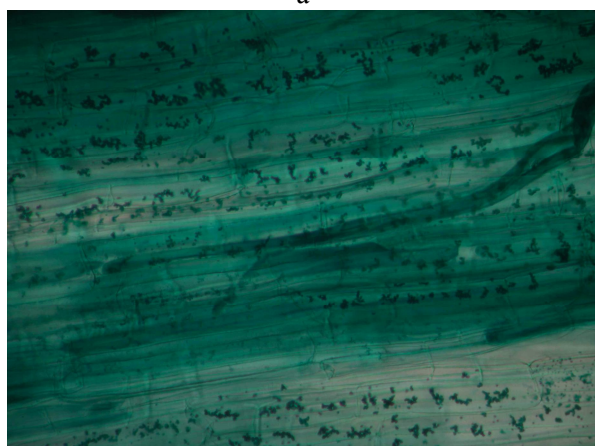
* **гіфи** (гр. *hyphē* – тканина, павутина). Грибні відростки. Мікроскопічні прості або розгалужені нитки, з яких формуються вегетативні (грибниця, або міцелій) та плодові тіла гриба. Гіфи складаються з однієї (у низьких грибів) або багатьох (у вищих грибів) клітин.



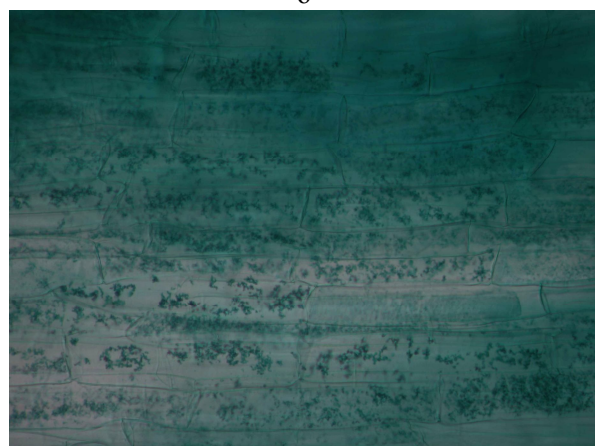
а



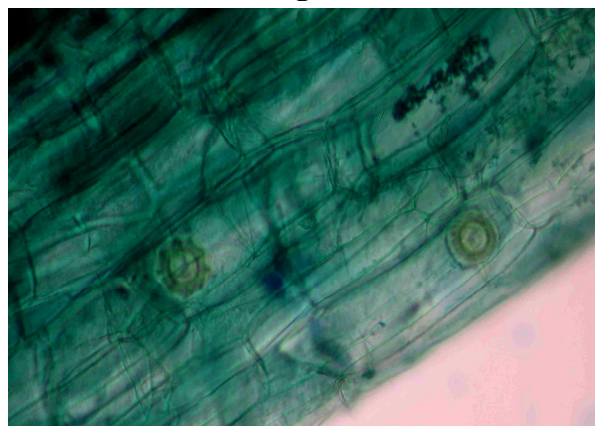
б



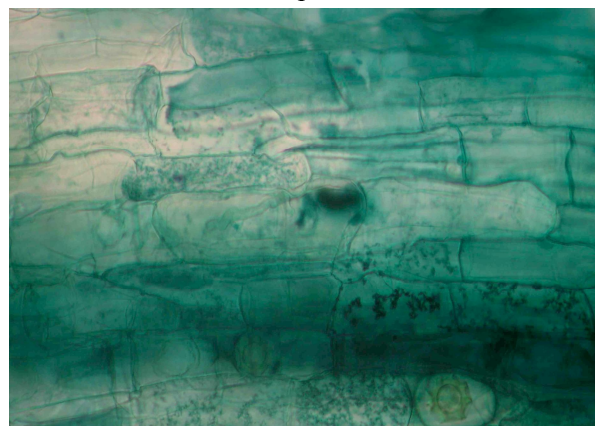
в



г



д



г

Рис. 2. Мікоризні структури сіянців *Chamaecyparis lawsoniana*: а – склероцієвидні інтрацелюлярні структури в контролі; б – гіфи та склероцієвидні інтрацелюлярні структури під час инокуляції “Мікофлор для хвойних”; в, г – гіфи та склероцієвидні інтрацелюлярні структури під час инокуляції “Мікофлор для рододендронів” та “ЕМ”; г, д – спори та склероцієвидні інтрацелюлярні структури.

У контролі спостерігається спонтанна мікоризація (табл. 1, рис. 1) з частотою трапляння мікоризної інфекції до 14% і щільністю 0,8 балів. Як видно з рис. 3 та рис. 4, під час инокуляції ґрунту біопрепаратом “Мікофлор для хвойних” зросла інтенсивність мікоризації на 44% та щільність мікоризної інфекції на 1,3 бали, хоча це не вплинуло на віталітет сіянців. Це відбулося тому, що даний біопрепарат містить мікоризоутворюючі гриби, що утворюють мікоризу ектотрофного

типу, що не є характерним для даного виду. На препаратах кореня видно (рис. 2) значну кількість гіфів.

Використання біопрепаратів “Мікофлор для рододендронів” та “ЕМ” підвищило частоту трапляння мікоризної інфекції на 76% і щільність мікоризної інфекції на 1,7 бали, при цьому збільшивши довжину коренів першого порядку на 71%, а висоту надземної частини на 41% порівняно з контролею.

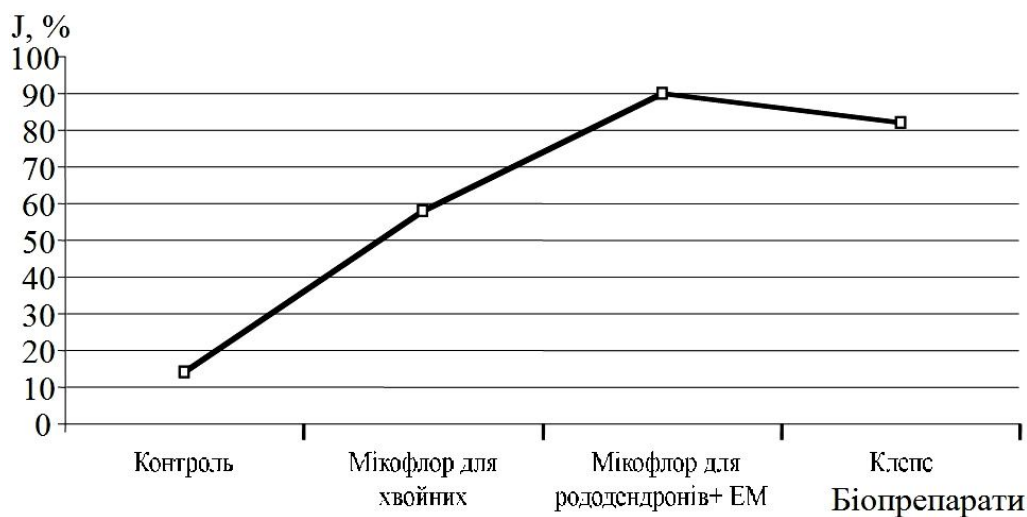


Рис. 3. Вплив біопрепаратів на інтенсивність мікоризації (J) *Chamaecyparis Lawsoniana*.

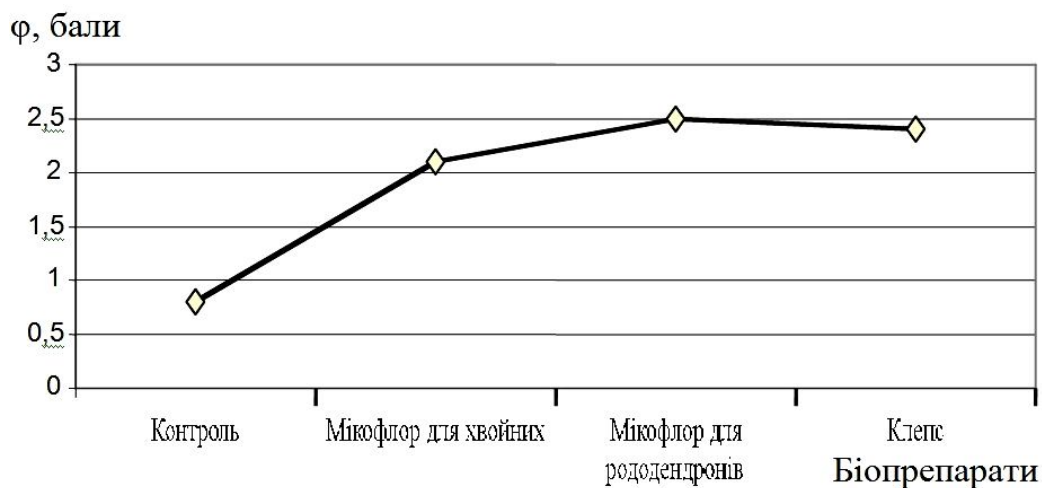


Рис. 4. Вплив біопрепаратів на щільність мікоризації *Chamaecyparis Lawsoniana*.

Препарат “Клепс” спричинив депресію росту, як підземної, так і надземної частини, при цьому параметри мікоризації значно зросли (рис. 3, рис. 4) – частота трапляння мікоризної інфекції – на 68%, щільність мікоризної інфекції – на 1,6 балів, порівняно з контролею. Можливо біопрепарат “Клепс” виступив індуктором мікоризації нативними мікоризоутворюючими грибами. При цьому нативні мікоризоутворювачі, що не притаманні даному виду, утворили непродуктивний тип мікоризи, що призвів до відсутності адекватної імунної відповіді на зараження. При цьому (рис. 2) у клітинах кореня міститься значна кількість спор.

Висновки

1. Внесення біопрепарату “Мікофлор для хвойних” не впливає на кількість пророслого насіння та віталітет особин, хоча підвищило ступінь

мікоризації сіянців. Препарат “Клепс” майже вдвічі знизив ґрунтову схожість насіння, спричинив депресію росту, як підземної, так і надземної частини, при цьому параметри мікоризації значно зросли. Біопрепарат “Клепс” виступив індуктором мікоризації нативними мікоризоутворюючими грибами, що не притаманні даному виду і утворили непродуктивний тип мікоризи.

2. Внесення біопрепаратів “Мікофлор для рододендронів” і “ЕМ” позитивно вплинуло на ріст сіянців, збільшивши довжину коренів першого порядку на 71%, а висоту надземної частини – на 41% порівняно з контролею, при цьому ступінь мікоризації зросла (частоту трапляння мікоризної інфекції – на 76%, щільність мікоризної інфекції – на 1,7 бали). Ґрунтова схожість насіння під час використання даного препарату знизилась вдвічі, тому внесення перепарату слід проводити через деякий час після висіву.

Література

1. **Базилинекая М.В.** Улучшение обеспечения растений макро- и микроэлементами за счет деятельности почвенных микоризных грибов (обзорная информация) / М.В. Базилинекая. – Москва: ВНИИТЭИ Агропром, 1990. – 137 с.
2. **Булах П.Е.** Устойчивость интродуцированных растений с позиций общей теории систем / П.Е. Булах // Интродукція рослин. – 2000. – № 3-4. – С. 44-48.
3. **Дятлова К.Д.** Микробные препараты в растениеводстве / К.Д. Дятлова // Соросовский образовательный журнал. – Т. 7. – № 5. – 2001. – С. 17-22.
4. **Євтушенко Е.О.** До екологічних основ землеробства та рослинництва / Е.О. Євтушенко, В.І. Шанда // Питання біоіндикації та екології. – Запоріжжя: ЗНУ, 2008. – Вип. 13, № 2. – С. 46-53.
5. **Жученко А.А.** Адаптивное растениеводство (эколого-генетические основы) теория и практика. В 3 т. – Москва: Агрорус, 2008, 2009. – Т. 1. – 814 с., Т. 2. – 1098 с., Т. 3. – 958 с.
6. **Иметхенов А.Б.** Экология, охрана природы и природопользование: Учеб. для вузов / А.Б. Иметхенов, А.И. Куликов, А.А. Атутов. – Улан-Удэ: Изд-во ВСГТУ, 2001. – С. 6-26.
7. **Коммонер Б.** Замыкающийся круг: Природа, человек, технология / Б. Коммонер. – Ленинград: Гидрометеиздат, 1974. – 280 с.
8. **Кураков А.** Роль эндомикоризы в минеральном питании сельскохозяйственных растений / А. Кураков, Г. Каверзнева, З. Благовещенская // Агрохимия. – 1985. – № 6. – С. 129.
9. **Маршунова Г.Н.** Приемы инокуляции сельскохозяйственных культур эндомикоризными грибами / Г.Н. Маршунова // Труды ВНИИСХМ. – 1990. – Т. 60. – С. 63-73.
10. **Муромцев Г.С.** Микориза / Г.С. Муромцев // Наука и жизнь. – 1984. – № 12. – С. 38-41.
11. **Мухин В.А.** Эволюционное и экологическое значение микоризных ассоциаций / В.А. Мухин, Д.В. Весёлкин // Фундаментальные и прикладные проблемы популяционной биологии: Тез. докл. Нижний Тагил, 2002. – С. 114-116.
12. **Нусинская М.В.** Активация микосимбиотрофизма регуляторами роста / М.В. Нусинская: автореф. дис. на соиск. науч. степени канд. биол. наук по спец.: 03.00.23 “Биотехнология”. – Санкт-Петербург. – 2000. – 22 с.
13. **Пропоров Н.А.** Генетико-эволюционные основы учения о симбиозе / Н.А. Пропоров // Журнал общей биологии. – 2001. – № 61(6). – С. 472-495.
14. **Селиванов И.А.** Методы количественной характеристики микосимбиотрофизма растений / И.А. Селиванов // Микориза и другие формы консортивных связей в природе. – Пермь. – 1987. – С. 18-24.
15. **Шемаханова Н.М.** Микотрофия древесных пород / Н.М. Шемаханова. – Москва: Издательство АН СССР, 1962. – 374 с.
16. **Шумик М.І.** Микориза рододендрона жовтого (*Rhododendron luteum* Sweet) в природних умовах та в умовах культури / М.І. Шумик, Н.Ю. Белова, О.Г. Сіренко // Вісник Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника. Серія Біологія. – Випуск XV. – Івано-Франківськ. – 2011. – С. 71-78.
17. **Allsop N.** Mycorrhizal status of plants growing in the Cape Floristic Region, South Africa / N. Allsop, W.D. Stock // Bothalia. – 1993. – P. 91-104.
18. **Cantelmos A.J.** Effects of microtopography on mycorrhizal infection in Atlantic white cedar (*Chamaecyparis thyoides* (L.) Mills) / A.J. Cantelmos, J.G. Ehrenfield // Mycorrhiza. – 1999. – P. 175-180.
19. **Fontenla S.** Root associations in *Austrocedrus* forests and seasonal dynamics of arbuscular mycorrhizas / S. Fontenla, R. Godoy, P. Rosso, M. Havrylenko // Mycorrhiza. – 1998. – P. 29-33.
20. **Harley J.L.** A check-list of mycorrhiza in the British flora / J.L. Harley, E.L. Harley // New Phytologist (Supplement). – 1987. – P. 1-102.
21. **Harley J.L.** The significance of mycorrhiza / J.L. Harley // Mycol. Res. – 1989. – V. 92. – № 2. – P. 129-139.
22. **John T.V.** The role of mycorrhizae in plant ecology / T.V. John, D.C. Coleman // Canadian Journal of Botany. – 1983. – Vol. 61, № 3. – P. 1005-1014.
23. **Kough J.L.** Mycorrhizal responsiveness of *Thuja*, *Calocedrus*, *Sequoia*, and *Sequoiadendron* species of western North America / J.L. Kough, R. Molina, R.G. Linderman // Canadian Journal Forest Research. – 1985. – P. 1049-1054.
24. **Maeda M.** The meaning of mycorrhiza in regard to systematic botany / M. Maeda // Kumamoto Journal of Science. – 1954. – Series B. – P. 57-84.
25. **Newman E.I.** The distribution of mycorrhizas among families of vascular plants / E.I. Newman, P. Reddell // New Phytologist. – 1987. – P. 745-751.
26. **Ritter T.** Zur Mykorrhizaentwicklung von Fichten und Tannen in geschädigten Beständen / T. Ritter, G. Weber, I. Kottke, F. Oberwinkler // Biologie in unserer Zeit. – 1989. – P. 9-15.

27. **Thomas P.** Trees: Their Natural History / P. Thomas [Електронний ресурс]. Режим доступу: http://books.google.com.ua/books?id=w6bUF8bOfKEC&pg=PA91&lpg=PA91&dq=mycorrhiza+Cupressaceae&source=bl&ots=UgwsmrhUKC&sig=WlqRiVKG2fk5vauLaMZCLWZwKVM&hl=uk&redir_esc=y#v=onepage&q=mycorrhiza%20Cupressaceae&f=false.
28. **Tinker P.B.** Effects of VAM on plant nutrition and plant growth / P.B. Tinker // *Physiol. 5. – Veget.* – 1981. – Vol. 16. – № 4. – P. 743-746.
29. **Wilkinson D.M.** Metal resistance in trees: The role of mycorrhizae / D.M. Wilkinson, N.M. Dickinson // *Oikos.* – 1995. – № 72. – P. 298-300.
30. **Wolff J.O.** An evolutionary and behavioral perspective on dispersal and colonization of mammals in fragmented landscapes / J.O. Wolff. [Електронний ресурс]. Режим доступу: (<http://ebooks.cambridge.org/chapter.jsf?bid=CBO9780511615757&cid=CBO9780511615757A020>).
31. **Zak B.** Characterization and classification of mycorrhizae of Douglas-fir. II. *Pseudotsuga menziesii* + *Rhizopogon vinicolor* / B. Zak // *Canadian Journal of Botany.* – № 49. – 1971. – P. 1079-1084.

Сіренко Оксана Геннадіївна – кандидат біологічних наук, науковий співробітник відділу ландшафтного будівництва.

Рецензенти:

Булах П.Є. – доктор біологічних наук, старший науковий співробітник відділу ландшафтного будівництва Національного ботанічного саду імені М.М. Гришка Національної академії наук України.

Мазена І.В. – доктор медичних наук, професор катедри біохемії та біотехнології Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника.

УДК 547.791.8

В.І. Мандзюк, І.Ф. Миронюк, В.В. Гуменяк

Електрохімічна інтеркаляція йонів літію в композиційний матеріал Al_2O_3 – графен

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

Методами імпедансної спектроскопії досліджені струмопровідні властивості пірогенного оксиду алюмінію та композиційного матеріалу Al_2O_3 – графен (масове співвідношення $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{C} = 4,6 : 1$). Нашарування графену на частинки пірогенного Al_2O_3 зумовлює збільшення питомої електропровідності композиційного матеріалу на 6 порядків у порівнянні з вихідним матеріалом.

За даними циклічної вольтамперометрії та гальваностатичних вимірювань з'ясована енергетична спроможність літєвих електрохімічних джерел струму з катодами на основі композиційних матеріалів Al_2O_3 – графен і Al_2O_3 – чадь*. Виявлено, що гальванічне джерело з катодом на основі композиту Al_2O_3 – графен характеризується вдвічі вищими значеннями питомої ємності та питомої енергії у порівнянні з джерелом із катодом на основі механічної суміші частинок пірогенного оксиду алюмінію та газової (ацетиленової) чаді. Електрохімічні процеси розряду-заряду гальванічних джерел носять незворотний характер за рахунок формування на поверхні частинок катодного матеріалу пасивуючого покриття LiF .

Ключові слова: пірогенний, композит, графен, питома електропровідність, питома ємність, питома енергія.

V.I. Mandzyuk, I.F. Myronyuk, V.V. Gumenyak

Electrochemical Intercalation of Lithium Ions into Composite Material Al_2O_3 – Graphene

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

The conductive properties of fumed alumina and composite material Al_2O_3 – graphene (mass ratio $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{C} = 4,6 : 1$) are explored by the methods of impedance spectroscopy. The layering of graphene on particles of fumed Al_2O_3 results in the increase of specific conductivity of composition material on 6 orders in comparison with initial material.

According to cyclic voltamperometry and galvanostatic measuring the energy capacity of lithium electrochemical power sources with cathodes on the basis of composite materials Al_2O_3 – grapheme and Al_2O_3 – black is found out. It is shown, that the electrochemical element with cathode on the basis of Al_2O_3 – graphene composite is characterized by twice values of specific capacity and specific energy in comparison with those on the basis of mechanical mixture of fumed alumina particles and acetylene black. The electrochemical discharge-charge processes of galvanic elements have irreversible character due to forming on the surface of cathode material particles of passivating LiF layer.

Key words: fumed, composite, graphene, specific conductivity, specific capacity, specific energy.

Стаття поступила до редакції 24.09.2012; прийнята до друку 09.11.2012.

* **сажа** – саджа, чадь, згура, сопуха (анг. soot, тех. black carbon); газова сажа (анг. gas black carbon).

Вступ

Високодисперсні оксиди металів вважаються перспективними матеріалами для використання в якості електродів літєвих та літій-йонних джерел електричної енергії [1, 2]. Експериментально підтверджено, що в частинках нанометрової скалі забезпечується зростання сорбційної ємності атомів літію та швидкості їх транспортування структурними каналами електродного матеріалу [3, 4].

Оксиди металів – Al_2O_3 , TiO_2 , SiO_2 , які одержані рідкофазним методом, мають велику питому поверхню, яка становить $150\text{--}800\text{ м}^2\cdot\text{г}^{-1}$, однак за морфологічною будовою вони є високопористими ксерогелевими матеріалами.

Суттєво менш агрегатованими є оксиди металів, що синтезовані газозфазним методом, наприклад, спалюванням прекурсорів AlCl_3 , TiCl_4 або SiCl_4 у воднево-повітряному полум'ї [5–9]. За умов пірогенного синтезу утворюється високодисперсний продукт у вигляді аерогелю [7–9].

Низька електропровідність більшості оксидів металів [10], а також оксиду алюмінію, обмежує їх застосування в електрохімічних джерелах струму. Під час формування електродів порошкові оксиди металів змішують із струмопровідними добавками: дрібнодисперсним графітом, газовою (ацетиленою) чаддю, порошками ніколу, срібла та міді [11, 12]. Проте, у такий спосіб не можна надати електропровідності всій поверхні оксидного матеріалу, оскільки її набуває тільки та частина поверхні частинок, яка контактує із струмопровідною добавкою.

У даній роботі ставились наступні завдання: дослідити електропровідні властивості пірогенного оксиду алюмінію, в якому фрактальне мереживо аерогелю сформоване з частинок розміром $20\text{--}45\text{ нм}$, і композиційного матеріалу Al_2O_3 – графен, отриманого нашаруванням на пірогенні частинки суцільного графенового покриття, а також з'ясувати енергетичну спроможність літєвих гальванічних джерел з катодами, виготовленими на основі композиційного матеріалу Al_2O_3 – графен і механічної суміші пірогенного оксиду алюмінію з газовою (ацетиленою) чаддю (Al_2O_3 – чадь).

I. Одержання композиційного матеріалу та методи його дослідження

1.1. Технологія отримання композиційного матеріалу.

Для приготування композиційного матеріалу використовували оксид алюмінію, який отримували спалюванням пари AlCl_3 у воднево-повітряному полум'ї за температури $1473\text{--}1593^\circ\text{K}$. Питомою поверхню порошкового матеріалу становила $107\text{ м}^2\cdot\text{г}^{-1}$, а його насипна густина $80\text{ г}\cdot\text{літр}^{-1}$. Фрактальна структура аерогелю сформована з частинок розміром $20\text{--}45\text{ нм}$ (рис. 1).

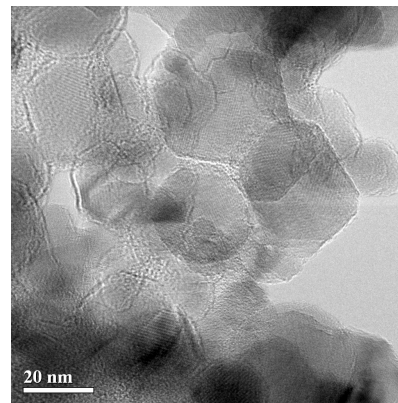


Рис. 1. Зображення частинок пірогенного оксиду алюмінію.

У порошковому матеріалі реєструється присутність γ -, δ -, θ - та $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, причому більшість частинок аерогелевого матеріалу є монокристалічними. За вмістом об'ємна частка кожної фази приблизно однакова.

Для нанесення на поверхню частинок Al_2O_3 вуглецевого покриття порошковий матеріал спочатку зволожували розчином полівінілового спирту, нагрівали 2 год. за температури $453\text{--}493^\circ\text{K}$, а потім прожарювали 1 год. в атмосфері аргону за температури $773\text{--}923^\circ\text{K}$ і впродовж такого ж часу за температури 1823°K .

Контактування вуглецевого матеріалу з кристалічною основою Al_2O_3 забезпечувало утворення за високої температури графенового покриття. Масовий вміст вуглецевої фази у композиційному матеріалі становив 18%.

Наявність на поверхні частинок Al_2O_3 вуглецевого покриття запобігало їх спіканню за високих температур. Структурна перебудова в оксидному матеріалі під час прожарювання забезпечувала послідовний перехід γ -, δ -та θ -фаз у $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

На основі пірогенного Al_2O_3 та композиційного матеріалу Al_2O_3 – графен виготовляли катооди дослідних зразків гальванічних джерел енергії. Для цього мікропорошок Al_2O_3 змішували з ацетиленою чаддю та порошком політетрафторетилєну марки тефлон (зв'язуючий агент) у масовому відсотковому співвідношенні $78 : 18 : 4$. Під час формування електроду на основі композиту Al_2O_3 – графен струмопровідну добавку не додавали, застосовуючи тільки порошок політетрафторетилєну у кількості 4 мас. %. Для досягнення стану консистенції пасту до отриманої суміші додавався ацетон. Пасту наносили на нікелеву сітку площею $0,25\text{ см}^2$ і підпресовували. Анод виготовляли із літєвої фольги шляхом її напресовування на нікелеву сітку. Перед компонентною модельного джерела струму робочі електроди витримували впродовж 2 год. у сушильній камері за температури 393 K для вилучення фізично зв'язаної води. Електролітом служив одномолярний розчин тетрафторборату літію (LiBF_4) в γ -бутиролактоні. Всі операції по складанню чарунок проводилися в сухому боксі,

заповненому аргеном та осушеному P_2O_5 . Виготовлені чарунки витримували до досягнення термодинамічної рівноваги протягом 24 год. Рівноваговий електродний потенціал досліджуваних матеріалів відносно літєвого електроду порівняння становив 2,75 – 3,4 В.

Електрохімічне вкорінення йонів літію проводили в гальваностатичному режимі за густиною струму 40 мкА/см^2 на устаті TIONiТ P2.00-xx (Україна).

1.2. Методи дослідження та розрахунків.

Енергетичну спроможність катодного матеріалу визначали за формулою:

$$x = (nF)^{-1} \frac{M}{m} It, \quad (1)$$

де x – кількість еквівалентів Li, що задіяна в процесі струмоутворення;

n – кількість електронів, що беруть участь в реакції згідно окисно-відновного процесу;

F – стала Фарадея;

M і m – молярна маса і маса зразка матеріалу-“господаря” відповідно;

I – розрядний струм;

t – час розряду.

Експлуатаційні параметри електрохімічних елементів (питому ємність C_n і питому енергію E_n), виготовлених на основі досліджуваних матеріалів, розраховували за формулою:

$$C_n = It/m, \quad (2)$$

а питому енергію за площею під розрядною кривою $U = f(C_n)$.

Циклічні вольтамперограми реєструвалися в ділянці потенціалів НВК (напруга відкритого кола) ... 0,05 В з швидкістю сканування 0,5 мВ/с на амплітудно-частотному аналізаторі Autolab PGSTAT / FRA-2 (ECOCHEMIE, Голляндія).

Для вимірювання питомої електропровідності матеріалів використовували конденсаторну систему, яка складалася з двох металевих електродів, між якими знаходився досліджуваний зразок. Імпедансні годографи $Z_{\square} = f(Z_{\square\square})$, де $Z_{\square}$ та $Z_{\square\square}$ дійсна та уявна частина комплексного опору системи ($Z = Z_{\square} - jZ_{\square\square}$, j – уявна одиниця) отримували у діапазоні частот 10^{-3} – 10^5 Гц. Амплітуда синусоїдальної напруги становила 10 мВ. Розрахунок параметрів еквівалентних електричних схем здійснювався в автоматичному режимі за допомогою інсталюваної комп’ютерної програми Zview-2.

Із врахуванням геометричних параметрів зразків розраховувались питомі значення опорів, електропровідностей та частотні залежності електричних параметрів згідно рівняння:

$$\rho^* = \rho' - j\rho'', \quad (3)$$

де $\rho' = Z'A/d$;

$\rho'' = Z''A/d$;

A і d – площа поверхні електроду і товщина зразка відповідно.

Комплексну питому провідність визначали із

співвідношень:

$$\sigma^* = 1/\rho^* = \sigma' + j\sigma'', \quad (4)$$

де $\sigma' = \rho'/M$;

$\sigma'' = \rho''/M$;

$M = |Z^*|^2 (A/d)^2$ [13].

Повну провідність визначали за формулою:

$$\sigma^* = \sqrt{(\sigma')^2 + (\sigma'')^2}. \quad (5)$$

II. Результати та обговорення

1. Імпедансні годографи (рис. 2) для обох зразків суттєво відрізняються як за формою, так і за величиною дійсного та уявного опорів, що вказує на різні механізми поширення синусоїдального сигналу через досліджувані системи та приналежність отриманих матеріалів до різних класів щодо їх провідних властивостей.

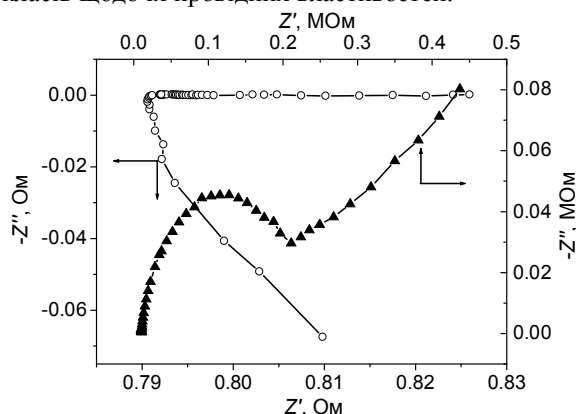


Рис. 2. Діаграми Найквіста для композиційного матеріалу Al_2O_3 – графен (–○–) та пірогенного Al_2O_3 (–▲–).

Зокрема, для пірогенного оксиду алюмінію діаграма Найквіста є типовою для полідисперсних діелектричних чи напівпровідникових матеріалів із низькою питомою провідністю [14], в яких поширення сигналу відбувається як по межах між частинками, так і через саму частинку. У високо- та середньочастотній ділянці діаграма виглядає деформованим півколом; низькочастотна ділянка має вигляд прямої лінії, нахил якої до дійсної вісі є меншим за 45° . Подальша аналіза проводилася шляхом підбору еквівалентної електричної схеми, що являє собою спрощену модель реальних процесів в досліджуваній системі, які створюють опір електричному струму. Оскільки пірогенний оксид алюмінію являє собою ансамбль мікродисперсних частинок із високою питомою поверхнею, а отже і розвинутою межею розділу фаз, то, очевидно, це повинно відбиватися і в елементах схеми. Зокрема, для вказаної діаграми була підібрана електрична еквівалентна схема, яка показана на рис. 3 а. У даній схемі опір R_1 відображає опір підвідних проводів, контактів та межі розділу метал-зразок, ланка $CPE_2 \parallel R_2$

відповідає за передачу сигналу через міжзеренні бар'єри, $CPE_3 \parallel R_3$ – передачу сигналу в об'ємі частинок, елемент CPE_3 описує дифузійні обмеження в системі. Оскільки процеси поширення сигналу по міжзеренних межах і в об'ємі частинок є частотно нерозділеними (на це вказує деформована дуга), тобто описуються близькими за значеннями постійними часу $\tau = RC$, то існує певна складність в однозначному визначенні параметрів схеми. У запропонованій моделі значення опору R_1 становить близько 9700 Ом. Елемент CPE_2 , який характеризує міжзеренну ємність, має значення 2,71 мкФ, а електричний опір цієї ділянки становить 177,5 кОм. Параметри, які характеризують об'єм частинки, у порівнянні з параметрами міжчастинкових меж, є меншими. Зокрема, $CPE_3 = 0,69$ мкФ, а $R_3 = 30,1$ кОм.

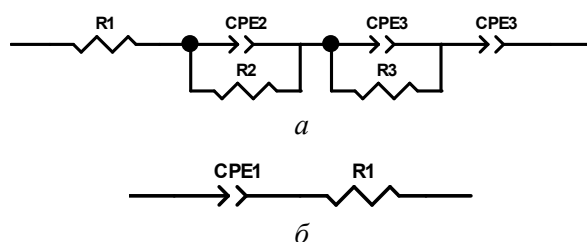


Рис. 3. Еквівалентні електричні схеми для діаграм Найквіста, які отримані для конденсаторних систем на основі пірогенного Al_2O_3 (а) та композиту Al_2O_3 – графен (б).

2. Зовсім інша картина спостерігається для композиту Al_2O_3 – графен. Якісний вигляд діаграми Найквіста (рис. 2) для даного зразка вказує на те, що його можна віднести до матеріалів з електронним типом провідності. Характерною особливістю частотної поведінки опорів є перехід значень уявного опору Z'' з від'ємної півплощини в додатну, що вказує на домінування індуктивної поведінки над ємнісною в околі частот $f = 10^5 \div 400$ Гц. За $f < 400$ Гц величина Z'' набуває достатньо малих значень, які не перевищують 1 мОм. Значення дійсного опору Z' практично не залежить від частоти і становить близько 0,8 Ом. Проведена аналіза дала можливість побудувати еквівалентну схему для даного композиту (рис. 3 б), в якій послідовно до елемента постійної фази CPE_1 підключено опір R_1 . Зазначимо, що імпеданс елемента CPE розраховують за формулою:

$$Z_{CPE} = CPE_T (j\omega)^{-CPE_P}, \quad (6)$$

де параметер CPE_P враховує фазове відхилення та, відповідно, тип процесу, що моделюється. Для даного випадку значення $CPE_P \approx -0,8$, що вказує на індуктивний характер елемента CPE_1 . Значення CPE_T становить 0,1 мкГн. Що стосується опору R_1 , то, згідно моделювання, він рівний 0,79 Ом. Можна стверджувати, що модифікація оксиду алюмінію вуглецем створює на поверхні частинок оксиду струмопровідний шар, який, в першу чергу, дозволяє зменшити на декілька порядків

значення опору матеріалу, і, по-друге, за допомогою якого відбувається передача сигналів між електродами конденсаторної системи, минаючи об'єм частинки (так званий приповерхневий механізм провідності).

3. Істотна відмінність діаграм Найквіста для обох зразків зумовлюватиме і різницю між питомою електропровідністю обох зразків. На основі співвідношень, наведених вище, з урахуванням геометричних параметрів (товщини і діаметра матеріалу) розраховувалися значення дійсної, уявної і повної електропровідності та їх залежність від частоти (рис. 4).

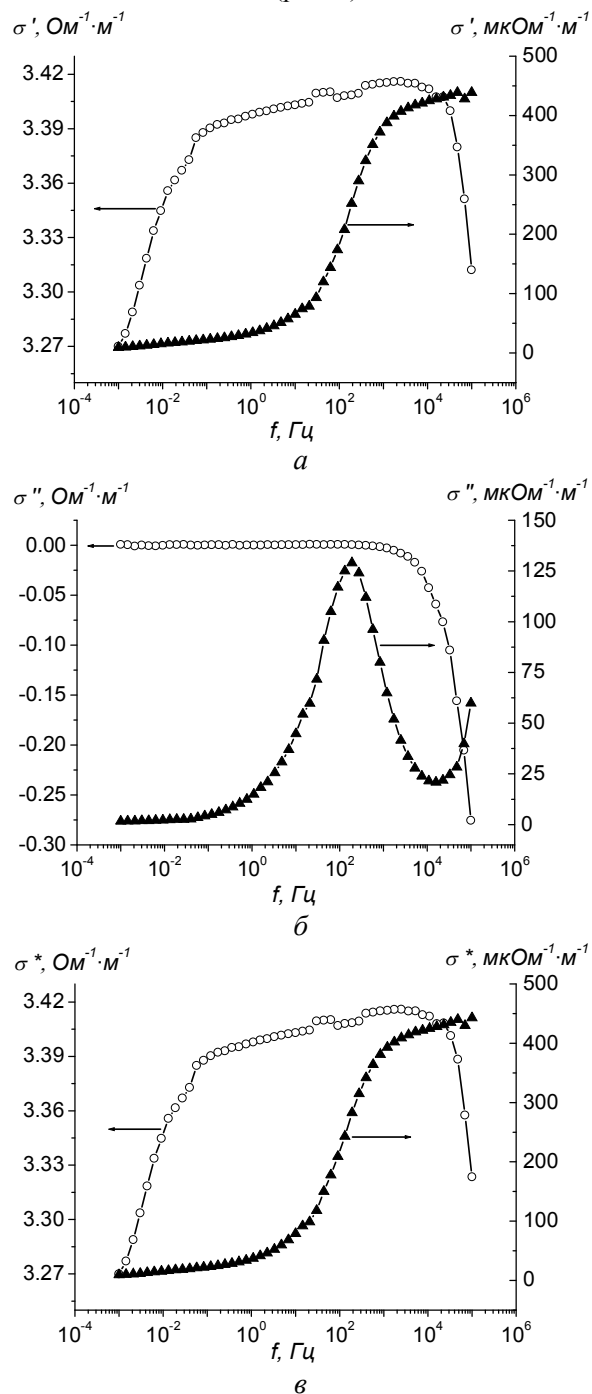


Рис. 4. Залежність дійсної (а), уявної (б) та повної (в) електропровідностей від частоти для

композиту Al_2O_3 – графен (–○–) та пірогенного Al_2O_3 (–▲–).

Оскільки значення дійсної частини електричної провідності для обох зразків в декілька разів є більшими за величину уявної частини провідності, то внесок останньої в повну провідність композиту є незначним. Представлення частотної залежності провідності в напівлогаритмічних координатах дає можливість визначити значення питомої електропровідності матеріалу шляхом екстраполяції кривої до її перетину із віссю σ (при $f \rightarrow 0$ маємо вихід на постійний струм). Отримана таким чином величина повної питомої електропровідності складає $3,18 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$, що на 6 порядків вище значення електропровідності для пірогенного Al_2O_3 (згідно наведеної вище методики воно становить $4,3 \text{ мОм}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$). Для суміші пірогенного оксиду алюмінію із ацетиленовою чаддю значення питомої електропровідності складає $0,18 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$, що в 17 разів менше, ніж для композитного матеріалу Al_2O_3 – графен. Основною причиною такої відмінності є утворення графенових шарів на поверхні частинок пірогенного оксиду алюмінію в процесі синтезу композиту, які і обумовлюють збільшення його питомої електропровідності. Таким чином, карбонізація частинок пірогенного оксиду алюмінію дозволяє не тільки підвищити його питому електропровідність, але й за рахунок цього уникнути використання струмопровідної добавки під час виготовлення електродів для літєвих джерел живлення на його основі.

4. Сформовані описаним вище способом електрохімічні джерела струму піддавалися гальваностатичному розряду. Із розрядних кривих (рис. 5) розраховувалися значення ступеня вкорінення x , питомої ємності C_n та питомої енергії E_n (табл. 1) досліджуваних матеріалів.

Таблиця 1

Розрядні характеристики гальванічних джерел струму

Матеріал катоду	x	C_n , $\text{мА} \cdot \text{год} \cdot \text{г}^{-1}$	E_n , $\text{мВт} \cdot \text{год} \cdot \text{г}^{-1}$
Al_2O_3 – графен	0,63	164	322
Al_2O_3 – чадь	0,33	86	138

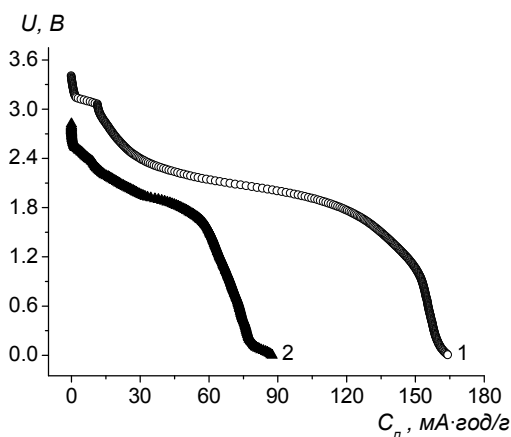


Рис. 5. Розрядні криві гальванічних джерел з

катодами на основі Al_2O_3 – графен (1) та Al_2O_3 – чадь (2).

З рис. 5 видно, що нашарування графену на оксид алюмінію підвищує електрохімічний потенціал системи $\text{Li} | \text{Al}_2\text{O}_3$ – графен з 2,8 В до 3,4 В. Згідно даних табл. 1, значення енергетичної ємності C_n для композиту Al_2O_3 – графен є більшим приблизно у 2 рази, а питомої енергії – більш, ніж у 2,3 рази. На розрядних кривих обох зразків явно простежуються декілька інтервалів вкорінення йонів літію, які відповідають за формування сполук вкорінення $\text{Li}_x\text{Al}_2\text{O}_3$ і поверхневого твердотільного шару фториду літію [15]. Останній процес є наслідком побічних електрохімічних реакцій на межі розділу фаз електродит / катод.

5. Для ідентифікації електрохімічних процесів, які відбуваються не тільки під час першого розряду, але й при його циклюванні, були отримані циклічні вольтамперограми (CV-криві) композиту Al_2O_3 – графен (рис. 6). Як бачимо з рис. 6 та даних табл. 2, процес електрохімічного вкорінення йонів літію в даний матеріал має незворотній характер. CV-криві для трьох циклів характеризуються явно вираженою несиметричністю відносно нульового струму ($I = 0$), а також відмінністю в кількості пропущеного заряду під час анодної і катодної поляризації. Даний факт свідчить про формування в процесі розряду-заряду проникливого для йонів літію пасивуючого покриття, основна частка якого формується під час першого розряду. Крім цього, під час першого розряду реєструється інтенсивний розмитий пік поблизу напруги 0,44 В, площа під яким становить $4,4 \text{ мК}$ і який під час наступних циклів зникає. Найбільш ймовірно, наявність даного піку можна приписати утворенню нестехіометричної сполуки $\text{Li}_x\text{Al}_2\text{O}_3$. Під час наступних циклів величина заряду як під час катодної, так і анодної поляризації, зменшується, а відношення $Q_{\text{розр}} / Q_{\text{зар}}$ має тенденцію до виходу на стає значення.

6. Незворотний характер процесу вкорінення підтверджується також даними гальваностатичного циклювання елементів. Зокрема, для гальванічного джерела з катодом на основі Al_2O_3 – чадь незворотна ємність, після першого розряд-зарядного циклу, становить 92%, для джерела з

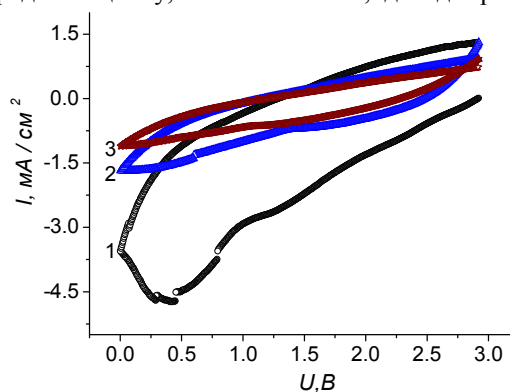


Рис. 6. Циклічні вольтамперограми гальванічного джерела з катодом на основі Al_2O_3 – графен

Величина перенесеної електрики під час заряд / розрядних процесів

І цикл			ІІ цикл			ІІІ цикл		
$Q_{розр},$ Кл	$Q_{зар},$ Кл	$Q_{розр} / Q_{зар}$	$Q_{розр},$ Кл	$Q_{зар},$ Кл	$Q_{розр} / Q_{зар}$	$Q_{розр},$ Кл	$Q_{зар},$ Кл	$Q_{розр} / Q_{зар}$
2,64	0,39	6,77	0,94	0,35	2,69	0,61	0,29	2,10

катодом Al_2O_3 – графен – 95%. Під час наступних циклів величина незворотної ємності для обох матеріалів зменшується і становить, наприклад, для 5 циклу 17 і 29% відповідно.

Висновки

1. Проведені дослідження дозволили з'ясувати, що діаграма Найквіста пірогенного оксиду алюмінію є типовою для полідисперсних діелектричних матеріалів із низькою питомою провідністю. Проте, для порошкового композиційного матеріалу Al_2O_3 – графен вона є іншою і вказує на електронний тип провідності матеріалу.

2. Повна питома електропровідність частинок пірогенного Al_2O_3 становить $4,3 \text{ мОм}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$, тоді як для частинок композиційного матеріалу Al_2O_3 – графен (масове співвідношення $Al_2O_3 : C = 4,6 : 1$) вона дорівнює $3,18 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$. Для механіч-

ної суміші частинок пірогенного Al_2O_3 з ацетиленовою чаддю аналогічного складу ця величина складає $0,18 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$.

3. Нашарування графену на частинки Al_2O_3 підвищує електрохімічний потенціал системи $Li | Al_2O_3$ – графен з 2,8 до 3,4 В.

4. Під час повного розрядження гальванічного джерела на основі композиційного матеріалу Al_2O_3 – графен питома ємність та питома енергія становлять $164 \text{ мА} \cdot \text{год} \cdot \text{г}^{-1}$ та $322 \text{ мВт} \cdot \text{год} \cdot \text{г}^{-1}$ відповідно. Дані показники для катодного матеріалу Al_2O_3 – чадь є значно меншими і, відповідно, рівними $86 \text{ мА} \cdot \text{год} \cdot \text{г}^{-1}$ та $138 \text{ мВт} \cdot \text{год} \cdot \text{г}^{-1}$.

5. Незворотна втрата енергетичної ємності гальванічних джерел під час їх розряду-заряду пов'язана з побічними хімічними реакціями, а саме – з утворенням пасивуючого покриття LiF на поверхні частинок катодних матеріалів.

Література

1. Idota Y., Kubota T., Matsuduji A., Maekawa Y., Miyasaka T. Tin-based amorphous oxide: a high-capacity lithium-ion-storage material // Science. – 1997. – V. 276. – P. 1395-1397.
2. Poizat P., Laruelle S., Grugeon S., Dupont L., Tarascon J-M. Nano-sized transition-metal oxides as negative-electrode materials for lithium-ion batteries // Nature. – 2000. – V. 407. – P. 496-499.
3. Миронюк І.Ф., Лобанов В.В., Остафійчук Б.К., Григорчак І.І., Ільницький Р.В., Лісовський Р.П. Інтеркаляція літію в TiO_2 : енергетичний рельєф, вплив на електронну структуру та особливості термодинаміки процесу // Вісник Прикарпатського університету. Математика. Фізика. – 2000. – Вип. 1. – С. 61-72.
4. Миронюк І.Ф., Огенко В.М., Остафійчук Б.К., Мандзюк В.І., Григорчак І.І. Термодинамічні особливості струмоутворюючого процесу в літєвих джерелах з катодом на основі пірогенного диоксиду кремнію // Фізика і хімія твердого тіла. – 2001. – Т. 2, №4. – С. 661-667.
5. Айлер Р. Химия кремнезема: Пер. с англ. – Москва: Мир, 1982. – Ч. 2. – 721 с.
6. Patil K.C., Hedge M.S., Rattan T., Aruna S.T. Chemistry of nanocrystalline oxide materials. Combustion synthesis, properties and applications. – Copyright © by World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., 2008. – 345 p.
7. Шабанова Н.А., Попов В.В., Саркисов П.Д. Химия и технология нанодисперсных оксидов. Учебное пособие. – Москва: ИКЦ “Академкнига”, 2007. – 309 с.
8. Миронюк І.Ф., Яремчук Б.М., Гергель Т.В., Мандзюк В.І. Закономірності росту частинок пірогенного кремнезему за умов турбулентності реакційного середовища // Фізика і хімія твердого тіла. – 2006. – Т. 7, №4. – С. 731-740.
9. Миронюк І.Ф., Челядин В.Л., Якубовський Р.Р., Коцюбинський В.О. Атомна будова та морфологія наночастинок пірогенного кремнезему // Фізика і хімія твердого тіла. – 2010. – Т. 11, №2. – С. 409-418.
10. Варыпаев В.Н., Дасоян М.А., Никольский В.А. Химические источники тока. – Москва: Высшая школа, 1990. – 240 с.

11. **Прикладная электрохимия** / [Агладзе Р. И., Ваграмян Т. А., Гофман Н.Т. и др.]; под ред. А.П. Томилова. – [3-е изд.]. – Москва: Химия, 1984. – 520 с.
12. **Барсуков В.З., Ильин Е.А., Яскула М.** Новые активные материалы для отрицательных электродов литий-ионных аккумуляторов // Электрохимическая энергетика. – 2002. – Т. 2, №4. – С. 153-1164.
13. **Abdullah M.H., Yusoff A.N.** Complex impedance and dielectric properties of an Mg-Zn ferrite // Journal of Alloys and Compounds. – 1996. – V. 233. – P. 129-135.
14. **Стойнов З.Б., Графов Б.М., Савова-Стойнова Б., Елкин В.В.** Электрохимический импеданс. – Москва: Наука, 1991. – 331 с.
15. **Perla B. Balbuena, Wang Y.** Lithium-ion batteries: solid-electrolyte interphase. – Imperial college press, 2004. – 407 p.

Мандзюк Володимир Ігорович – кандидат фізико-математичних наук, доцент катедри комп'ютерної інженерії та електроніки.

Миронюк Іван Федорович – доктор хімічних наук, завідувач катедри органічної та аналітичної хемії.

Гуменяк Валентина Василівна – аспірант катедри органічної та аналітичної хемії.

Рецензент

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

О.В. Морущко¹, М.Я. Сегін², І.М. Будзуляк¹, І.А. Климишин¹, Р.В. Ільницький¹,
Л.С. Яблонь¹, Т.Л. Потапенко²

Термічна модифікація TiO₂: вплив на структуру та параметри інтеркаляційного струмоутворення

¹Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,
вул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, 76025, Україна

²Івано-Франківський національний медичний університет,
вул. Галицька, 2, м. Івано-Франківськ, 76018, Україна

Встановлені зміни структури нанорозмірного TiO₂ анатазної форми, які викликані дією термічної модифікації у вакуумі в залежності від температури. Показано, що ці структурні перетворення істотно впливають на ступінь інтеркаляції літію в TiO₂. Визначені оптимальні параметри термічної модифікації, при яких ступінь «гостьового» навантаження зростає від $x = 1,8$ до $x = 2,9$.

Ключові слова: термічна модифікація, інтеркаляційне струмоутворення, діоксид титану, літійові джерела струму.

O.V. Morushko¹, M.Ya. Sehin², I.M. Budzulyak¹, I.A. Klymyshyn¹, R.V. Ilnytsky¹,
L.S. Yablon¹, T.L. Potapenko²

Thermal Modification of TiO₂: Impact on the Structure and Parameters of Intercalation Formation Current

¹Vasyl Stefanyk' Precarpathian National University,
57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76025, Ukraine

²Ivano-Frankivsk' National Medical University,
2, Galytska Str., Ivano-Frankivsk, 76018, Ukraine

There changes of structure of nanodimension TiO₂ of anatase forms, caused by action of thermal modification in vacuum in dependence on temperature are set. It is showed that the thermal modification caused structural transformations influence on the lithium intercalation degree into TiO₂. Definite optimum parameters of thermal modification, at which the degree of the «guest» loading grows from $x = 1,8$ to $x = 2,9$.

Key words: thermal modification, intercalation formation current, titanium dioxide, lithium power source.

Стаття поступила до редакції 10.10.2012; прийнята до друку 09.11.2012.

Вступ

Для створення ефективних джерел електричної енергії актуальною є проблема модифікації існуючих наноматеріалів, функціональні параметри яких визначаються процесами, що відбуваються на атомному і молекулярному рівнях. Тому, стає дедалі очевиднішим, що успіху в суттєвому підвищенні енерговіддачі одиниці маси та об'єму речовини можна досягти, зокрема, закріпленням рівня Фермі [1], який, у свою чергу, буде залежати від енергетичної топології системи власних дефектів. У цьому ракурсі дослідження зв'язку фізико-хімічних характеристик термічно модифі-

кованих катодно-активних матеріалів та їх електрохімічної поведінки у літійових джерелах струму (ЛДС) виходять на чільне місце. Беручи до уваги характеристики електронної будови матеріалів-«господарів», стає очевидним той факт, що термічна модифікація діоксиду титану, здійснена за різними режимами, головним чином, змінює власний дефектний енергетичний спектр. Виходячи із відомого [2] співвідношення для електрорушійної сили інтеркаляційного струмоутворення:

$$\Delta G = \mu_i(x) - \mu_0, \quad (1)$$

де ΔG – молярний ізобарно-ізотермний потенціал Гіббса реакції;

$\mu_i(x)$ – хімічний потенціал вкоріненого літію в діоксид титану;

μ_0 – хемічний потенціал літію в металевому аноді,

стає зрозумілим, що відповідні дефекти можуть не тільки створювати додаткові стани поблизу рівня Фермі, але й впливати на різницю $[\mu_i(x) - \mu_0]$.

Сама підсистема дефектів, водночас, зв'язана із фононами, електронами провідності, екситонами та іншими квазічастинками. Так, фонони безпосередньо взаємодіють з рядом дефектів: вакансіями, дислокаціями, межами зерен [3]. З цих міркувань вказана термічна модифікація діоксиду титану з різною температурою обробки може призвести до зміни електрохімічних параметрів процесу літєвої інтеркаляції, що пов'язано зі зміною структурних і електронних властивостей TiO_2 .

Природно, що під час термічної модифікації може відбуватися порогове утворення кластерів точкових дефектів (пор, дислокаційних петель різного виду тощо), а також упорядкованих структур (надграток) протяжних дефектів в об'ємі та на поверхні TiO_2 . Завдяки дифузійно-дефектній нестійкості [3] відбувається автолокалізація точкових дефектів у створених ними ж потенціальних ямах.

Механізм виникнення кластерів має визначену аналогію з утворенням полярона, який представляє собою автолокалізований стан електрона в йонних кристалах.

Оскільки питома ємність ЛДС з інтеркаляційним механізмом струмоутворюючих реакцій визначається кількістю гостьових позицій, то даний підхід може бути використаний для аналізу інтеркаляції модифікованого діоксиду титану, яка в ряді випадків [4] призводить до локалізації носіїв заряду у вигляді полярона малого радіуса.

Метою даної роботи є дослідження впливу термічної модифікації на структуру та процеси інтеркаляції літію в анатаз, виробленого концерном “Aldrich” (розмір частинок < 25 нм).

I. Об'єкти і методи дослідження

Термічна обробка досліджуваного матеріалу у формі таблеток діаметром 1 мм здійснювалась у вакуумі 10^{-6} Па за температур 573 К, 773 К, 973 К та 1173 К протягом 1 год.

Для отримання інформації про фізичні процеси, що протікають під час нагрівання у досліджуваних зразках, нами використовувались такі методи: динамічна термогравіметрія (ТГ); диференціальна термічна аналіза (ДТА) і диференціальна термічна гравіметрія (зміна маси) (ДТГ). Запис кривих ТГ, ДТА і ДТГ проводився автоматично на установці синхронної термічної аналізи STA 449 F3 “Juriter” (Німеччина) у режимі лінійного нагріву зі швидкістю 10 град./хв. до температури 1273 К. Температура у пічці визначалась за допомогою платино-родієвої термопари. В якості еталона порівняння використовували тигель з термообробленим порошком Al_2O_3 .

Х-променеві структурні та фазові дослідження проводились на дифрактометрі STOE STADI P з лінійним позиційно-чутливим детектором PSD за схемою модифікованої геометрії Гінґе, мод Бреґга-Брентано на проходження $\text{CuK}\alpha_1$ -випромінювання ($\lambda = 0,154060$ нм; зігнутий Ge-монокроматор [111] типу Іоганна; крок сканування $0,015^\circ 2\theta$, час сканування в кроці 400 с). В якості еталона порівняння використовували крупнодисперсний Al_2O_3 .

Електрохімічна інтеркаляція йонів літію здійснювалась у триелектродних скляних боксах у гальваностатичних умовах при густині струму 20 мкА/см^2 .

II. Результати та обговорення

1. Величини параметрів елементарної частинки, ділянки когерентного розсіювання (ОКР) та електрохімічні характеристики термічно модифікованого TiO_2 за різними температурами обробки наведено в табл. 1.

2. Обробка дифрактограм виконувалася за допомогою програмного пакету FullProf, в якому реалізовано метод профільної аналізи дифрактограм, відомий як метод Рітвельда. При уточненні структури враховано вклад мікронапруг у розширення дифракційного піку, зумовлених структурним викривленням матриці деформацією, визначено розміри ділянок когерентного розсіювання (ОКР), а також визначено мікронапруги та їх температурну залежність (рис. 1).

Ріст мікронапруг з температурою пов'язаний із збільшенням концентрації вакансій у кисневій підгратці, що зумовлено виходом кисню із матриці під час термічної модифікації. Потрібно зазначити, що новоутворені та наявні кисневі вакансії під час термічної модифікації під дією пружних сил мігрують до поверхні зерен [5], тим самим звільняючи “гостьові” позиції для йонів літію в середині матеріалу, а також самі можуть служити “гостьовими” позиціями на поверхні. Зазначена особливість призводить до покращення електрохімічних параметрів катодних матеріалів (рис. 2).

Таблиця 1
Зміна параметрів ґратки і величини “гостьового” навантаження для катодів на основі TiO_2 (анатаз) внаслідок термічної модифікації

Температура термічної обробки, К	Параметри ґратки, нм		“Гостьове” навантаження Li^+	ОКР, нм
	a	c		
273	0,37884	0,95086	1,8	9,5
573	0,37886	0,9509	1,6	9,6
773	0,3787	0,9508	2,9	17,3
973	0,37869	0,95076	2,4	21,3
1173	0,37865	0,9507	1,4	40,4

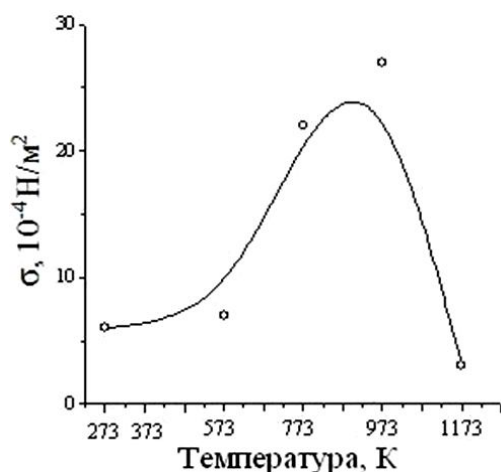


Рис. 1. Залишкові мікронапруги у нанокристаллах TiO_2 після термічної обробки.

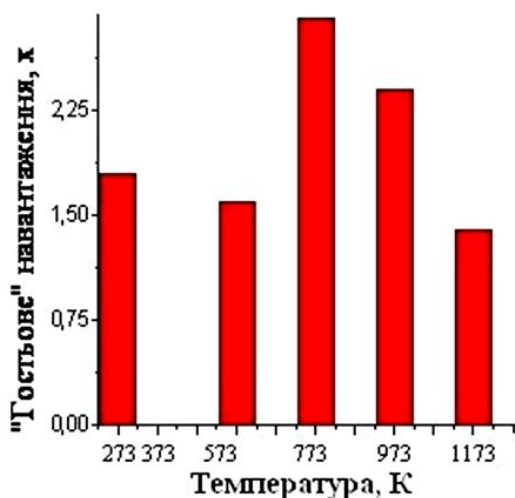


Рис. 2. Ступінь "гостьового" літєвого вкорінення у структуру TiO_2 в залежності від температури модифікації.

3. Деформація йонного кристалу TiO_2 є причиною виникнення низки ефектів, які зумовлені взаємодією дефектів з кристалічною ґраткою. Дефекти, взаємодіючи з кристалічною ґраткою, породжують пружні сили. Так, кисневі вакансії викликають звуження ґратки, що експериментально підтверджується результатами, що показані на рис. 3. Похибка експерименту для параметрів ґратки складала $\pm(1-3) \cdot 10^{-5}$ нм. Зменшення сталих ґратки з температурою пов'язане із ростом концентрації дефектів. Фізична причина деформаційних ефектів – зміщення енергетичних рівнів діоксиду титану під дією деформації і пов'язана з цим зміна положення рівня Фермі. Потрібно зазначити, що за температури 573 К зміна параметра c не виходить за межі похибки, а параметр a дещо зростає. Даний ефект можна пояснити появою міжвузельних атомів матриці за певної температури.

На рис. 4 показана залежність середнього розміру ОКР діоксиду титану від режимів термічної модифікації. Після модифікації за температури 573 К ОКР не змінюється, а за 773 К середній розмір ОКР наночастинок діоксиду титану зростає

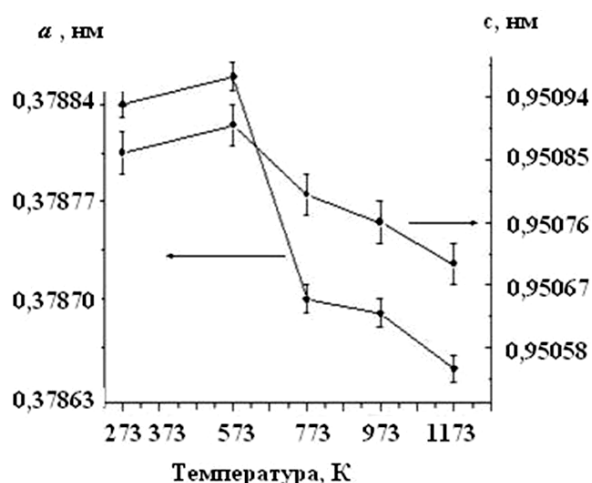


Рис. 3. Параметри елементарної чарунки анатазу, що вироблений концерном "Aldrich", після термічної модифікації за різних температур.

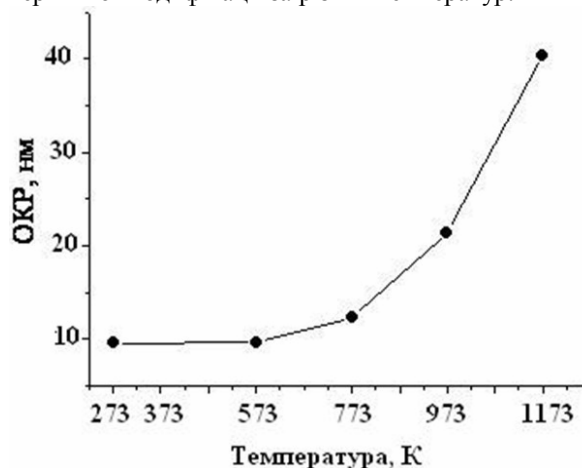


Рис. 4. Залежність середнього розміру ОКР модифікованого за різних температур анатазу, що вироблений концерном "Aldrich".

з 8,5 нм до 17,3 нм. Починаючи з температури 973 К, спостерігається інтенсивний ріст середніх розмірів ОКР.

Для нанодисперсного TiO_2 методами ТГ, ДТА і ДТГ показано (рис. 5), що максимальне зменшення маси відбувається в ділянці низьких температур ($T < 473$ К) (крива ДТГ) за рахунок видалення адсорбованої води. Ендотермічний ефект у вузькому інтервалі температур 573-603 К не супроводжується суттєвою зміною маси і, очевидно, пов'язаний з втратою структурованої води. Із кривої ТГ бачимо, що значна частка маси зразка втрачається за температур < 643 К. Починаючи з 653 К, спостерігається екзотермічний ефект, який спричинений кристалізацією аморфної фази TiO_2 в анатаз [6]. Як показала X-променева фазна аналіза (рис. 6), термічна модифікація за температури 1173 К супроводжується фазовим переходом анатаз $\rightarrow$ рутил (параметри ґратки рутилу $a = 0,45944$ нм, $c = 0,29593$ нм). Фазовий вміст рутилу при цьому становив 80%. Поглинання теплової енергії нанодисперсним TiO_2 вище температури 973 К викликане спіканням анатазної та рутильної

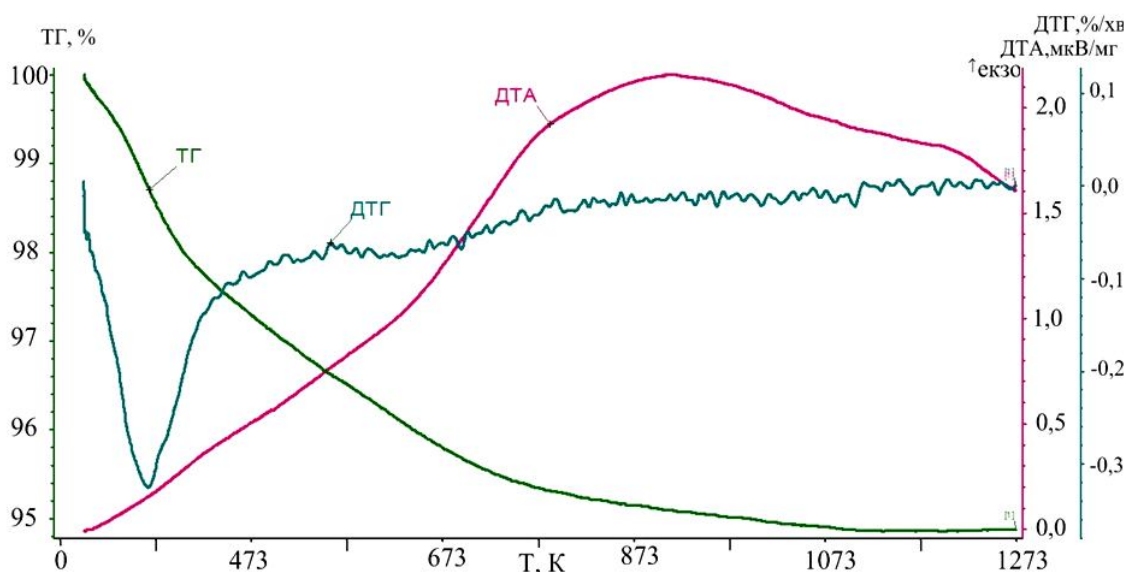


Рис. 5. Криві термічної аналізи катодного матеріалу (анатаз).

складової діоксиду титану, про що свідчать Х-променеві структурні дослідження (середній розмір ОКР для рутилу становив 113 нм). Загальна втрата маси під час нагрівання до 1273 К складала 5 мас. %.

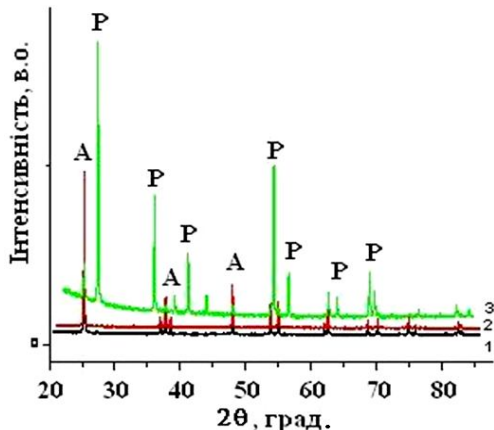


Рис. 6. Порівняльні Х-променеві діаграми модифікованого TiO_2 (анатаз): 1 – вихідний; 2 – відпалений за 973 К; 3 – відпалений за 1173 К.

Висновки

1. Термічна модифікація нанорозмірного діоксиду титану у вакуумі за температури 573 К не спричиняє помітних змін у його структурі, а обробка за 773 К та 973 К приводить до зменшення параметрів ґратки, що пов'язано з ростом концентрації кисневих вакансій, зростання середніх розмірів ОКР та величини мікронапруг. Термічна модифікація у вакуумі являється ефективним способом впливу на енергетичний спектр дефектів матеріалу “господаря”.

2. Обробка катодних матеріалів за різними температурами призводить до зміни електрохімічних параметрів процесу літєвої інтеркаляції, що пов'язано зі зміною структурних і електронних властивостей TiO_2 . Найвищий ступінь вкорінення ($x = 2,9$) має елемент на основі діоксиду титану модифікованого за температури 773 К (для вихідного матеріалу дане значення складає $x = 1,8$).

Література

1. **Li^+ -інтеркаляція в тальк**, легований киснем і сіркою / А.Ю. Підлужна, І.І. Григорчак, М.В. Никипанчук, Б.К. Остафійчук, І.М. Будзуляк, М.М. Міцов, Л.С. Яблонь // Фізика і хімія твердого тіла. – 2010. – Т. 11, № 2. – С. 447-452.
2. **McKinnon W.R.** Physical mechanisms of intercalation / W.R. McKinnon, R.R. Haering // Modern Aspects of Electrochemistry. – New York. – 1983. – Р. 235-261.
3. **Мирзоев Ф.Х.** Лазерное управление процессами в твердом теле / Ф.Х. Мирзоев, В.Я. Панченко, Л.А. Шелепин // Успехи физических наук. – 1996. – V. 166, № 1 – С. 1-32.
4. **Куранов А.В.** Влияние интеркаляции 3d – элементами на структуру и физические свойства титана M_xTiSe_2 (M = Cr, Fe, Co) / А.В. Куранов, В.Г. Плещев, А.Н. Титов и др. // Физика твердого тела. – 2000. – Т. 42, № 11. – С. 2029-2032.
5. **Raman spectroscopy of the laser irradiated titanium dioxide** / V.V. Strelchuk, I.M. Budzulyak, S.I. Budzulyak, R.V. Ilnitsky, V.O. Kotsyubynsky, M.Ya. Segin, L.S. Yablon // Semiconductor physics, quantum electronics and optoelectronics. – 2010. – V. 13, № 3. – Р. 309-313.

6. **Зміна структури** нанодисперсного TiO_2 в полі дії лазерного випромінювання / М.Я. Сегін, І.М. Будзуляк, Р.В. Ільницький та ін. // Фізична інженерія поверхні. – 2010. – Т. 8, № 3. – С. 222-227.

Морушко Ольга Василівна – науковий співробітник кафедри матеріалознавства та новітніх технологій.

Сегін Михайло Ярославович – кандидат фізико-математичних наук, старший викладач кафедри медичної інформатики, медичної і біологічної фізики.

Будзуляк Іван Михайлович – доктор фізико-математичних наук, професор кафедри матеріалознавства та новітніх технологій.

Климишин Іван Антонович – доктор фізико-математичних наук, професор кафедри теоретичної і експериментальної фізики.

Ільницький Роман Васильович – кандидат фізико-математичних наук, доцент кафедри матеріалознавства та новітніх технологій.

Яблонь Любов Степанівна – кандидат фізико-математичних наук, доцент кафедри теоретичної і експериментальної фізики.

Потапенко Тетяна Леонідівна – асистент кафедри медичної інформатики, медичної і біологічної фізики.

Рецензенти:

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

Ільчук Г.А. – доктор фізико-математичних наук, професор кафедри фізики Національного університету «Львівська політехніка».

UDC 621.891.22

O.V. Kuzyshyn, H.O. Sirenko

Investigation of Properties of Polyglycol Lubricants for Ethylene High-Pressure Compressors

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

Viscous-and-temperature properties of naphthene and polyglycol oils as lubricants for ethylene high-pressure compressors has been investigated.

Key words: ethylene, polyglycol, naphthene oil, viscosity, polybutene, glycerin.

Стаття постуила до редакції 20.09.2012; прийнята до друку 09.11.2012.

Introduction

About 60% of high-pressure polyethylene is used for making products by method of moulding and pressurization – containers for food industry, products of domestic chemistry and children's toys, 20% – for making special films, which are stable to thermo- and photooxidation, films of capacitors and cable isolation with the heightened demands to the thermal aging and dielectric properties.

One of the most important problems of the making is choosing the high quality oil for lubrication gaskets of the cylinders or shafts of ethylene compressor. Delivering fluid lubricant to the friction pair is realized either by injection it into the gas (phase of the suction – when use gaskets with the pistons rings) or by feeding it through the openings of drilling of gasket's element (when glad gaskets are used) [3; 1].

According to [3], in compressors at the compression up to 22-40 MPa specific loadings of the gasket's elements reaches 7-10 MPa. In ethylene compressors gas compresses from 25 up to 110-120 MPa (on the first degree) and from 110-120 MPa up to 180-250 (and even to 350) MPa (on the second degree). There fore, gasket elements of compressors experience during lubrication influence of the limit specific loadings from the hydrodynamic to limit regime and even to seizure [4]. In ethylene compressors friction pair are used:

- plunger made of the nitrided steel 38 XMIOA or with coating of Wolfram carbide; gasket elements – of the bronze Bp OCH 7-13-1;
- bush of the cylinder – of the carbide of Wolfram (type BK-6), gasket rings – of the special

alloyed cast iron or of the bronze Bp OO 10-1.

The demands to wear resistance of surfaces are: intensity of wearing counterface from alloy BK-6 is ought to be not higher than 0,02 mkm/hour or 0,05 mm for 2500 hours of compressor's work.

Pressure of pumping is 200-300 MPa, temperature of gas at the end of process reaches 100°C, average velocity of piston – up to 2,5 m/s. Consumption of the oil for 11 final product – polyethylene for different compressors is from 0,7-0,9 to 4,7-6,5 kg.

Properties and nature of oils determine quality indicators of polyethylene and reliability of work of seal pistons and plungers of ethylene's compressors. For lubrication of friction pair of these compressors mineral (naphthene – «white» oils), polybutene and poly glycol oils are used [1; 7].

Specifications to oils are: transparence, colourlessness, absence of sediment and mechanic impurities, viscosity (not less than) approximately 450 cSt at 30°C, 200 cSt at 50°C, 50cSt at 100°C; temperature of flash must be higher than 20°C (the maximal allowable 100-110°C), but better not lower than 200°C; temperature of solidification – not higher than 0°C; acid number – not more than 0,4 mg KOH/g; alkali number 0 mg KOH/g; content of moisture not more than 0,1%; ashes – 0%; point of turbidity of 1% solution –not more than 80° C.

According to manufacturers naphthene and polyglycol oils for the most quantity indicators satisfy these requirements (Tabl. 1).

Physic-and-chemical properties and quantity of oil which ingresses in polyethylene determine its properties and use for cable isolation, products, which contact with food etc.

Table 1

Characteristic of properties of naphthene and polyglycol oils (data of producers)

Index	Rieslla-33	NKM-40	NKM-70	Laprol 2502-270	Orites-210 DS
Density, kg/m (20°C)	884	873	884	1078*	1080*
Coefficient of light refraction (20°C)	1,4820	1,4794	1,4800	-	-
Viscosity dynamic, cP at 30°C	104	-	-	353	423
Viscosity kinematic, cSt: at 30°C 50°C 100°C	126 42,4 8,8	80,2 39,3 8,8	180 70,4 10,6	417 182 54,0	462 186 46,8
Acid number, mgKOH/g	0,007	0,006	0,006	0,019	0,016
Temperature of solidification, °C	≤ -20	≤ -13	≤ -10	-	≤ -3
Flashing temperature in closed crucible, 20°C	202	195	205	216	220
Content of water, %	0	0	0	-	-
Content of mechanic impurities, %	0	0	0	0	

* at 30°C

Content of oil appreciably has an influence on such quality indicators as resistance (durability) to thermal aging and cracking and photooxidation processes, tangent of angle of dielectrical loss, dielectrical penetrability, breakdown electrical stress, sanitarian-hygienical properties. Content of oil in polyethylene is estimated by IR-spectroscopy (graduated by solution in CCl_4), tangent of angle of dielectric loss (frequency 10^3 , 10^4 , 10^6 hertz), dielectric penetrability (frequency 10^6 hertz).

And also indexes of flow of plastics (g for 10 min.), changes of bound of strength and flow during tension, relative extension during breakage ought to be found.

STATE STANDARD 16337-77 (for polyethylene) and STATE STANDARD 16336-77 (for compositions of polyethylene) determine demands to physic-and-chemical properties of polyethylene. Dielectrical properties of polyethylene and its composition are determined by:

- tangent of angle of dielectrical loss – STATE STANDARD 22372-77;
- electrical strength at variable voltage (frequency 50 hertz) – STATE STANDARD 64333-71;
- dielectrical penetrability (frequency 10^6 hertz) – STATE STANDARD 22372-71;
- resistance to thermal aging – STATE STANDARD 16336-77.

Block-effect (sticking of films together) and content of extraction substances which are in initial polyethylene and which educe from it during secondary processing relate to quality indicators of polyethylene too. Content of these substances is

estimated by excess of organic substance during lubrication of ethylene compressors with mineral oil and by using light mineral oils as solvents during peroxidative initiation of polymerization of ethylene.

Feasibility study of supplying of lubrication of seal elements relates not only to quality of polyethylene but to time wasted of compressor's equipment for repair (up to 2-7 days for a year), which for high productivity producers (synthesis of polyethylene) turns as substantial economical losses. More over it is necessary to add that after every seal replacement necessity (100-300 hours) of feeding through lubricators excess of oil (for running-in of friction pair) comes into existence. Polyethylene made in this period contents of substantial quantity of oil that is not up to the requirements (for cable isolation).

I. Experimental

Polyglycols, naphthene and others mineral oils, polybutene and polyvinylbutyl ether were chosen as objects of investigation.

Polyalkyleneglicols or polyglycols are the products of condensation of twoatom glycols. They are polyethers with long chains molecules of which contain two OH-groups. Polyethyleneglycol and polypropyleneglycol-products of condensation accordingly of ethyleneglycol and propyleneglycol have today the practical interest as lubricants. **Polyglycols:**

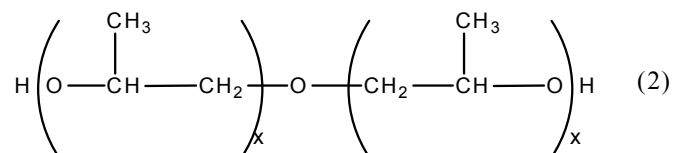
Polyethyleneglycol: $\text{HO}-[\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}]_n-\text{H}$ (1)

Average molecular mass 200-6000; $n = 4-136$.

Quality indexes of polyethyleneglycols produced by "Barva" are adduced in Tabl. 2.

PEG-200 (f)	M=200;	n=4-5	
PEG-400 (f)	M=400;	n~9	
PEG-600 (f)	M=600;	n<13-14	
PEG-1500 (s)	M=1500	n~34	t _{cr} =40-46 (45)°C
PEG-2000 (s)	M=2000	n~45-46	t _{cr} =48-55 (48,5)°C
PEG-4000 (s)	M=4000	n~90-91	t _{cr} =50-55 (53)°C
PEG-6000 (s)	M=6000	n~136	t _{cr} =52-56 (54,5)°C

Linear polypropyleneglycols:



These are twobased homopolymers of propylene oxide. Content of active final OH-groups increases when molecular mass of oligomers decreases. Trademarks of lubricants of this group are:

	Average molecular mass	OH, %	pH	η _{25°C} , cP	Acid number, mg KOH/g
Laprol 202	200	16,75	5,25	58	0,08
Laprol 602	600	5,55	5,6	86	0,08
Laprol 1002	1000	3,13	6,3	156	0,03
Laprol 2002	2000	1,5	5,85	316	0,07

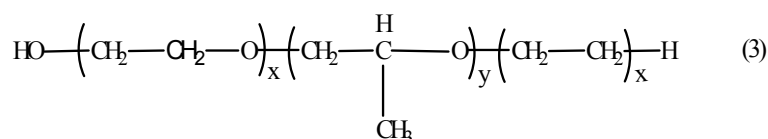
Table 2

Quality indexes of polyethyleneglycols of firm "Barva"

Indexes	PEG-2000	PEG-1500	PEG-2000	PEG-4000	PEG-6000
Alkali number, mg KOH/g	—	65,0	51,9	26,01	18,4
t _{cryst.} , °C	—	45	48,5	53	54,5
pH 5% of watery solution	6,6	6,8	6,05	5,65	5,3
mass fraction of ashes, %	0,04	0,1	0,08	0,07	0,08
mass fraction of water, %	0,44	0,17	0,8	0,45	0,35

Laprol 2002 is homopolymer of propylene oxides (molecular mass 2000), production of "Sumhaitchimprom", kinematic viscosity (25°C~400 cSt).

Statistic copolymers of propylene and ethylene oxide



Laprol 1502-2-70 (M = 1500, 70% of oxiethyl groups) (Tabl. 3).

Laprol 2502-2-70 (M = 2500, 70% of oxiethyl groups, kinematic viscosity at 30°C 400-500 cSt).

KSM (M=2500, 70% of oxiethyl groups).

Orites 125 DS (M = 1150, 72,8% of oxiethyl groups).

Orites 270 DS (M = 2400, 72,8% of oxiethyl groups) (Tabl. 4, 5, 6).

EHD 62/152 H (M = ?; 48% of oxiethyl groups). Breox CL-660 (the same polyglycol, with additives).

Breox CL-1300 ("). Breox CL-1400 (").

Table 3

Quality indexes of Laprol 1502-2-70 and Laprol 2502-2-70

	Average molecular mass	OH, %	pH	η _{25°C} , cP	Acid number, mg KOH/g
Laprol 1502	1500	2,2	5,5	260	0,05
Laprol 2502	2500	1,37	6,6	504	0,03

Table 4
Quality indexes of Orites-270-DS

	t, °C	η, cP	ρ, kg/m ³	v, cSt
Orites-270-DS	30	423	1080	390
	50	181	1065	170

Hydropol-200 (f) – is statistic copolymer of ethylene and propylene oxides. M-7000-8000.

Ramified polypropylene on the base of glycerine:
General formula:

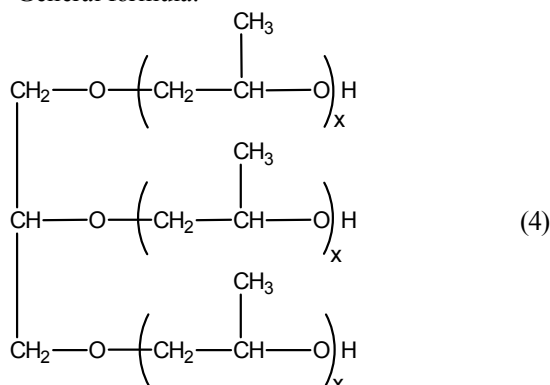


Table 5
Quality indexes of Orites-270-DS

	Average molecular mass	OH, %	pH	η _{25°C} , cP	Acid number, mg KOH/g
Лапрол 503	500	10	6,5	310	0,12

To this group as well belong oils Laprol-3003, 6003, Polyol LG-56 (M=3000).

Blockcopolymers on the base of propylene and ethylene oxides on the base of glycerine with the placing of oxiethyl groups at the end of chain.

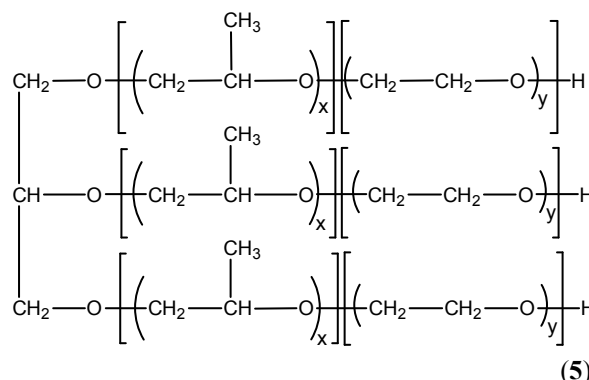


Table 6
Quality indexes of Orites-270-DS

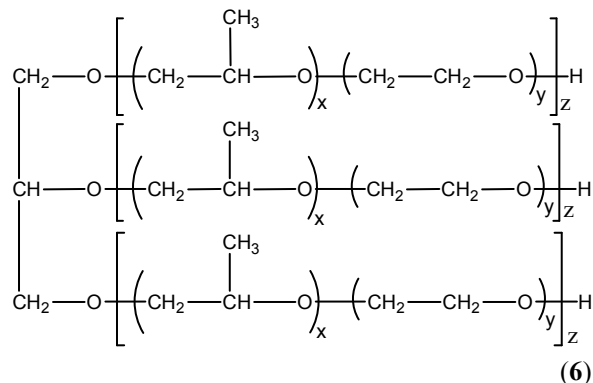
	Average molecular mass	OH, %	pH	η _{25°C} , cP	Acid number, mg KOH/g
Laprol 5003	5000	1,07	6,45	830	0,04

Laprol-3503-2-B 6 (M=3500, 6% of oxiethyl groups).
Laprol 5003-2B-10 (M=5000, 10% of oxiethyl groups).
Laprol 5003-2B-12 (M=5000, 12% of oxiethyl groups).
Laprol 6503-2B-18 (M=6500, 18% of oxiethyl groups).

Proxanol CL-3 (f). Blockcopolymer of propylene and ethylene oxides (M=3600).

Proxanol-268 (s). Blockcopolymer of propylene and ethylene oxides (M= 14000).

Statistic copolymers of propylene and ethylene oxides on the base of glycerin



Laprol 3503-2-70 (analogue Syntheso D-201) – statistic copolymer on the base of glycerin and ethylene oxide (70% of ethylene oxide):

OH% 1,54; pH 6,4; η₂₅ 670 cP.

Laprol 3503-2-B5 – on the base of glycerine, the same molecular mass, but 65% of ethylene oxide and oxiethyl links are placed in the and of the chain: OH% 1,45; pH 6,3; η₂₅ 557 cP.

Laprol 10003-2-70 -is statistic copolymer on the base of glycerin and ethylene oxide (70% of ethylene oxide), molecular mass 10000. (OH% 0,47; pH 7,4; η₂₅ 6800 cP.

Syntheso D-202 – statistic copolymer on the base of glycerin and ethylene oxide: density p (20°C)~ 1080 kg/m³;

kinematic viscosity at 20°C ~ 800 cSt;

40°C ~ 300 cSt;

50°C ~ 200cSt;

100°C ~ 52cSt;

index of viscosity ~230; flash temperature t_{fl}.> 250°C; temperature of solidification t_{sol}.< 20°C.

Syntheso D-201 (70% oxiethyl groups).

Indexes of quality of synthetic oils produced by IPCHI (Baku, Azerbaijan) are adduced in Tabl. 7.

Lubricating properties of different groups of polyglycols are adduced in Tabl. 8.

Influences of final groups of polyglycol oils on the indexes of quality are adduced in Tabl. 9.

Naphtene oils. Properties of the naphtene oils are adduced in Tabl. 10.

Dependence of dynamic and kinematic viscosities and density of oil Risella-33 on temperature:

t, °C	η, cP	ρ, kg/m	v, cSt
30	104	873	120
50	35,5	861	41,2

Demands to the naphtene oils for ethylene compressor are adduced in Tabl. 11.

Table 7

Indexes of synthetic oils, produced by IPChI Baku

Index	Indenter 1	Indenter 2	Indenter 3	Indenter 4
Viscosity, cSt				
at 100°C	35,75	7,56	36,05	39,07
at 50° C	234,48	29,04	208,44	257,46
Index of viscosity	115	135	131	120
Temperature, °C				
flashing	306	222	254	240
solidification	-4	-22	-18	-23
Density at 20°C, kg/m	869,6	841	848,1	871,8

* indenter 1 – poly- α -olefine oil; indenter 2 – copolymer of ethylene and propylene; indenter 3 – copolymer of ethylene and propylene; indenter 4 – poly- α -olefine oil, thickened with polymer (SKEP).

Table 8

Lubricating properties of polyglycol oils

Oil	Molecular mass	Kinematic viscosity		
		at 40°C, cSt	at 45° C, cSt	at 90° C, cSt
Linear polypropyleneglycols	200	25,8	19,8	4,3
	600	43,7	35,3	8,4
	1000	77,7	163,3	15,3
	2000	197,6		40,5
Ramified polypropyleneglycols on base of glycerin	500	110,4	76,6	12,3
	3000	265,8		45,8
	3000*	224,2	175,5	41,8
	3503	330,1		76,7
	3500**	300		52
Blockcopolymer of ethylene and propylene oxides on the base of glycerin	5000	559,3		101,2
Statistic copolymers of propylene and ethylene oxides	1500	132,3		31
	2500	268,9	230	60
	2500****		237,3	59

Continuation of Tabl. 8

Oil	Molecular mass	Boundary loading on ball, N	Diameter of wear spot, mm	Hydrodynamic effect, $\times 10^{-14}$, m ²
Linear polypropyleneglycols	200	238	0,62	0,528
	600	242	0,53	0,589
	1000	246	0,51	
	2000	262	0,49	2,16
Ramified polypropyleneglycols on the base of glycerin	500	226	0,58	1,67
	3000	320	0,52	
	3000*	308	0,41	1,35
	3503		0,71	
	3500**		0,57	
Blockcopolymer of ethylene and propylene oxides on the base of glycerin	5000	349	0,49	
Statistic copolymers of propylene and ethylene oxides	1500	361	0,73	8,09
	2500	402	0,68	6,96
	2500****	447	0,64	

* – Polyol LG-56;

** – Syntheso D201; **** – Orites-270 DS.

Table 9

Indexes of olygoethers indenters for synthetic oils

Index	Unit of measure	Indenter № 1	Indenter № 2	Indenter № 3
Content of OH-groups	%	1,48	0,48	1,05
Content of moisture	%	0,1	0,042	0,1
Content of K ⁺	mg/kg	17,2	22,3	-
Acid number	mg/g	0,117	0,365	0,02
pH		6,2	5,35	6,7
Dynamic viscosity				
at 30°C	cSt	405,8	290,8	456,1
at 50°C		173,5	129,8	196,2
at 100°C		42,7	33,1	48,4
Turbidity point of 1% solution of polyether in water	°C	>90	>90	>90

* Indenter №1: olygoether L-2502-2-70 with final OH-groups;

Indenter №2: olygoether L-2502-2-70 with final OH- and butoxygroups;

Indenter N23: olygoether 11601-4/2-50 with final OH-group.

Table 10

Properties of naphtene oils

Oil	Density at 20°C (ρ_4^{20}), kg/m ³	Kinematic viscosity at 37,8°C (v), cSt	Temperature of solidification (t _{sol.}), °C	Temperature of flashing (t _{fl.}), °C
R-17	867	9,91	-50	134
Risella-33	884	76,5	-18	206,5
Vitorex-350	859	15,8	-9	224
Esso-Christo	879-889	76,6-81	-20	218
NKM-40	873	67,1	-18	195
NKm-70	884,3	70,39 (50°C) 11,77 (100°C)	-	205
5350	880,8	43,1 (50°C) 8,37(100°C)	-24	198
KPL-201	-	68,0 (50°C) 11,8(100°C)	-	220
NMR-12	858,3	11,9(50°C)	-45	165

Table 11

Characteristic of naphtene oils for lubrication of ethylene high-pressure compressors

Indexes	Requirements TC 38-101 434-74	Naphtene compressors oils		
		NKM-70	NKM-40	Risella-33
Density (p), kg/m ³	<880	884,3	873,0	884,2
Index of refraction	<1480	1,4800	1,4794	1,4820
Specific dispersion (F, C)	-	97	98	98
Viscosity kinematic, cSt				
at 50°C	36-41	70,39	37,09	40,96
at 100°C		11,77	7,88	7,69
Viscosity index	-	85	-	-
Acid number, mg KOH	<0,01	0,006	0,006	0,007
Temperature, °C of solidification, of flashing in opened cmcible	< -10	-10	-13	-20
Colour with glass №2 on KH-51, mm	>270	270	270	270
Test of content of organic impurities	sustains	sustains	sustains	sustains
Content of water	-	-	-	-
Content of mechanical impurities	-	-	-	-

Polybutene oils. Polybutene – linear polymers with the molecular mass 500-1500. Most of molecules of polybutene contain only one final double bond with minimal quantity of cross bonds.

This polymer is stable. Polybutene do not dry, do not become like paraffin or sticky even after long-duration storing. Important properties of polybutene are as well light colour, absolute transparence and absence of smell. Polybutenes are soluble in petroleum, in aliphatic and aromatic hydrocarbon chloride, in lubricating oils, ethers; they do not dissolve in the most of high polar solvents.

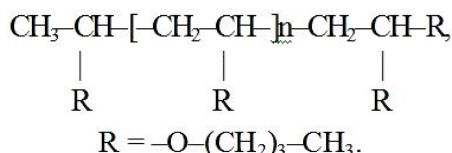
Polybutene oil – Is linear polymer with average molecular mass from 400 to several thousands. This is transparence viscous light-yellow fluid: $v_{50}=80-200$ cs; $v_{100}=15-40$ cs; t_{fl} (in opened crucible)=165°C; ρ (at 20°C) = 850-890kg/m³.

Lowmolecular polybutene for succinimide additives:

Molecular mass – 860; Iodine number – 33,94 g of iodine/100g of product; $v_{100}=287,6$ cSt; t_{fl} (in opened crucible) = 144°C; content of moisture – absen.; content of mechanical impurities $c_{mech}=0,06$ % w; content of ions $Cl^- c_{Cl^-}=0,03$ %w.; $\rho_{20^\circ C}=886$ kg/m³.

O-Vax: $\rho(20^\circ C)=1030$ kg/m³; colour – light-yellow; point of dropfalling $t_{dr.}=100^\circ C$; structure – solid; acid number 10-15; alkali number 111-133.

Polyvinylbutylether (PVBE) [5]: viscous fluid with light-yellow colour or colourless with specific smell, does not dry. Density 903-921 kg/m³, index of refraction 1,450-1,457; does not dissolve in water; relative viscosity of 1% solution in toluol 0,63-0,68; molecular mass 2500-5500; chemical formula:



II. Investigation of viscous-and-temperature properties

It is known, that viscous-and-thermal characteristic of oils, which are used in high-pressure compressors, is one of the important operating properties of lubricant. This is determined by such basic reasons:

- For oils of one chemical group antiwear and antiseizure characteristics increase when viscosity increases. And also viscosity increases when pressure increases.

For naphtene oils when pressure increases from 0,1 to 100 MPa, viscosity increases by 10-20 times.

- When temperature increases viscosity decreases, pressure influence on viscosity becomes less noticeable.

- Thus, value of viscosity changes when pressure changes depends on composition, structure of molecule and temperature. Viscous-and-temperature properties of machines, naphtene, polybutene,

polyglycol and others oils for ethylene high-pressure compressors were evaluated by:

- indexes of dynamic η_t and kinematic v_t viscosities in the diapason of the temperature 20-100°C with the viscosimeter BDK-4 (Tabl. 12);
- thermal coefficients – correlations of viscosities at t_1 and t_2 :

$$C_t = \frac{v_{t1}}{v_{t2}}$$

Where v_{t1} – kinematic viscosity at 45°C (Q) or at 50°C (C_2);

v_{t2} – kinematic viscosity at 90 °C (C_1) or at 100°C (C_2); (*for polybutenes $C_1 = v_{45^\circ} / v_{100^\circ}$);

- thermal coefficient of viscosity

$$TCV_1 = \frac{v_{t1} - v_{t2}}{v_{t2}} \text{ or } TCV_2 = \frac{(v_{t1} - v_{t2})k}{v_{t3}}$$

for instance: for oils with low viscosity and medium viscosity

$$TCV_2 = \frac{v_{50^\circ} - v_{100^\circ}}{v_{50^\circ}}$$

for oils with high viscosity

$$TCV_2 = \frac{v_{20^\circ} - v_{100^\circ}}{v_{50^\circ}} \cdot 1,25$$

the used coefficient $TCV_2 = \frac{v_{30^\circ} - v_{90^\circ}}{v_{60^\circ}}$ and $C = 1$;

- interval coefficient of viscosity

$$\Delta T = \frac{v_{t1} - v_{t2}}{t_2 - t_1}$$

used coefficient

$$\Delta T = \frac{v_{30^\circ} - v_{90^\circ}}{t_{90^\circ} - t_{30^\circ}}$$

- parameters α and β of curve $\lg v = \alpha + \beta \lg t$, where β – tangent of obtuse angle of incline of straight line $\lg v = \varphi(\lg t)$ to the axis of abscissas; in the work were used more convenient dependences of viscosity on inverse temperature for finding the acute angle:

$$\lg v_i = a_i + b_i \lg \frac{1}{t}$$

where $b_i = \frac{\lg \frac{v_{t1}}{v_{t2}}}{\lg \frac{t_2}{t_1}}$, $i = 1, 2, 3$.

As criterions of assessment of viscous-and-thermal properties were chosen:

- 1) b_1 for $t_1=30^\circ C$, $t_2=90^\circ C$;
- 2) b_2 $t_2=30^\circ C$, $t_2=60^\circ C$;
- 3) b_3 $t_3=60^\circ C$, $t_2=90^\circ C$

$$4) \text{ arithmetic mean } \bar{b} = \frac{\sum_{i=1}^n b_i}{n};$$

Table 12

Comparable viscous-and-thermal characteristics of oils and lubricating compositions

Oil, additive		Kinematic viscosity at t °C, cSt							
		20	30	40	45	50	60	90	100
Risella-33			126	68,5	49	42,4	27,7	10,4	8,8
Risella-17			18,9	13,9	12,3	10,5	7,8	4,1	4,02
Vitorex 334			132	78,9	49,7	42,9	26,3	11,3	9,13
Esso-Christo			121	68,9	53,8	47,9	28,2	10,6	10,3
5350			131	69,2	42,5	39,3	29,0	11,9	8,7
Vaseline oil			78	50,4	44,6	34,9	23,8	9,9	7,74
NKM-40			80,2	56,6	47,8	39,3	26,8	10,6	9,79
NKM-70			148,4	83,2	65,07	52,72	36,26	15,9	12,82
Polybutene for succynimide additives			16321	7422	5830	3683	1961	374	288
Polybutene Tredkat-99			1799	1475	1074	759	464	146	53,7
Lowmolecular polyethylene			61404	13842	12851	7277	1968	172	93,6
Risella-33+ Polybutene for	30		630	300	220	182	108	36,5	30,2
	50		826	405	275	233	139	42,9	34,8
KPL201		420	258,2	115	89	68	42,8	15,4	11,8
WitcoCLIOOO		824	378	194	143	104	61,86	23	20,6
Witco CL 1200		880	430	225	184	120	71	26	23
WitcoCL1500		1190	612	300,4	215	158	90	29,5	25
Ontes210DS		650	462	280	237	186	135	59	46,8
Polyol LG 56			362	224	175	143	98	41,8	36,9
Orites (regen.)			443		226	177,2	130	60,3	49,7
Syntheso D201		800	461	300	245	200	140	62	52
Syntheso D201N		865	615	310	262,4	210	144,2	62,2	50
Syntheso D202		L 890	634,9	307	264,7	208	138,9	57,9	46
BreoxCL1300			409,9	250	205,4	171	125,8	63,2	52,8
Breox 1400			485	272	221,7	181	127,6	58,2	47,4
KSM			443		232	176,4	138	61	50,86
Laprol 202			44,1	25,8	19,8	16,5	10,7	4,3	3,9
Laprol 602			63,6	43,7	35,3	27,7	19,6	8,4	7,77
Laprol 2002			298	198	163	135	93,1	40,5	38,9
Laprol 503			209	110	76,6	59,6	36,6	12,3	10
Laprol 3003			295	176	143	119	86,2	41,8	35,1
Laprol 2502			417	269	230	182	137	60	53,96
Laprol 3503-2-70			574,6	338	275	228	162	76,7	64,47
Laprol 3503-2-B5			374	230,5	190	159	115	58,9	49,29
PVBE+ Risella, %									
100 –			12227	5799	4239	3021	1970	720	
50 50			970	483	360,5	304	197	68,7	
– 100			126	68,5	49	42,4	27	10,4	8,8

5) quadratic mean $\bar{b}_q = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n b_i^2}$;

6) standard deviation

$$S_{n-1} = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (b_i - \bar{b})^2}.$$

Oils with less value of indexes Q, TCV and ΔT have good viscous-and-thermal properties.

Declivity of viscous-and-thermal characteristic of oil was found by the tangent of acute angle of incline of straight line $\lg \eta = f(\lg \frac{1}{T})$ to the axis of abscissas:

less value of coefficient b, less changes viscosity from temperature. This parameter was used as substitution to less definable index of viscosity.

Results of calculations of coefficients Q, TCV₂, ΔT and b₁, b₂, b₃, $\bar{b}$, $\bar{b}_q$, S_{n-1} for naphtene, polyglycol and polybutene oils and glycerin are adduced in Tabl. 13. Coefficients C₁, TCV₂, ΔT are conditional and are used for estimation and comparison of viscous-and-thermal properties of one level viscosity oils, for coefficients b₁, b₂, b₃, $\bar{b}$, $\bar{b}_q$, S_{n-1} this estimations can be used for more wide diapason of viscosity.

Analysis of results, which are adduced in Tabl. 12 and 13 shows, that for naphtene oils Vitorex-334, Esso-Christo, 5350, Risella-33, NKM-40 with similar viscosity kinematic viscosity equals at 90 C 10,4-11,3 cs and at 45°C 47,8-53,8 cs coefficient Q varies from 4,4 to 5,08; TCV₂ – from 2,6 to 4,57; ΔT – from 1,16 to 2,0 cSt/C; b₁ – from 1,838 to 2,245; b₂ – from 1,581

to 2,322; b₃ – from 1,997 to 2,903; $\bar{b}$ – from 1,899 to 2,243; $\bar{b}_q$ – from 1,921 to 2,247; S_{n-1} from 0,1219 to 0,5270.

Decreasing of viscosity of oil Risella (comp. Risella-33 and Risella-17) from 10,4 to 4,2 cSt (60%) at 90° C and from 49,1 to 12,3 cSt (~75%) at 45° C leads to decreasing of coefficients: C₁ from 4,72 to 2,93 (~62%); TCV₂ – from 3,32 to 1,89 (~43%); ΔT – from 1,86 to 0,25 cSt /°C (at ~87%); b₁ from 2,245 to 1,379 (at ~35%); b₂ – from 1,861 to 1,274 (~32%); b₃ – from 2,903 to 1,555 (~46%); $\bar{b}$ – from 2,336 to 1,403 (~40%); $\bar{b}_q$ – from 2,376 to 1,407 (~41%); S_{n-1} from 0,5270 to 0,1420 (~70%).

Decreasing of viscosity of oil NKM (comp. NKM-70 and NKM-40) at ~33% at 90° C and at ~43% at 45°C leads to decrease of coefficients: Q ~15%; TCV₂ ~31%; ΔT ~62%; b₁ ~20%; b₂ ~22%; b₃ ~18%; $\bar{b}$ – from 2,369 to 1,899 (~20%); $\bar{b}_q$ – from 2,3899 to 1,9210 (20%); S_{n-1} from 0,3848 to 0,3520 (~8,5%).

For the statistic copolymer of propylene and ethylene oxides of oils KSM, Orites-210 DS and Laprol-2502-2-70 [26] with similar viscosity these coefficients change little.

For polybutene and mineral oils coefficients Q, TCV₂, ΔT vary in wide bounds, coefficients b₁, b₂, b₃ are comparable with naphtene and polyglycol oils.

Thus we can introduce mean sum of each coefficient for generalized assessment of viscous-and-thermal characteristic of oils (Tabl. 13).

By this estimation we have a row of oils by viscous-and-thermal properties:

- effectiveness increases →
- a) by C₁ polybutene > glycerin > mineral > naphtene > polyglycol; →
 - b) by TCV₂ glycerin > polybutene > naphtene > mineral > polyglycol; →
 - c) by ΔT polybutene > polyglycol > glycerin > mineral > naphtene; →
 - d) by b₁ glycerin > polybutene > mineral > naphtene > polyglycol; →
 - e) by b₂ glycerin > polybutene > naphtene > mineral > polyglycol; →
 - f) by b₃ glycerin > polybutene > mineral > naphtene > polyglycol; →
 - g) by average of sum of C₁, TCV₂, ΔT →
- polybutene > glycerin > mineral > polyglycol > naphtene. →
- *

Assessment of viscous-and-temperature properties of oils by mean sum of coefficients b₁, b₂, b₃ (that is by $\bar{b}$ and $\bar{b}_q$), which takes account of declivity of

dependence $\nu = f(T)$ at different temperature sections (parts) gives another row of oils by viscous-and-temperature properties (in order of high estimation):

- effectiveness increases →
- a) by $\bar{b}$ glycerin > polybutene > mineral > naphtene > polyglycol; →
 - b) by $\bar{b}_q$ glycerin > polybutene > mineral > naphtene > polyglycol; →
 - c) by S_{n-1} polybutene > mineral > polyglycol > naphtene > glycerin; →
 - d) by mean sum of coefficients $\bar{b}$, $\bar{b}_q$, S_{n-1} →
- glycerin > polybutene > mineral > naphtene > polyglycol. →

Dependences of viscosity on temperature and pressure which are represented in Fig. 1-3 [1; 2], confirm preferences of polyglycol oils. In Fig. 1 dependence of dynamic viscosity η (cp) for initial

naphtene (1) and glycol (3) oils and these oils in saturation state (2 i 4 accordingly) on temperature is represented.

Table 13

Viscous-and-thermal characteristics of naphthene and polyglycol oils for lubrication of ethylene high-pressure compressors

Oil	Viscous-and-temperature coefficients					
	C_1	TCV_2	ΔT	b_1	b_2	b_3
Naphtene:						
Risella-33	4,72	3,32	1,86	2,245	1,861	2,903
Risella-17	2,93	1,89	0,25	1,379	1,274	1,555
NKM-70	5,23	3,74	3,07	2,303	2,022	2,783
NKM-40	4,47	2,60	1,16	1,838	1,581	2,278
Esso-Christo	5,08	3,91	1,83	2,215	2,099	2,414
Vitorex-334	4,40	4,57	2,00	2,233	2,322	2,081
5350	4,41	4,11	1,99	2,187	2,176	1,997
Polybutene:						
Polybutene for succinimide additives (M=860)	20,27*	8,18	265,8	3,443	3,065	4,070
Polybuten Tredkat 99 (M=460)	20,0*	3,56	27,55	2,283	1,956	2,844
Risella-33+50% of polybutene (M=860)	7,02	5,64	13,05	2,693	2,572	2,900
Risella-33+30% of polybutene(M=860)	4,87	5,05	1,99	2,214	2,468	1,781
Polyglycol:						
KSM	3,80	2,77	6,37	1,804	1,681	2,014
Orites-210DS	4,02	2,60	6,72	1,873	1,574	2,384
Laprol-2502-2-70	3,83	2,61	5,95	1,765	1,610	2,030
Glycerin	8,27	6,61	6,25	2,931	2,783	3,190
Mineral:						
Compresorna 12 (M)	5,67	3,68	3,55	2,255	2,004	2,702
Vaseline	4,47	2,86	1,13	1,872	1,715	2,140
Industrial-20	3,53	2,57	0,83	1,686	1,607	1,821
Aviacijna MS-20	6,44	3,75	14,9	2,448	2,009	3,197

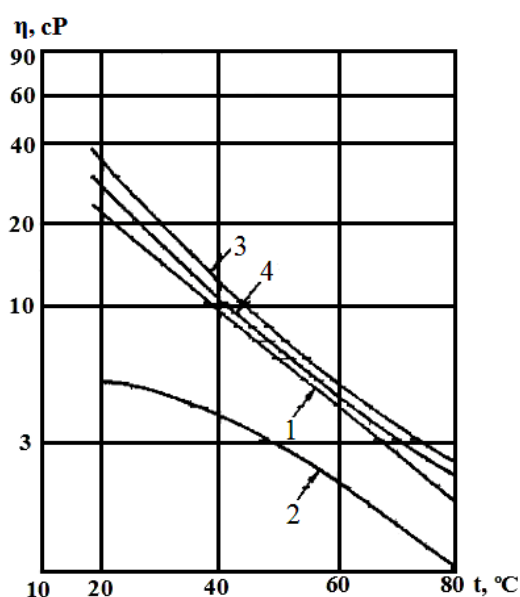


Fig. 1. Dependence of dynamic viscosity of initial oil (1,3) and of oil in saturation state by ethylene (2,4) on the temperature: 1,2-naphthene oil SAE-40 (Risella-33); 3,4-polyglycol oil Orites 125 DS (Orites 88 DS) [1; 2].

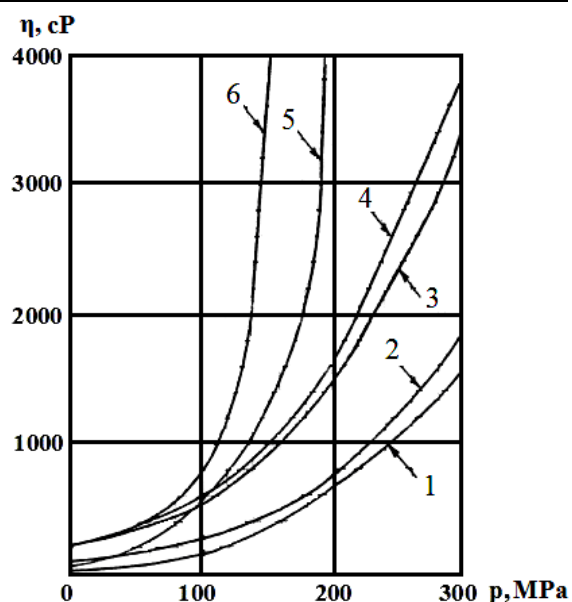


Fig. 2. Relation of viscosity of oils from pressure (at $t=50^{\circ}\text{C}$): 1 – naphtene oil Codex H23; 2 – polyglycol oil Orites 125 DS (Orites 88DS); 3 – polyglycol oil Ucon 75H 1400; 4 – polyglycol oil Orites 270 DS (Orites 210 DS); 5 – polybutene oil Orites 125MS (Orites L 66); 6 – polybutene Orites 270 MS (Orites L 100) [1; 2].

Oils	Viscous-and-temperature coefficients		
	$\bar{b}$	$\bar{b}_q$	S_{n-1}
Naphtene:			
Risella-33	2,336	2,376	0,5270
Risella-17	1,403	1,407	0,1420
NKM-70	2,369	2,3899	0,3848
NKM-40	1,899	1,921	0,352
Esso-Christo	2,243	2,247	0,1593
Vitorex-334	2,212	2,214	0,1219
5350	2,12	2,122	0,1067
Polybutene:			
Polybutene for succinimide additives (M=860)	3,526	3,549	0,5076
Polybuten Tredkat 99 (M=460)	2,361	2,389	0,5447
Risella-33+50% of polybutene (M=860)	2,722	2,725	0,1659
Risella-33+30% of polybutene(M=860)	2,154	2,1729	0,3474
Polyglycol:			
KSM	1,833	1,838	0,1684
Orites-210 DS	1,944	1,972	0,4096
Laprol-2502-2-70	1,802	1,809	0,2124
Glycerin	2,968	2,973	0,2060
Mineral:			
Compresorna 12 (M)	2,320	2,338	0,3536
Vaseline	1,909	1,917	0,2149
Industrial-20	1,705	1,707	0,1082
Aviacijna MS-20	2,551	2,598	0,6007

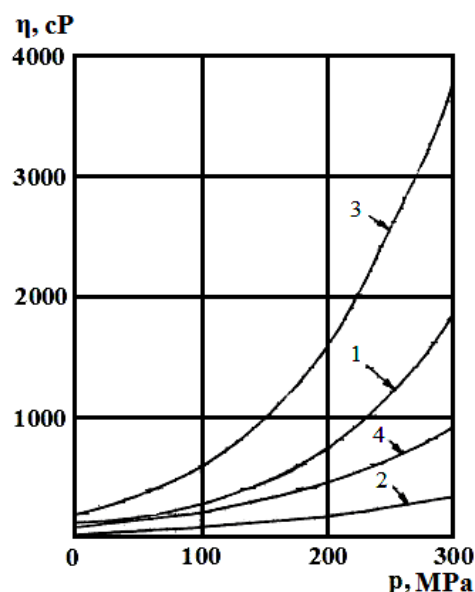


Fig. 3. Relation of dynamic viscosity of polyglycol oil with pressure at $t = 50^\circ\text{C}$ (1,3) and 80°C (2,4): 1,2 – Orites 125 DS (Orites 88 DS); 3,4 – Orites 270 DS (Orites 210 DS) [1; 2].

In fig. 2 and 3 relation of dynamic viscosity from pressure of naphtene oil Codex H23, polyglycol Orites 88DS (modern Orites 125 DS), Ucon 75H 1400, Orites 210 DS (modern Orites 270DS) and polybutene Orites L66 (modern Orites 125 MS) and Orites LI00 (modern Orites 270 MS) oils ($t = 50^\circ\text{C}$ 80°C) are shown.

Polybutenes have enough high temperatures of flashing (t_{fl})[20], which increase when molecular mass increases (M):

M	660	700	780	940	1410	1520
$t_{fl}, ^\circ\text{C}$	280	325	360	>500	>500	>500

In Fig. 3 dependences of dynamic viscosity on pressure for polyglycol oils Orites 125 DS (Orites 88 DS) and Orites 270 DS (Orites 210 DS) at $t = 50$ i 80°C are represented.

Comparing of naphtene oils by viscosity shows that oils with low viscosity have more acute viscous-and-temperature characteristic than oils with high viscosity (Fig. 4).

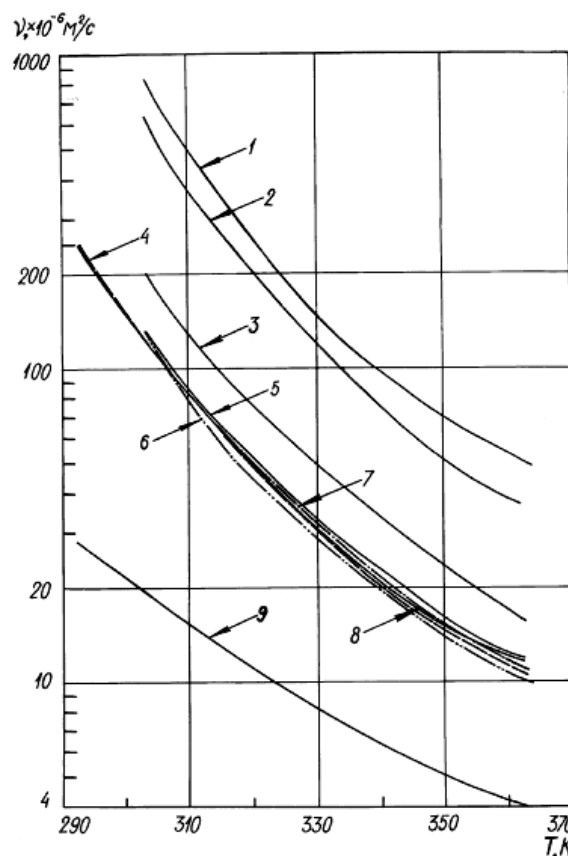


Fig. 4. Viscous-and-thermal characteristic of naphthene oil: 1 – Risella-33 + 50% of polybutene "Tredkat-99"; 2 – Risella 33 + 30% of polybutene for succinimide additives; 3 – NKM-70; 4 – Risella 33; 5 – X (Japan); 6 – Vitorex-334; 7 – NKM-40; 8 – 5350; 9 – Risella-17.

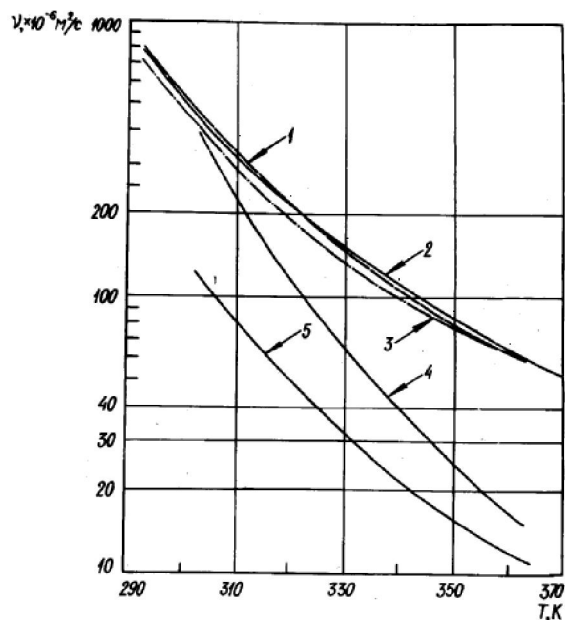


Fig. 6. Viscous-and-thermal characteristic of synthetic oils: 1 – Orites -210 DS; 2 – KSM; 3 – Laprol 2502-2-70; 4 – Glycerin; 5 – Esso-Christo.

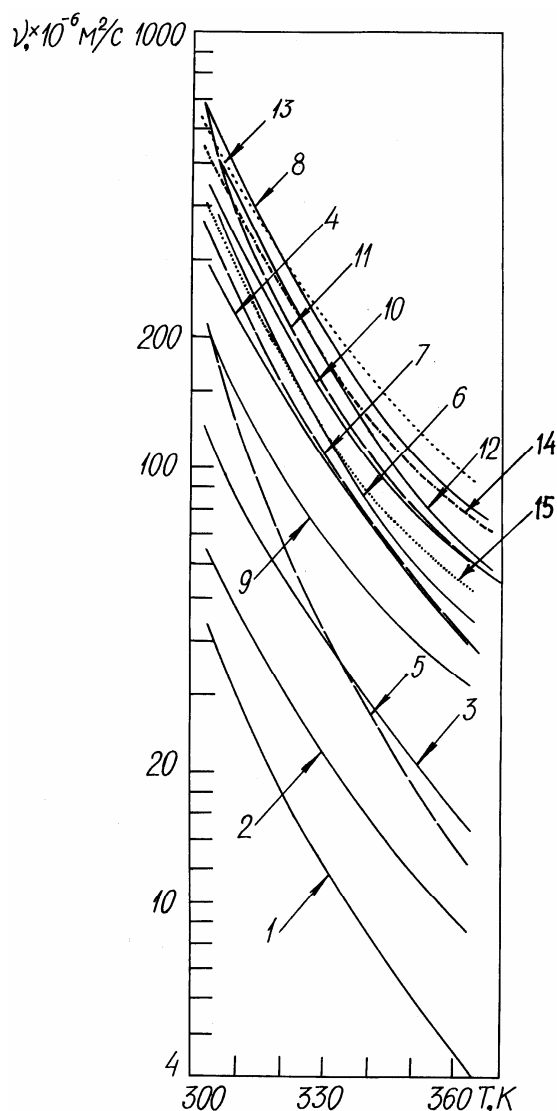


Fig. 5. Viscous-and-temperature characteristic of polyglycols: 1 – Laprol-202; 2 – Laprol-602; 3 – Laprol-1002; 4 – Laprol-2002; 5 – Laprol-503; 6 – Laprol-3003; 7 – Polyol LG-56; 8 – Laprol-5003; 9 – Laprol-1503; 10 – Laprol-2502; 11 – Synthoso-D201; 12 – Orites-270 DS (regenerative); 13 – Synthoso-D 201 N; 14 – Laprol- 3503-2-70; 15 – Laprol-3503-2-B5.

Viscous-and-thermal characteristic of polyglycols: Laprol-202; Laprol-602 Laprol-1002; Laprol-2002; Laprol-503; Laprol-3003; Polyol LG-56; Laprol-5003 Laprol-1503; Laprol-2502; Synthoso-D 201; Orites-270 DS (regenerative) Synthoso-D 201 N; Laprol- 3503-2-70; Laprol-3503-2-65 are represented in the Fig. 5.

Data is adduced in Tabl. 12 and coefficients of viscous-and-thermal characteristic are calculated.

Viscous-and-temperature characteristic of statistic copolymer of propylene and ethylene oxides of oils KSM, Orites-210 DS and Laprol-2502-2-70 [6] with similar viscosity is represented in Fig. 6.

Cocnlusions

1. Review of sources shows that solubility of oils in ethylene and of ethylene in oils at high pressure decreases when molecular mass and viscosity increase, when physic-chemical properties of hydrocarbon oils are not similar with ethylene, more over hydrocarbon oils with normal structure are less soluble in the ethylene than ramified.

2. Use of naphthene and polybutene oils for lubrication of friction pair of the ethylene high-pressure compressors substantially deteriorates using coefficient of compressors equipment, but use of

polyglycol oils deteriorates properties of polyethylene – dielectrical and sanitarian-hygienical indexes and resistance to atmospheric and electromagnetic influences.

3. Coefficients of logarithmic dependence of kinematic viscosity on temperature at 30° and 90°C, at 30° and 60°C, at 60° and 90°C and their arithmetic mean and quadratic values and assessment of mean-quadratic deviation from mean arithmetic are brought into the procedure for assessment of viscous-and-thermal properties of lubrication oil. For the first time complex assessment of viscous-and-thermal properties of oil by 11 coefficients is used.

Literature

1. **К вопросу о подборе** масел для производства полиэтилена высокого давления / А.М. Завойко, И.И. Новиков, Г.А. Сиренко, А.Г. Платонов. – Москва: НИИТЭХИМ, 1987.
2. **Рекламная информация фирмы** ELF Aquitaine (Франция) на выставке «Нефтегазэкспо-79». – Москва, 26.11.-5.12.79. – Москва: ЦИНТИХИМНЕФТЕМАШ, 1979. – №18/12.
3. **Новиков И.И., Захаренко В.П., Ландо Б.С.** Бессмазочные поршневые уплотнения в компрессорах. – Ленинград: Машиностроение, 1981.
4. **Определение оптимального расхода** мазки цилиндров к мопресоров установок полиэтилена высокого давления / А.М. Завойко, И.И. Новиков, Г.А. Сиренко и др. // Химическое и нефтяное машиностроение. – 1984. – №1. – С.19-21.
5. **Смазка для этиленовых компрессоров** сверхвысокого давления: А.С. 1063105 СССР, МКИ С 10 М1/28 / Г.А. Сиренко, И.И. Новиков, В.П. Захаренко, А.М. Завойко и др. – № 3263977; Зав. 23.03.81; Оpubл. 1983. – Бюл. №47.
6. **Гладковский Г.А.** Ассортимент простых олигглэфиров для получения полиуретанов // Пласт. массы. – 1979. – № 8.
7. **Сиренко Г.А., Гриневич Р.В., Новиков И.И.** Проблема смазки этиленовых компрессоров высокого давления и работоспособность смазок при экстремальных условиях // Тез. докл. Всесоюз. науч.-техн. конф. «Трибоника и антифрикционное материаловедение». – Новочеркасск. – 27-29.05.80. – Новочеркасск: НПИ, 1980. – С. 156-157.
8. **Sirenko H., Kuzyshyn O., Zavoiko A.** “Problems of selection of lubricants for ethylene high-pressure compressors. Statement of a question of selection of lubricants for high-pressure compressors”// “Проблеми Трибології (Problems of Tribology)”. – 2003р. – №3,4. – P.149-156: Tabl. 3. – Refr.: p. 155 (24).
9. **Сіренко Г.О., Кузишин О.В., Завойко О.М.** В'язкісно-температурні властивості оливі для етиленових компресорів надвисокого тиску // “Проблеми Трибології (Problems of Tribology)”. – 2004р. – №1. – С.102-110: іл. 5, табл. 2. – Бібліогр.: с. 110 (8 назв).
10. **Сіренко Г.О., Кузишин О.В.** Зношування твердих тіл при наявності на їх поверхнях наноплівки мастильних матеріалів: оцінка гідродинамічних ефектів та розрахункової товщини плівки // Фізика і хімія твердого тіла. – 2005. – Т.6. – №3. – С.508-514.: іл. 3. – Бібліогр.: с. 513 (29 назв).
11. **Сіренко Г.О.** Зношування твердих тіл при наявності на їх поверхнях наноплівки мастильних матеріалів: залежність товщини плівки мінеральних оливі від навантаження і температури / Г.О. Сіренко, О.В. Кузишин // Фізика і хімія твердого тіла. – 2006. – Т.7. – №3. – С.593-600: іл. 5, табл. 3. – Бібліогр.: с. 599 (10 назв).
12. **Сіренко Г.О.** Зношування металічних поверхонь при мащенні полікомпонентними композиціями на основі хімічно-модифікованої ріпакової оливі // Г.О. Сіренко, О.В. Кузишин, Л.Я. Мідак, Л.М. Кириченко, В.І. Кириченко // Фізика і хімія твердого тіла. – 2007. – Т.8. – №3. – С.641-650: іл. 4, табл. 1. – Бібліогр.: с. 649 (42 назви).
13. **Сіренко Г.О.** Протизносні властивості полікомпонентних композицій на основі хімічно-модифікованої ріпакової оливі під час мащення пари бронза – сталь / Г.О. Сіренко, Л.Я. Мідак, О.В. Кузишин, Л.М. Кириченко, В.І. Кириченко // Вопросы химии и химической технологии. – 2008. – № 1. – С.172-177: іл. 2, табл. 2. – Бібліогр.: с. 177 (25 назв).
14. **Сіренко О.Г.** Рослинні оливі як мастильні матеріали для металевих поверхонь: ІЧ-спектральний аналіз ріпакової оливі, оливі горішків карпатського та сибірського кедру / О.Г. Сіренко, Н.І. Джуренко, О.В. Кузишин, О.В. Шийчук, Г.О. Сіренко // Фізика і хімія твердого тіла. – 2008. – Т. 9. – № 2. – С. 394-406: іл. 4, табл. 2. – Бібліогр.: с. 404 (51 назва).
15. **Кузишин О.В.** Критерії оцінки розподілу мікронерівностей на поверхні твердого тіла /

- О.В. Кузишин, О.Г. Сіренко, Л.Я. Мідак, Г.О. Сіренко // Фізика і хімія твердого тіла. – 2008. – Т. 9. – № 2. – С.407-414: іл. 1, табл. 2. – Бібліогр.: с. 412 (52 назви).
16. **Сіренко Г.О.** Антифрикційні властивості полікомпонентних композицій на основі хімічно-модифікованої ріпакової оливи під час мащення пари ароматичний поліамід – сталь / Г.О. Сіренко, Л.Я. Мідак, О.В. Кузишин, Л.М. Кириченко, В.І. Кириченко // Полімерний журнал. – 2008. – Т. 30. – № 4. – С. 338-343: іл. 4, табл. 2. – Бібліогр.: с. 342 (27 назв).
 17. **Сіренко Г.О.** Вплив каталізатора сульфидування на навантажувальну здатність мастильних наноплівочок ріпакової оливи на металевих поверхнях / Г.О. Сіренко, О.В. Кузишин, Б.Л. Литвин // Фізика і хімія твердого тіла. – 2009. – Т. 10. – № 1. – С.189-192: іл. 1. – Бібліогр.: с. 191 (18 назв).
 18. **Сіренко Г.О.** Методи оцінок впливу факторів на функції відгуку та процедури відсіювання параметрів оптимізації при вирішенні багатопараметричних завдань у матеріалознавстві / Г.О. Сіренко, О.В. Кузишин, О.Г. Сіренко, Л.Я. Мідак, Л.М. Солтис // Фізика і хімія твердого тіла. – 2009. – Т. 10. – № 2. – С. 423-439: іл. 2, табл. 10. – Бібліогр.: с. 438 (26 назв).
 19. **Сіренко Г.О.** Зношування твердих тіл при наявності на їх поверхнях наноплівочок полігліколітів / Г.О. Сіренко, О.В. Кузишин, В.П. Свідерський, Р.В. Гриневич // Фізика і хімія твердого тіла. – 2009. – Т. 10. – № 3. – С. 678-684: іл. 4, табл. 6. – Бібліогр.: с. 684 (7 назв).
 20. **Кузишин О.В.** Мастильні матеріали на основі рослинних олій для контактних поверхонь твердих тіл під час тертя та зношування (огляд) / О.В. Кузишин, Г.О. Сіренко, О.Г. Сіренко, Н.І. Джуренко, О.П. Паламарчук, О.Л. Сав'як // Фізика і хімія твердого тіла. – 2009. – Т. 10. – № 4. – С. 905-918.
 21. **Сіренко Г.О.** Антифрикційні властивості термостійких полімерів та їх сумішей в умовах надграничних та граничних навантажень під час тертя з обмеженим мащенням // Г.О. Сіренко, Л.В. Базюк, О.В. Кузишин, В.П. Свідерський // Фізика і хімія твердого тіла. – 2010. – Т. 11. – № 1. – С. 224-239: іл. 6, табл. 4. – Бібліогр.: с. 237 (43 назви).
 22. **Сіренко Г.О.** Антифрикційні властивості мастильних плівок, утворених із водних розчинів K_2SiO_3 під час тертя та зношування сталі в точковому контакті / Г.О. Сіренко, О.В. Кузишин, М.М. Добровольська // Фізика і хімія твердого тіла. – 2010. – Т. 11. – № 2. – С. 469-483: іл. 11, табл. 6. – Бібліогр.: с. 481 (44 назви).
 23. **Кузишин О.В.** Нова методика випробувань хімічних модифікацій ріпакової оливи при мащенні твердих тіл на чотирикульовій машині тертя / О.В. Кузишин, Г.О. Сіренко // Фізика і хімія твердого тіла. – 2012. – Т. 13. – № 2. – С. 512-520: іл. 7, табл. 2. – Бібліогр.: с. 518-519 (50 назв).
 24. **Гавришків О., Завойко О.** Питання вибору мастил для етиленових компресорів надвисокого тиску // Вісник Прикарп. ун-ту ім. Василя Стефаника. Сер. Хімія. – Вип. III. – К.: Укр. видавнича Спілка, 2002. – С.142-164: іл. 4, табл. 4. – Бібліогр.: с. 162 (28 назв).
 25. **Кузишин О.В., Сіренко Г.О., Завойко О.М.** Полівінілбутиловий ефір як присадка до нафтових і мінеральних олів // Вісник Прикарп. ун-ту ім. Василя Стефаника. Серія. Хімія. – Вип. IV. – Івано-Франківськ: Плай, 2004. – С.57-62: табл. 3. – Бібліогр.: с. 61 (10 назв).
 26. **Кузишин О.В., Сіренко Г.О.** Зношування твердих тіл при наявності на їх поверхнях наноплівочок мастильних матеріалів // Вісник Прикарп. нац. ун-ту ім. Василя Стефаника. Серія. Хімія. – Івано-Франківськ: Гостинець. Видавець Третяк І.Я., 2008. – Випуск V. – С. 65-72: іл. 5, табл. 3. – Бібліогр.: с. 72 (10 назв).
 27. **Сіренко О.Г.** ІЧ-спектральний аналіз олій горішків сосни кедрової європейської (*Pinus cembra* L.) та сосни кедрової сибірської (*Pinus sibirica* Du Tour.) / О.Г. Сіренко, О.В. Кузишин, Н.І. Джуренко, О.П. Паламарчук // Вісник Прикарп. нац. ун-ту ім. Василя Стефаника. Сер. Біологія. – Івано-Франківськ: Гостинець; Видавець Третяк І.Я., 2008. – Випуск IX. – С. 72-88: іл. 5, табл. 1. – Бібліогр.: с. 84 (138 назв).
 28. **Кузишин О.В.** Зношування металічних та полімерних поверхонь при мащенні полікомпонентними композиціями на основі хімічно-модифікованої ріпакової оливи / О.В. Кузишин, Г.О. Сіренко, Л.Я. Мідак, Л.М. Кириченко, В.І. Кириченко, О.В. Шкрібляк, Г.І. Гринишин // Вісник Прикарп. нац. ун-ту ім. Василя Стефаника. Сер. Хімія. – Івано-Франківськ: Гостинець. Видавець Третяк І.Я., 2008. – Вип. VI. – С. 46-55: іл. 3, табл. 1. – Бібліогр.: с. 54-55 (42 назви).

Кузишин Ольга Василівна – викладач кафедри неорганічної та фізичної хемії.

Сіренко Геннадій Олександрович – доктор технічних наук, професор, завідувач кафедри неорганічної та фізичної хемії.

Рецензент

Мідак Л.Я. – кандидат хімічних наук, доцент кафедри неорганічної та фізичної хемії Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника.

H.O. Sirenko¹, O.V. Kuzyshyn¹, R.V. Hrynevych²**Investigation of Antifriction Properties of Polyglycols**¹Vasyl Stefanyk' Precarpathian National University,
57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76025, Ukraine²Khmelnitsky National University,
11, Instytutska Str., Khmelnytsky, 29016, Ukraine

Antifriction properties of polyglycol oils have been investigated.

Key words: ethylene, polyglycol, naphthene oil, wear, polybutene, glycerin, loading, hydrodynamic effect, four-ball friction machine.*Стаття поступила до редакції 24.09.2012; прийнята до друку 09.11.2012.***1. Investigation of antifriction properties of naphthene and polyglycol oils during low loading with lubrication of pair: bronze-BK-6 (BK-11) and graphelon-20-BK-6 (BK-11).**

Wearing of bronze (firm «Kranz»), Beryllium bronze Бр БНТ-2,5-1-68, Tina- Stannum bronze Бр ОЦ 12,2, Tina-phosphorous bronze Бр ОФ-10-land composition material on the base of aromatic polyamide phenilon C-2+20% of graphite fiber from hydrocellulose (viscose) graphelon-20 was investigated on three-pin-disk friction machine. Specimens were made in shape of three fingers with diameter 6 mm and height 15 mm (last sphere 6,35 mm). Counterfaces were made by method of pressing and annealing of metal-ceramic bronze (wolfram group BK-6 and BK-11) as inserts with $d_e=45,0$ mm,

$d_i=25,0$ mm and thickness 15 mm (HB 8200-8400 MPa; $Ra_0=0,04-0,06$ mkm). Normal loading on one specimen $N_i=67$ N, velocity of sliding 1,3 m/s, time of investigation 4 hours (friction track 16,14 km), temperature $315\pm 2^\circ\text{C}$. Lubricant – polyglycols Laprol 2502-2-70, Laprol 2002 and naphthene oil Risella-33.

Intensiveness of wearing was calculated by diameter of wear spot (wear capacity):

$$J = \frac{V_i}{N_i S} \left[\frac{\text{mm}^3}{\text{N} \cdot \text{m}} \right],$$

where V_i – average volume of wear capacity on one sample [mm^3];

N_i – normal loading on one sample [N];

S – wear track [m].

Results of investigation are represented in Tabl. 1.

Table 1

Antifriction properties of naphthene and polyglycol oils during investigation of pair specimens (bronze, graphelon-20)- counterface (metalc ceramic material) during low loading

Lubricant	Specimen	Wear intensiveness J, ($\times 10^{-8}$) $\text{mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$	
		counterface	
		BK-11	BK-6
Risella-33	Bronze (firm «Kranz»)	1,48	1,17
Laprol 2502-2-70	"	2,40	2,05
Laprol 2002	"	2,02	1,30
Risella-33	Bronze Бр ОО 10-1	0,33	0,53
Laprol 2502-2-70	"	0,83	0,76
Laprol 2002	"	0,76	0,70
Risella-33	Bronze Бр ОЦ 12-2	0,32	0,53
Laprol 2502-2-70	"	0,47	0,68
Laprol 2002	"	0,42	0,62
Risella-33	Bronze Бр БНТ 2,5-1-68	0,21	0,32
Laprol 2502-2-70	"	1,05	1,55
Laprol 2002	"	1,23	1,26
Risella-33	Graphelon-20	1,50	1,56
Laprol 2502-2-70	"	1,24	1,17
Laprol 2002	"	0,95	0,77

As it is shown in the Tabl. 1, during low loadings ($N_i = 67 \text{ N}$) and relatively high sliding velocity ($v = 1,3 \text{ m/s}$) for pair «bronze BK-11» and «bronze BK-6» preferences of polyglycol (statistic polymer of propylene and ethylene oxides Laprol-2502-2-70 and linear polypropyleneglycol Laprol 2002) oils to naphthene oil Risella-33 are not seen and on the contrary, for pair «graphelon-20-BK-11» and «graphelon-20-BK-6» polyglycols are more effective than naphthene oil.

Except specimens of bronze (firm «Kranz») and Бр ОФ 10-1, for which intensiveness of wearing in friction on BK-11 during lubrication with polyglycols 1,09-1,55 time larger than on BK-6, for the rest of specimens from bronze (Бр ОФ 12-2 and Бр БНТ 2,5-1-68) wearing on BK-6 1,02-1,48 time higher than on BK-11.

In general: wearing of specimens from bronze during lubrication with polyglycol oils 1,31-5,86 time in friction on BK-11 and 1,11-4,84 time in friction on BK-6 higher than with naphthene oil.

2. Four-ball friction machine.

Comparable characteristic of loading capacity and antiwear properties of lubricants on four-ball friction machine in high-load contact conditions lets choose the most effective one.

Tests were carried out on four-ball friction machine [1-4]. Machine parameters and wear indexes were found:

1) relative sliding velocity:

$$v = \frac{d_b \omega \sin \alpha}{2} = 0,576 \pi d_b n,$$

where d_b – ball's diameter ($4=12,7 \text{ mm}$);

ω – angular rotation velocity of upper ball;

α – angle in the base of pyramid from the balls (between tetrahedron height and edge -rib of tetrahedron), which (when diameter of balls $d_b=12,7 \text{ mm}$) equals $35^\circ 20'$;

n – rotation velocity of upper ball; $n=1470 \text{ rot./min.}$, ($f = 24,5 \text{ s}^{-1}$) during wear testing; $n=1140 \text{ rot./min.}$ ($f = 19 \text{ s}^{-1}$) during testing of loading capacity; linear velocity = $0,09$ i $0,07 \text{ m/s}$ accordingly;

f – rotation frequency.

2) loading on one ball in theoretical point of contact:

$$N_i = \frac{N}{3 \cos \alpha} = \frac{N}{3 \cdot 0,8158} = 0,4086 N \approx 0,41 N,$$

where N – axial loading on three balls.

3) friction coefficient:

$$f = \frac{F_{fr}}{N_i} = \frac{f_{fr} l}{3 a N_i} = \frac{f_{fr} l}{3 a \frac{N}{\cos \alpha}} = \frac{f_{fr} l}{\frac{d_b}{2} \frac{\sin \alpha}{\cos \alpha} N} = \frac{2 l f_{fr}}{d_b N \tan \alpha},$$

where F_{fr} – friction force;

l – distance from the rotation axis to the contact point of lever with tensiometer ($l=83 \text{ mm}$);

f_{fr} – force, that bends tensile beam:

$$f = \frac{2 \cdot 83 \cdot f_{fr}}{12,7 \cdot 0,7089 N} = 18,4382 \frac{f_{fr}}{N}.$$

4) static initial specific loading P_N , which stands lubrication layer at the end of friction:

$$P_L = \frac{N_i}{\frac{\pi d_H^2}{4}} = \frac{4 \cdot 0,41 N}{\pi d_H^2} = \frac{0,5223 N}{d_H^2},$$

where d_H – diameter of elastic deformation area by Hertz, which is calculated by Hertz's formula:

$$\frac{d_H}{2} = 0,8723 \sqrt{\frac{0,41 N d_b / 2}{E}};$$

$$d_H = 1,7443 \sqrt{\frac{0,205 d_b N}{E}} = 1,7443 \sqrt{\frac{0,205 \cdot 12,7 N}{210000}} = 0,0403643 \sqrt{N} [\text{mm}],$$

where E – modulus of ball's elasticity (for steel IHX-15 $E=2,1 \cdot 10^5 \text{ N/mm}^2$);

N – normal loading on 3 balls [N].

5) specific loading, which is at the end of friction:

$$P_E = \frac{N_i}{\frac{\pi d_w^2}{4}} = \frac{4 \cdot 0,41 N}{3,14 d_w^2} = \frac{0,5223 N}{d_w^2},$$

where d_w – wear spot diameter.

6) overfall of specific loading, which stands lubrication layer at the beginning of sliding:

$$\Delta p = P_L - P_E = 0,5223 N \left(\frac{1}{d_H^2} - \frac{1}{d_w^2} \right).$$

7) load capacity coefficient of oil:

$$k_1 = \frac{P_H}{P_E} = \frac{d_w^2}{d_H^2}; \quad k_2 = \sqrt{\left(\frac{d_w - d_H}{d_H} \right)^2}.$$

8) hydrodynamic effects, which characterize conditions of boundary friction were calculated using formulas:

• at the beginning of testing:

$$S_{hH} = S_{h(N)} = \frac{\eta v d_H^2}{N_i} = \frac{\nu \rho v d_H^3}{N_i} [\text{m}^2];$$

• at the end of testing:

$$S_{hw} = S_{h(k)} = \frac{\eta v d_w^2}{N_i} = \frac{\nu \rho v d_w^3}{N_i} [\text{m}^2],$$

where ρ – density of oil [kg/m^3];

η – dynamic viscosity of oil;

ν – kinematic viscosity of oil;

v – sliding velocity [m/s];

d_H, d_w – diameter by Hertz and diameter of wear spot;

N_i – normal loading on one ball [N].

9) generalized wear index (by testing results on seizure loading or long-duration wearing:

$$J_1 = \frac{\sum_{i=1}^n d_{wi}}{n} [\text{mm}];$$

$$J_2 = \frac{\sum (d_{wi} - d_{Hi})}{n} [mm];$$

$$J_3 = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (d_{wi} - d_{Hi})^2}{n}} [mm];$$

$$J_4 = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \left(\frac{d_{wi} - d_{Hi}}{d_{Hi}} \right)^2} [\text{dimensionless}],$$

where d_{wi} , d_{Hi} were chosen from $N=200$ N to $N \sim N_{cr}$. (seizure) by 100 N + d_w at N_{cr} (seizure).

Dimension generalized wear index is known as well [5]:

$$GWI = I_w = \frac{SS_1 + SS_2}{n} [N],$$

where

$$SS_1 = \sum_{j=1}^{n_1} N_j d_{Hj} / d_{wj} \quad (\text{up to } N < 3100 \text{ N});$$

$$SS_2 = \sum_{v=1}^{n_2} N_v d_{Hv} / d_{wv} \quad (N \geq 3100 \text{ N});$$

$$n = 20.$$

Artificial approach of this index structure is present.

10) during analysis of antiwear properties of oils conditional antiwear index was used [6]:

$$I_1 = \frac{N_{cr}}{d_w} \left[\frac{N}{mm} \right],$$

where N_{cr} – critical seizure loading [N];

d_w – average diameter of wear during long-duration testing.

Then we can calculate generalized index of antiwear properties of oils:

$$I_2 = \frac{N_{cr}}{d_w} \cdot K_w \left[\frac{N}{mm} \right]$$

(higher value of I_2 , higher assessment of antiwear properties of oils),

where $K_w = \frac{N_{cr}}{N_w}$ (dimensionless) – index of wear

loading;

N_w – loading, in which testing of long-duration wearing was carried out. Conditional character of this index is seen.

Statistic information of three series of wear testing for these lubricants was accumulated for the assessment of the experiment error: naphtene oils Risella-33 (3 series), Risella-17, NKM-40, NKM-70, 5350, Vitorex-334, Esso-Christo; polyglycol oils Orites-370 DS (3 series), Laprol-2002, Synthoso- D 201 and compositions of oils Risella+5% of Orites-270 DS, EBPE, Laprol-2502-2- 70+20% of EBPE, Laprol 2502-2-70 +20% of EBF, Laprol 2002+20% of EBF, Laprol-2002+20% of EBPE (Tabl. 2). In first and third series number of recurring tests was 5, and in second series-3. 20 lubricants were tested (individual and compositions). For each series average

diameter of wear spot, dispersions, mean square deviations, coefficients of variation and Cochran's criterion were calculated. For three series coefficient of variation varied from 2,58 to 12,46. Table values of Cochran's and Student's criterions were taken from [32].

For the first series of tests calculated Cochran's criterion was $G_c=0,3880$, which is less than from the table $G_T\{N=5; n=5; \alpha=0,01\}=0,5875$ and $G_T\{N=5; n=5; \alpha=0,05\}=0,5065$ for significance level $\alpha=0,01$ and $\alpha=0,05$ accordingly. This confirms the zero hypothesis about row homogeneity (5) of dispersions. Error of experiment for the first series:

$$S_{er.} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{N=5} S_i^2}{N}} = \sqrt{\frac{0,0027962}{5}} = 0,02365 mm.$$

Proxy interval for mean value:

$$\Delta d = \pm \frac{t_T \{ \alpha = 0,05; f = (N \cdot n) - 1 \} \cdot S_{er.}}{\sqrt{N \cdot n}} =$$

$$= \pm \frac{2,06 \cdot 0,02365}{\sqrt{25}} = \pm 0,0097 [mm].$$

For the second series: $G_{cal.}=0,3773$, which is less than from the table $G_T\{N=6; n=3; \alpha=0,01\}=0,6321$ and $G_T\{N=6; n=3; \alpha=0,05\}=0,5391$. This confirms homogeneity of dispersions row (6). Error of experiment for the second series:

$$S_{er.} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{N=6} S_i^2}{N}} = \sqrt{\frac{0,00706815}{6}} = 0,03432 [mm].$$

Proxy interval for mean value:

$$\Delta d = \pm \frac{t_T \{ \alpha = 0,05; f = (Nn) - 1 = 14 \} \cdot S_{er.}}{\sqrt{N \cdot n}} =$$

$$= \pm \frac{2,11 \cdot 0,03432}{\sqrt{18}} = \pm 0,0171 [mm].$$

For the third series: $G_{cal.}=0,2356$, which is less than from the table $G_X\{N=9; n=5; \alpha=0,01\}=0,3934$ and $G_t\{N=9; n=5; \alpha=0,05\}=0,3344$. This confirms homogeneity of dispersions row (9). Error of experiment for the third series:

$$S_{er.} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{N=10} S_i^2}{N}} = \sqrt{\frac{0,033207}{9}} = 0,0608 [mm].$$

Proxy interval for mean value:

$$\Delta d = \pm \frac{t_T \{ \alpha = 0,05; f = (Nn) - 1 = 44 \} \cdot S_{er.}}{\sqrt{N \cdot n}} =$$

$$= \pm \frac{2,01 \cdot 0,0608}{\sqrt{44}} = \pm 0,0182 [mm].$$

Joining up of first and third series of tests has lead to such statistic assessments: $G_{cal.} = 0,2173$, which is less than from the table $G_T\{N=14; n=5; \alpha=0,01\}=0,29624$ and $G_T\{N=14; n=5; \alpha=0,05\}=0,25114$. This confirms homogeneity of dispersions row (14). Error of experiment:

$$S_{er.} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{N=15} S_i^2}{N}} = \sqrt{\frac{0,0360032}{14}} = 0,0507 mm.$$

Table 2

Statistic data of wear tests on FBFM

Lubricant	Diameter of wear spot, mm (recurring tests)				
	1	2	3	4	5
First series ($N_i=82$ N; $\tau=4$ hours; $n=1140$ rot./min.)					
Risella-33	0,475	0,499	0,449	0,474	0,477
Risella-33	0,463	0,486	0,472	0,489	0,492
Orites-270 DS	0,624	0,700	0,640	0,648	0,690
Laprol-2002	0,439	0,453	0,477	0,458	0,454
Syntheso-D 201	0,540	0,534	0,571	0,616	0,568
Second series ($N_i=82$ N; $\tau=4$ hours; $n=1140$ rot./min.)					
EBPE	0,544	0,515	0,551	-	-
Risella-33+5% of Orites- 270ds	0,486	0,499	0,426	-	-
Laprol-2502+20% of EBPE	0,480	0,440	0,460	-	-
Laprol-2502+20% of EBF	0,418	0,377	0,421	-	-
Laprol-2002+20% of EBF	0,495	0,576	0,480	-	-
Laprol-2002+20% of EBPE	0,480	0,464	0,538	-	-
Third series ($N_i=82$ N; $\tau=4$ hours; $n=1470$ rot./min.)					
Risella-17	0,992	0,784	1,010	0,930	0,926
Risella-33	0,652	0,780	0,788	0,750	0,754
NKM-40	0,710	0,580	0,683	0,656	0,662
NKM-70	0,445	0,457	0,477	0,428	0,488
5350	0,491	0,643	0,585	0,474	0,548
Vitorex-334	0,568	0,505	0,601	0,560	0,520
Esso-Christo	0,738	0,728	0,637	0,694	0,686
Orites-270 DS					
1 series	0,662	0,734	0,513	0,636	0,644
2 series	0,544	0,760	0,640	0,646	0,650

Continuation of tabl. 2

Lubricant	Average diameter of wear spot, mm	Dispersion, ($\times 10^{-4}$) mm ²	Mean-square deviation, ($\times 10^{-2}$) mm	Vary coefficient, %
First series ($N_i=82$ H; $\tau=4$ hours; $n=1140$ rot./min)				
Risella-33	0,4748	3,142	1,773	3,73
Risella-33	0,4804	1,533	1,238	2,58
Orites-270 DS	0,6604	10,848	3,294	4,99
Laprol-2002	0,4562	1,867	1,366	3,00
Syntheso-D 201	0,5658	10,572	3,251	5,75
Sum		27,962		
Second series ($N_i=82$ N; $\tau=4$ hours; $n=1140$ rot./min.)				
EBPE	0,5367	3,645	1,909	3,56
Risella-33+5% of Orites- 270ds	0,4703	15,163	3,894	8,28
Laprol-2502+20% of EBPE	0,4600	4,000	2,000	4,35
Laprol-2502+20% of EBF	0,4053	6,044	2,458	6,07
Laprol-2002+20% of EBF	0,5170	26,67	5,164	9,99
Laprol-2002+20% of EBP	0,4940	15,16	3,894	7,88
Sum		70,682		
Third series ($N_i=82$ N; $\tau=4$ hours; $n=1470$ rot./min.)				
Risella-17	0,9284	78,25	8,846	9,53
Risella-33	0,7448	29,57	5,440	7,30
NKM-40	0,6582	21,00	4,580	6,96
NKM-70	0,4590	5,80	2,410	5,24
5350	0,5482	46,00	6,780	12,37
Vitorex-334	0,5508	14,25	3,770	6,84
Esso-Christo	0,6966	15,50	3,940	5,65
Orites-270 DS				
1 series	0,6378	63,25	7,950	12,46
2 series	0,6480	58,45	7,650	11,79
Sum		332,07		

Confidence interval for mean value:

$$\Delta d = \pm \frac{t_T \{ \alpha = 0,05; f = (Nn) - 1 = 69 \} \cdot S_{er.}}{\sqrt{N \cdot n}} = \pm \frac{2 \cdot 0,0507}{\sqrt{70}} = \pm 0,0121 \text{ mm.}$$

Results of recurring tests of oils Risella-33, Risella-33, Orites-270 DS, Laprol- 2002, Syntheso-D 201, Risella-17, NKM-40, NKM-70, 5350, Vitorex-334, Orites- 270 DS (n=5) and oils EBPE, Risella-33+5% of Orites- 270 DS, Laprol-2502 +20% of EBPE, Laprol-2502 +20% of EBF, Laprol-2002 +20% of EBF, Laprol-2002 +20% of EBPE are represented in Tabl. 2.

Results of calculation show that dispersion of this row is homogeneous ($\alpha=0,05$). Proxy intervals for average value: $\pm 0,0097$; $\pm 0,0177$; $\pm 0,0164$; $\pm 0,0113$.

Results of calculation are recalled. Error of experiment does not have big value.

3. Antifriction properties.

Loading capacity and antiwear properties were tested on four-ball friction machine (FBFM) [1-4; 7]: balls from the steel IIX-15(HRC 52-54) with diameter 12,7 mm, loading time 1 min., rotation number of upper ball 1140 (during testings of polyethyleneglycols rotation number of upper ball 1470 per minute) and 4 hours and rotation number 1470 per minute during tests on loading capacity and antiwear properties accordingly (in last test axial loading $N=200$ N; $N_i=82$ N).

Results of tests on FBFM of loading capacity (seizure loading on one ball N_i) and antiwear properties (average diameter of wear spot d_i) are adduced in Tabl. 3-5 and shown in Fig. 1-11.

Table 3

Antifriction and viscous-and-thermal properties of mineral oils

Oil	Temperature of flashing, °C		Loading capacity		Antiwear properties during tests $\tau=4$ hours, $N_i=82$ N	
	closed crucible	opened crucible	$\nu, \frac{\text{mm}^2}{\text{c}}$ (90°C)	N_i, N	$\nu, \frac{\text{mm}^2}{\text{c}}$ (45°C)	$S_{HH}, (\times 10^{-16}) \text{M}^2$ (45°C)
Vitorex-334	206	-	11,3	238	49,7	6,04
Esso-Christo	212	-	10,6	213	53,8	6,74
5350	202	-	11,9	205	52,5	6,58
Risella-33	202	221	10,4	199	49,1	6,17
Risella-17	-	-	4,15	164	12,3	1,51
NKM-40	195	-	10,7	201	47,8	5,92
NKM-70	205	-	15,9	203	83,2	10,45
NKm-200	-	-	10,6	226	80,0	10,03
Compressorna 12(M)	-	-	11,5*	278	109,8	13,99
Industrial 20	-	-	9,2	242	32,6	-
Industrial 45	-	-	12,1	269	60,2	-
Aviacijna MC-20	-	-	28,2	281	198	25,00
MGD-14M on the base of diesel oil F-14	210	-	13,6*	349	-	-
N-50	-	-	-	213	-	-
ChR-200	-	-	-	205	45,1**	-
BMT-15	-	-	-	175	-	-
Vaseline medical	-	-	10,0	201	44,6	5,55

* 100° C; ** 50° C.

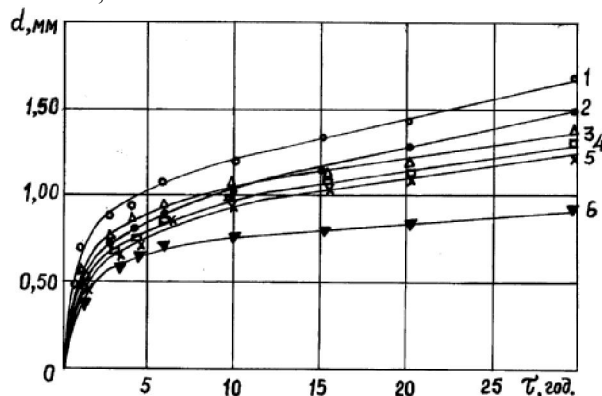


Fig. 1. Dependence of mean diameter of wear spot for steel balls (steel IIX-15) on the time of testing on FBFM in oils: 1 – kompressorna 12(M); 2 – vaseline oil; 3 – naphthene Risella-33; 4 – mixture of Risella-33+PVBE (30:70); 5 – the same (50:50); 6 – PVBE. Testing conditions: $n=1470$ rot./min.; $N=200$ N; $N_i=82$ N; $f=24,5$ s⁻¹; $d_c=12,7$ mm.

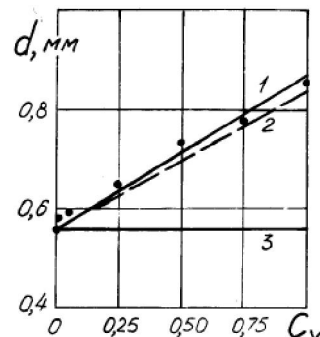


Fig. 2. Dependence of mean diameter of wear spot of steel balls (steel LLIX-15) during tests on FBFM on concentration (c_v) of mineral oil in PVBE: 1 – Risella-33; 2 – industrial 45; 3 – vaseline medical. Testing conditions: $n=1470$ rot./min., $N=200$ N ($N_i=82$ N), $f=24,5$ s⁻¹, $\tau=4$ hours, $d_c=12,7$ mm.

Oil	Antiwear properties during tests $\tau = 4$ hours $N_f=82$ N		Density, kg/m ³	
	d_w , mm	S_{hw} , ($\times 10^{-14}$), m ² (45° C)	45° C	90° C
Vitorex-334	0,60	0,99	842	819
Esso-Christo	0,69	1,69	869	845
5350	0,55	0,83	869	845
Risella-33	0,85	2,88	871	848
Risella-17	0,93	0,93	852	826
NKM-40	0,66	1,30	859	833
NKM-70	0,46	0,77	871	848
NKM-200	0,82	4,21	869	835
Compressorna 12(M)	0,92	8,29	883	861
Industrial 20	1,07	-	-	-
Industrial 45	0,85	-	-	-
Aviacijna MC-20	0,57	3,52	875	852
MGD-14M on the base of diesel oil F-14	0,54	-	-	-
N-50	0,60	-	-	-
ChR-200	0,50	-	-	-
BMT-15	0,96	-	-	-
Vaseline medical	0,65	1,16	863	838

Table 4

Antifriction and viscous-and-thermal properties of naphthene and polybutene and others oils and compositions on their base

Oil	Temperature of flashing, °C		Loading capacity		Antiwear properties during tests $\tau=4$ hours, $N_f=82$ N	
	closed crucible	opened crucible	$v, \frac{MM^2}{c}$ (90°C)	N_i , H	$v, \frac{MM^2}{c}$ (45°C)	ShH_i ($\times 10^{-16}$)m ² (45°C)
Risella-33+50% ofPVBE	85	166	68,7	217	304	-
Risella-33+of peroxide FGK	-	-	-	262	-	-
KPL-201	220	-	15,4	185	89,0	-
Witco CL-1000	230	>240	23,0	190	143	-
Witco CL-1200	250	>250	26,0	195	184	-
Witco CL-1500	250	>250	29,5	220	215	-
Polybutene-200	-	-	-	267	-	-
Polybutene for succinimide additives	-	-	374	320	5839	735,41
Polybutene Tredkat-99	-	-	146	201	1074	131,24
Lowmolecular polyethylene	-	-	172,3	320	13842	1837,2
PVBE	-	170	720,6	385	3850	516,56
Glycerin	-	-	15,6	275	129	-
Poly- a-olefin	306	-	35,8**	287	234,5***	28,45***
Poly-a - olefin + 4% of polymer SKEP	240	-	39,1**	277	257,5***	31,39***
KPL (additive)	-	-	-	220	-	-
SKTN-A (additive)	180	-	-	267	-	-
Peroxide 0)KK	-	-	-	287	-	-

* 293 K; ** 373 K; ***323 K.

Continuation of Tabl. 4

Oil	Antiwear properties during tests $\tau=4$ hours. $N_f=82$ N		Density, kg/m ³	
	d_w , mm	Sh_w , ($\times 10^{-14}$) m ² (45° C)	45° C	90° C
Risella-33+50% ofPVBE	0,63	-	-	-
Risella-33+of peroxide FGK	0,93	-	-	-
KPL-201	0,87	-	-	-
Witco CL-1000	0,45	-	-	-
Witco CL-1200	0,46	-	-	-
Witco CL-1500	0,46	-	-	-
Polybutene-200	0,70	-	-	-
Polybutene for succinimide additives	0,45	50,98	873	850
Polybutene Tredkat-99	0,45	9,10	847	821
Lowmolecular polyethylene	0,47	145,11	920	-
PVBE	0,56	69,01	930	-
Glycerin	0,64	-	-	-
Poly- α -olefin	0,61	4,91***	869,6*	-
Poly- α -olefin + 4% of polymer SKEP	0,61	5,42***	871,8*	-
KPL (additive)	0,71	-	-	-
SKTN-A (additive)	0,88	-	-	-
Peroxide 0)KK	1,04	-	-	-

Table 5

Antifriction and viscous-and-thermal properties of polyglycol oils

Oil	Temperature of flashing, °C		Loading capacity		Antiwear properties during tests $\tau=4$ hours, $N_f=82$ N			
	closed crucible	opened crucible	ν , $\frac{mm^2}{c}$ (90°C)	N_i , N	ν , $\frac{mm^2}{c}$ (45°C)	Sh_H , ($\times 10^{-16}$) m ² (45° C)	d mm	Sh_w , ($\times 10^{-14}$) m ² (45° C)
PEG-200	-	-	-	246	-	-	1,0	-
PEG-400	-	-	-	328	-	-	0,81	-
Laprol 202	-	-	4,3	238	20,0	2,88	0,62	0,52
Laprol 602	-	-	8,4	242	34,5	4,98	0,53	0,56
Laprol 1002	-	-	15,3	246	61,0	8,81	0,51	0,89
Laprol 2002	234	-	40,5	262	157,0	22,67	0,47	1,79
Laprol 1502-2-70	-	-	31,0	361	105,0	9,93	0,76	3,32
Laprol2502-2-70	216	250	60,0	402	230	33,19	0,66	7,26
KSM	218	250	61,0	398	232	-	0,77	-
Orites -125 DS	-	-	-	395	-	-	0,72	-
Orites-270 DS	220	250	59,0	47	237	34,2	0,64	6,82
Breox CL 660	-	-	-	87	-	-	0,80	-
Breox CL 1300	214	285	63,2	28	205,4	31,44	0,63	5,98
Breox CL 1400	247	290	58,2	69	221,7	34,06	0,66	7,45
Laprol 503	-	-	12,3	26	75,0	10,83	0,58	1,61
Laprol 3003	-	-	45,8	08	195	28,15	0,52	3,01
Polyol LG-56	-	-	41,8	20	168	24,24	0,41	1,27
Laprol 3503- 2-B6	-	-	58,9	54	190	27,42	0,44	1,78
Laprol 5003- 2-B10	-	-	101,2	73	325	46,90	0,49	4,20
Proxanol CL-3	-	-	-	40	-	-	0,83	-
Laprol 35032-70	-	-	76,7	87	275	39,70	0,71	10,81
Laprol 10003- 2-70	-	-	82,0	18	800**	123,78**	0,74	38,16**
Syntheso D 201	242	>250	62,0	87	245	35,38	0,57	5,30
Syntheso D 201N	106	120	95,5	69	334,7	45,70	0,56	6,45
Syntheso D 202	238	270	57,9	51	264,7	48,30	0,67	9,32
Hydropol- 200	-	-	-	440	-	-	0,78	-
Laprol 2503-2-70*	-	-	-	369	-	-	0,67	-

* star structure; ** at 40° C.

As it seen from the Tabl. 3-5, by loading capacity oils are placed in a row (by seizure loading on one ball): polyglycols ($\bar{N}_i=333\text{N}$)>mineral ($\bar{N}_i=245,9\text{N}$)> polybutene ($\bar{N}_i=225,4\text{N}$)> naphtene ($\bar{N}_i=206,1\text{N}$), and by antiwear properties by diameter of wear spot during long-duration tests: polybutene ($d_i=0,549\text{ mm}$)> polyglycols ($0,651\text{ mm}$)> naphtene ($d_i=0,695\text{ mm}$)> mineral ($d_i=0,740\text{ mm}$).

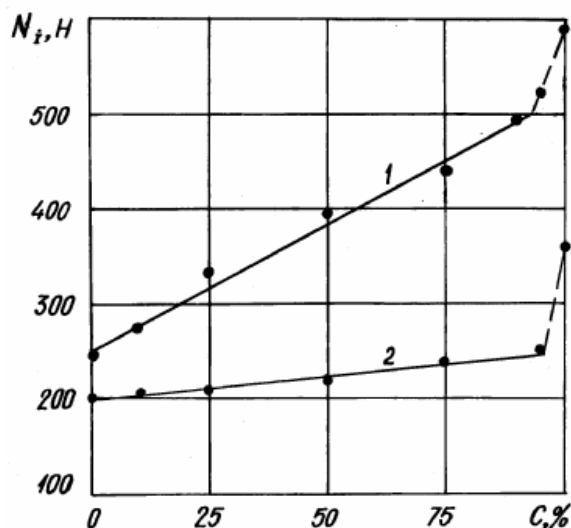


Fig. 3. Dependence of boundary loading on one ball from steel IHX-15 during tests on FBFM on concentration of PVBE in naphtene oil Risella-33 (number of upper ball rotations: 1- 835; 2- 1470). Testing conditions: $\tau=1\text{ min.}$, $d_e=12,7\text{ mm}$.

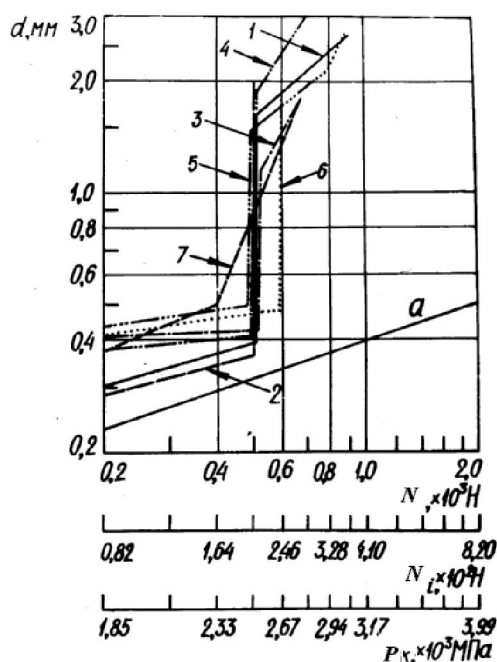


Fig. 4. Dependence of wear spot (d) on the axial loading (N), loading on one ball in the theoretical point of contact (N_j) and average initial pressure in the contact point (P_c) for fluids: 1 - NKM-40; 2 - 5350; 3 - Esso-Christo; 4 - NKM-70; 5 - Risella-33; 6 - Vitorex-334; 7 - Risella-17.

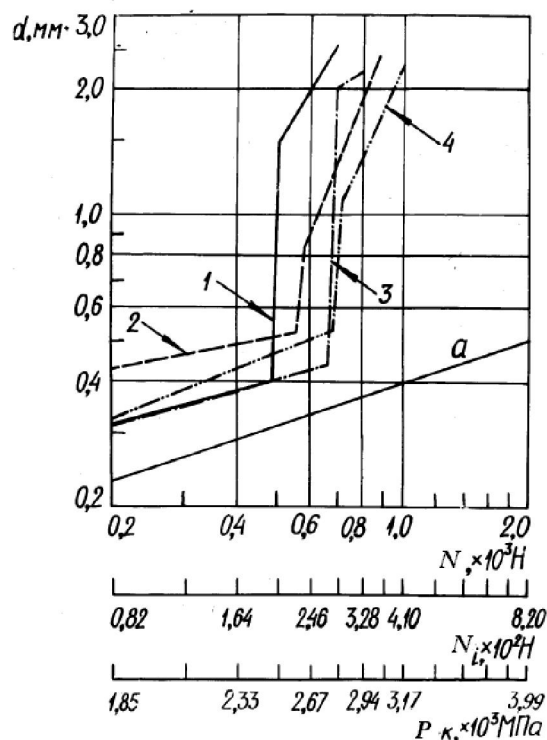


Fig. 5. Dependence of wear spot (d) on the axial loading (N), loading on one ball in the theoretical point of contact (N_j) and average initial pressure in the contact point (P_c) for fluids: 1 - vaseline oil (medical); 2 - industrial-20; 3 - kompresorna 12(M); 4 - aviaciona MC-20.

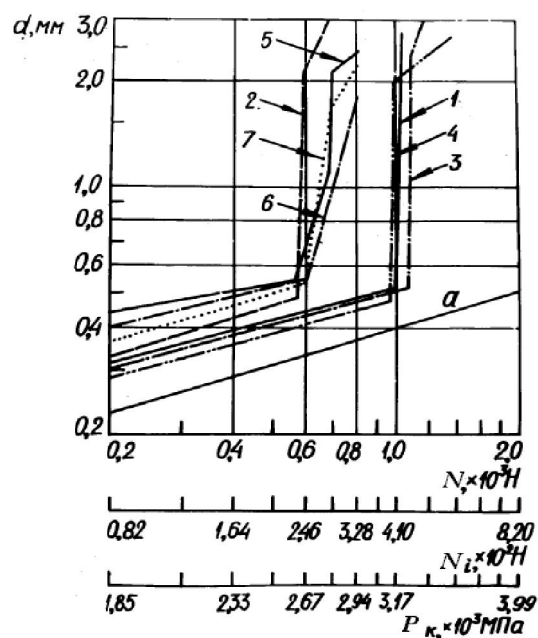


Fig. 6. Dependence of wear spot (d) on the axial loading (N), loading on one ball in the theoretical point of contact (N_j) and average initial pressure in the contact point (P_c) for fluids: 1 - Laprol-2502-2-70; 2 - Anderol-500; 3 - Orites 210DS; 4 - KSM; 5 - dibutylphtalat; 6 - monoglycidyl ether of benzylphenils; 7 - monoglycidyl ether of xilylphenils.

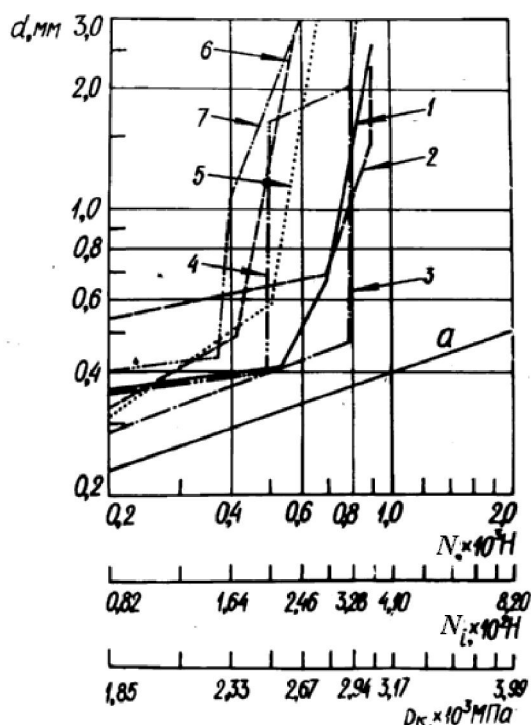


Fig. 7. Dependence of wear spot (d) on the axial loading (N), loading on one ball in the theoretical point of contact (N_t) and average initial pressure in the contact point (P_c) for fluids: 1 – lowmolecular polyethylene (fluid); 2 – polyphenikether 04E; 3 – polybutene for succinimide additives; 4 – polybutene “Tredcat-99”; 5 – Risella-33+ 50% of polybutene; 6 – Risella-33+30% of lowmolecular polyethylene; 7 – Risella-33+30% of polybutene for succinimide additives.

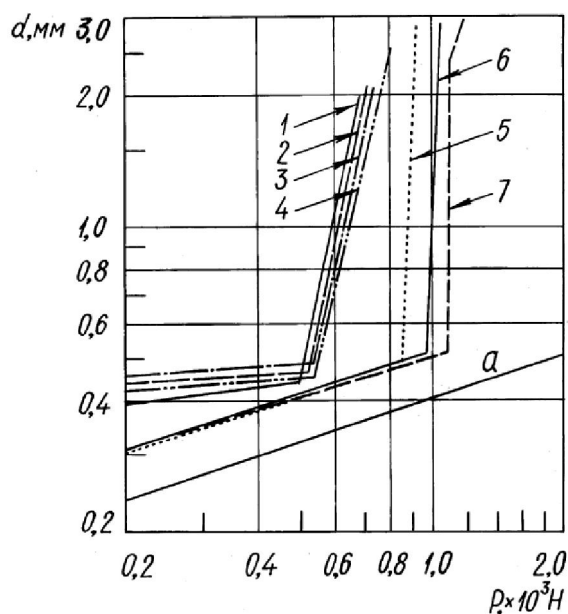


Fig. 8. Dependence of wear spot (d) on the axial loading (N) for linear polypropyleneglycols and statistic copolymers of ethylene and propylene oxides: 1 – Laprol 202; 2 – Laprol 602; 3 – Laprol 1002; 4 – Laprol 2002; 5 – Laprol 1502-2-70; 6 – Laprol 2502-2-70; 7 – Orites 210 DS.

This row is similar to the rows of hydrodynamic effects at the beginning (S_{hH}) and at the end (S_{hW}) of tests: by S_{hH} : polybutene $\geq$ polyglycol $\geq$ mineral $\geq$ naphtene; by S_{hW} : polybutene $\geq$ polyglycol $\geq$ mineral $\geq$ naphtene.

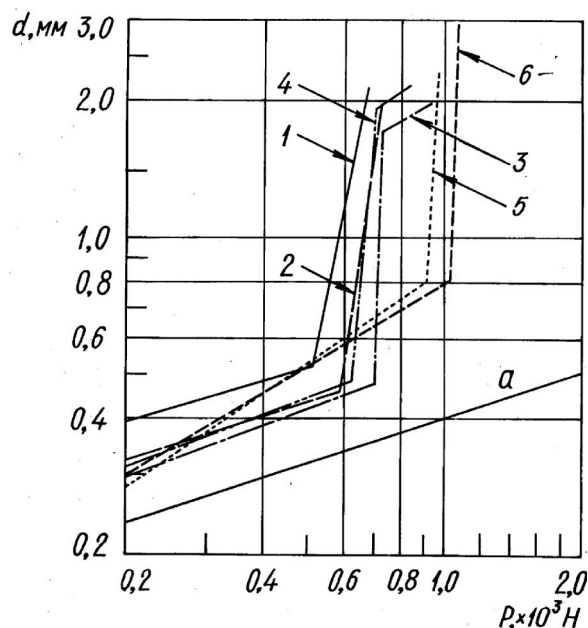


Fig. 9. Dependence of wear spot (d) on the axial loading (N) p for ramified polypropylene on the base of glycerin: 1 – Laprol 503; 2 – Laprol 3003; 3 – Laprol 3503-2-70; 4 – Laprol 3503-2-65; 5 – Laprol 5003; 6 – Laprol 10003-2-70.

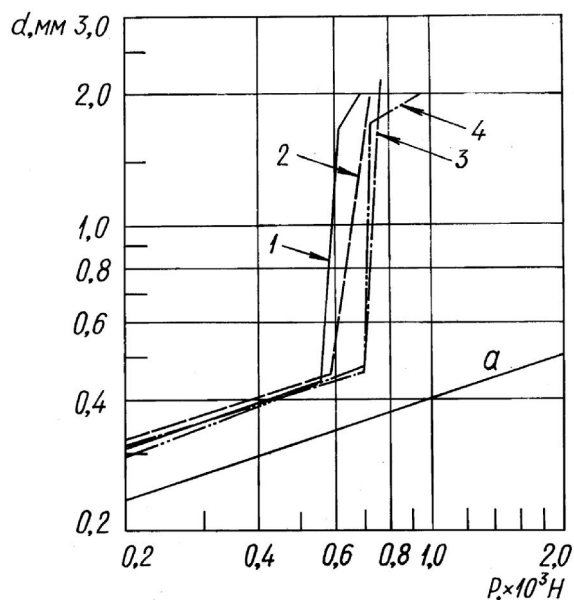


Fig. 10. Dependence of wear spot (f) on the axial loading (N) for ramified polypropyleneglycols: 1 – Polyol LG-56; 2 – Laprol 3003; 3 – Synthoso D 201 N; 4 – Laprol 3503-2-70.

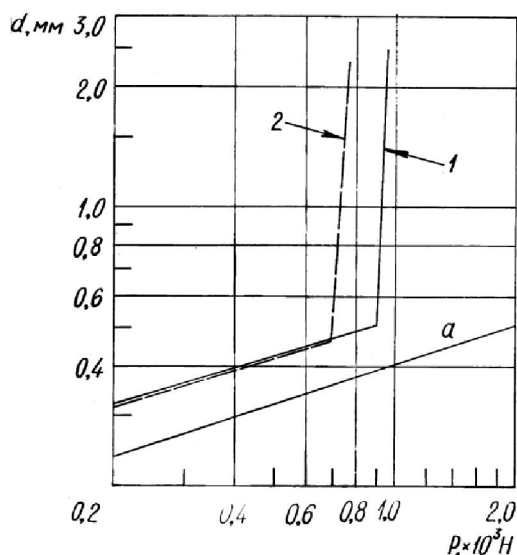


Fig. 11. Dependence of wear spot (d) on loading (N) on one ball theoretical point of contact of polyglycol oils: 1 – Syntheso D-201 N; 2 – Syntheso D 201.

That is, more «soft» conditions of boundary friction leads to smaller values of wear when loading conditions of tests are relatively small. That is why index d_w when $N_t \rightarrow \min$ in 4 hours is not enough informative relatively with assessment of antiwear properties of oils.

More data give results when $N_t \rightarrow \min$ in 30 hours of tests (Fig. 1), or realization of long-duration tests (4 hours) in boundary of loadings from $N_t = 80$ N to $N_t = 362$ N (Tabl. 6).

In this case we have a row by antiwear properties: polyglycols > polybutene compositions > naphtene.

It is known, that increasing of moisture in polyglycol oils decreases antiwear properties of oils and quality indexes of polyethylene.

Addition to naphtene (compare Risella-33 and Risella-33+50% of PVBE) [8], poly- α -olefin (compare this oil and it with addition of 4% of SKEP) and polyglycol (compare Syntheso D-201 and Syntheso D-201 N) oils antiseizure, antiwear and viscous additives leads to substantial decreasing of flashing temperature.

Testing of mixtures of polyglycol oil and glycerin shows, that antiwear properties of such mixtures substantially become worse when content of glycerin is more than 3% in polyglycol oil (Tabl. 7). Input of viscous polybutene additives to naphtene oils up to 5% decreases wear of steel, and input of more than 5% - does not substantially influences on wear.

Testing of dependence of wear on loading during long-duration tests (Tabl. 6), which determine temporary resistance of lubricant to thermomechanical influences shows the advantages of Risella-33 over naphtene oil NKM-40 and advantages of polyglycol oil Laprol over Orites. Input of viscous additives into naphtene oil also decreases wear during long-duration testing, but critical loadings do not change much (Tabl. 6 and 7).

From the synthetic oils Orites 210 DS has the highest antiwear properties (Fig. 6).

As it seen from the Fig. 9, ramified polypropyleneglycols on the base of glycerin give substantial increasing of loading capacity when molecular mass of oligomer increases.

In Fig. 12 dependence of seizure loading on one ball on molecular mass of polyglycols is represented:

- linear polypropyleneglycols (1);
- ramified polypropyleneglycols on the base of glycerin (2);
- statistics copolymers of propylene and ethylene oxides (70%) Laprol (3);
- statistics copolymers of propylene and ethylene oxides () Orites (4);
- blockcopolymers of ethylene oxide (6-18%) and propylene oxide on the base of glycerin (5);
- statistics copolymers of propylene oxides and ethylene oxides (70%) on the base of glycerin (6);
- polyethyleneglycol PEG-400 (7);
- copolymer of propylene oxides (30%), ethylene oxides (67%) and glycerin residua (3%) (molecule with star jointing of bonds; number of opened oxygen groups is minimum (8);
- Syntheso D202 (9);
- Syntheso D201 N (10);
- Hydropol-200 (11);
- Proxanol CL-3 (12).

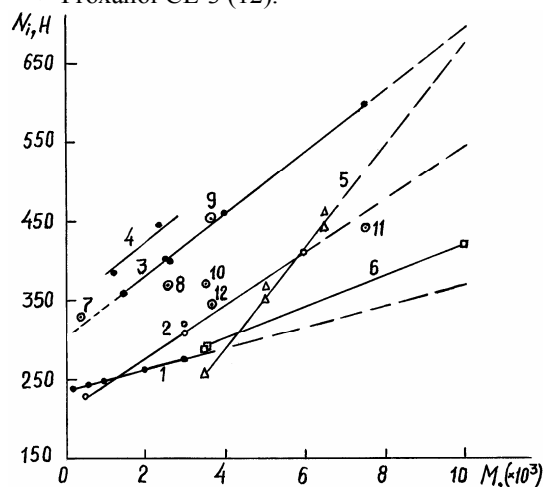


Fig. 12. Dependence of loading capacity on molecular mass of polyglycols during testing on four-ball friction machine: 1 – linear polypropylene; 2 – ramified polypropyleneglycols on the base on glycerin; 3 – statistic copolymer of propylene oxide and ethylene oxide (70%) Laprol; 4 – statistic copolymer of propylene oxide and ethylene oxide () Orites; 5 – blockcopolymer of propylene oxide and ethylene oxide (6-8%) on the base of glycerin; 6 – statistic copolymer of propylene oxide and ethylene oxide (70%) on the base of glycerin; 7 – polyethyleneglycol PEG-400; 8 – copolymer of propylene oxide (30%), ethylene oxide (67%) and glycerin residua with the star structure of molecule; 9 – Syntheso-D 202; 10 – Syntheso-D 201 N; 11 – Hydropol-200; 12 – Proxanol CL-3.

Table 6

Influence of axial loading (N) on wear during long-duration tests ($n=1140 \text{ rot./min.}$, $\tau=4 \text{ hours}$, $f=19 \text{ s}^{-1}$)

Oil	Diameter of wear spot, mm							
	98 N	94 N	392 N	91 N	89 H	687 N	785 N	83 N
Orites-210 DS	0,64	0,76	0,72	0,67	0,71	0,72	1,55	2,8
Laprol-2502-2-70	0,68	0,76	0,76	0,67	0,78	1,26	1,37	1,6
NKM-70	0,52	0,57	0,61	2,8				
NKM-40	0,65	0,61	1,28	1,36				
Risella-33	0,63	0,50	0,53; 0,53*	0,65	0 9**			
Risella- 33+polybutene for succinimide additives:								
5%	0,45	0,52	0,56; 0,61*	0,91	1,7**			
15%	0,51	0,53	1,6; 0,83*					
30%	0,61	0,60	0,60; 0,57*	0,94				
Risella-33+50%of polybutene	0,49	0,65	0,82	0,88	0,83; 2,1			

* 436 N ($N_f=180 \text{ N}$) ** 540 N ($N_f=220 \text{ N}$)

Table 7

Antiwear properties of mixtures ($f=19 \text{ s}^{-1}$, $\tau=4 \text{ hours}$, $N=200 \text{ N}$, $n=1470 \text{ rot./min.}$)

Basic ou	Additive		Diameter of wear spot, mm
	name	%	
Risella-33	Polybutene for succinimide additives	0	0,85
		5	0,48
		15	0,48
		30	0,48
		100	0,45
Risella-33	Lowmolecular polyethylene	5	0,46
		15	0,48
		30	0,46
		100	0,47
Risella-33	Polybutene for succinimide additives + lowmolecular polyethylene	5	0,49
Risella-33	Polybutene	50	0,59
NKM-70	Polybutene for succinimide additives	0	0,46
		5	0,50
		15	0,50
		30	0,47
Orites-210 DS	Glycerin	0	0,64
		1	0,60
		5	0,74
		10	0,79
		100	0,64

As it is seen from the Fig. 12, when molecular mass increases loading capacity of polyglycols increases linearly, more over for each class of polyglycols there is different inclination of straight line to the abscissa axis. By increasing of the inclination angle there is a row of polyglycols:

(1)<(6)<(2)<(3,4)<(5).

By the prognosis of N_i when $M=10000$ there is a row of polyglycols:

(1)<(6)<(2)<(5)<(3);

$N_i, N: 345 < 418 < 542 < 675 < 695$.

Data of testing (Fig. 1-11) of seizure loading ($\tau=60 \text{ s}$) by relations $d_H=f(N)$ and $d_w=\psi(N)$ makes possible the estimation of antiwear properties with formulas. Calculations are represented in Tabl. 8.

As it is seen from the Tabl. 8, values of criterions of antiwear properties of oils ($\tau=60 \text{ s}$; step-by-step loading) are different from the ones when $\tau=4 \text{ hours}$ and $N=\text{const}=200 \text{ N}$, that is why J_1-J_4 can be reliable assessments of antiwear properties.

Table 8

Criteria of assessment of oils antiwear properties

Oil	$\tau=60$ s; step-by-step loading				$\tau=4$ hours; $N=200N=\text{const}$	
	J_1 , mm	J_2 , mm	J_3 , mm	J_4	d_w , mm	J_4^*
Laprol 2002	0,4425	0,1407	0,1429	0,5122	0,47	0,9915
Laprol 1500	0,4076	0,0848	0,0853	0,2646	0,76	2,2203
Laprol 2500	0,4306	0,0987	0,0997	0,2981	0,66	1,7966
Orites 270 DS	0,4302	0,0897	0,0901	0,2675	0,64	0,7119
Syntheso D 201	0,3870	0,0835	0,0840	0,2768	0,61	0,5847
Syntheso D 201 N	0,4281	0,1049	0,1053	0,3284	0,56	0,3729
Hydropol-200	0,6990	0,3587	0,3629	1,0492	0,78	2,3051
Proxanol CL-3	0,3769	0,0550	0,0563	0,1943	0,83	2,5169
Risella-33	0,4680	0,1820	0,1882	0,6907	0,85	2,6017
5350	0,3278	0,0470	0,0471	0,1730	0,55	1,3305
PVBE (100%)	0,4816	0,1503	0,1728	0,4674	0,56	1,373
Risella-33+ 50% of PVBE	0,4910	0,2010	0,2230	0,7147	0,63	1,669

Table 9

Comparable characteristic of antiwear properties of oils based on the criterions d_w , J_1 - J_4

Oil	$\tau=60$ s; step-by-step loading				$\tau=4$ hours; $N=200N=\text{const}$	
	J_1/J'_1	J_2/J'_2	J_3/J'_3	J_4/J'_4	d_w/d'_w	J_4^*/J'^*_4
Risella-33/5350	1,428	3,872	3,996	3,992	1,545	1,955
Syntheso D201 N / Syntheso D 201	1,106	1,256	1,254	1,1867	0,918	0,866
Laprol 2502/ Laprol 1502	1,056	1,164	1,169	1,127	0,868	0,809
Risella-33+50% PVBE/Risella-33 (100%)	1,049	1,104	1,185	1,035	0,741	0,642
Risella-33+50% PVBE / PVBE(100%)	1,020	1,337	1,291	1,529	1,125	1,216

This is confirmed by correlations of criterions of such pairs of oils: Risella- 33/5350, Syntheso D201 N / Syntheso D 201, Laprol 2502/ Laprol 1502, Risella-33+50% PVBE / Risella-33 (100%), Risella-33+50% PVBE /PVBE(100%) (Tabl. 9), that is why new criterions show another side of antiwear properties of oils in comparing to known ones which are obtained at low loadings and long-duration tests.

Conclusions

Into procedure of generalization assessment of antiwear properties of lubrication oils of the base of results of investigations antiseizure indexes dimensionless index of wear-mean-square relative deviation of diameter of spot of wear on the Hertz's spot is brought in.

Literature

1. **Матвиевский Р.М.** Температурный метод оценки предельной способности машинных масел. – Москва: АН СССР, 1956.
2. **Виноградов Г.В., Подольский Ю.Я., Безбородько М.Д.** Использование машин с точечным контактом тел трения для оценки износа металлов, противоизносных и антифрикционных свойств смазочных материалов // Методы испытания на изнашивание. – Москва: АН СССР, 1962.
3. **Сиренко Г.А., Смирнов А.С.** Критерии оценки смазочной способности масел на четырехшариковой машине трения // Вопросы теории трения, износа и смазки. – Т. 215. – Новочеркасск: Новочерк. политехн. ин-т, 1969.
4. **Гриневич Р.В., Цасюк В.В., Смирнов А.С.** Специализированные машины трения // Применение синтетических материалов. – Кишинев: Картя Молдовеняскэ, 1975.

5. **Кугель Р.В.** Испытание материалов на абразивное изнашивание в вибационной установке // Методы испытания на изнашивание. – Москва: АН СССР, 1962.
6. **К вопросу о подборе масел** для производства полиэтилена высокого давления / А.М. Завойко, И.И. Новиков, Г.А. Сиренко, А.Г. Платонов. – Москва: НИИТЭХИМ, 1987.
7. **Матвиевский Р.М.** Температурная стойкость граничных смазочных слоев и твердых смазочных покрытий при трении металлов и сплавов. – Москва: Наука, 1971.
8. **Смазка для этиленовых компрессоров** сверхвысокого давления: А.С. 1063105 СССР, МКИ С 10 М1/28 / Г.А. Сиренко, И.И. Новиков, В.П. Захаренко, А.М. Завойко и др. – № 3263977; Зав. 23.03.81; Опубл. 1983. – Бюл. №47.
9. **Sirenko H.A., Kuzyshyn O., Zavoiko A.** Problems of selection of lubricants for ethylene high-pressure compressors. Statement of a question of selection of lubricants for high-pressure compressors // “Проблеми Трибології (Problems of Tribology)”. – 2003р. – №3,4. – Р.149-156: Tabl. 3. – Refr.: p. 155 (24).
10. **Сіренко Г.О., Кузишин О.В., Завойко О.М.** В'язкісно-температурні властивості олив для етиленових компресорів надвисокого тиску // “Проблеми Трибології (Problems of Tribology)”. – 2004р. – №1. – С.102-110: іл. 5, табл. 2. – Бібліогр.: с. 110 (8 назв).
11. **Сіренко Г.О., Кузишин О.В.** Зношування твердих тіл при наявності на їх поверхнях наноплівки мастильних матеріалів: оцінка гідродинамічних ефектів та розрахунків товщини плівки // Фізика і хімія твердого тіла. – 2005. – Т.6. – №3. – С.508-514.: іл. 3. – Бібліогр.: с. 513 (29 назв).
12. **Сіренко Г.О.** Зношування твердих тіл при наявності на їх поверхнях наноплівки мастильних матеріалів: залежність товщини плівок мінеральних олив від навантаження і температури / Г.О. Сіренко, О.В. Кузишин // Фізика і хімія твердого тіла. – 2006. – Т.7. – №3. – С.593-600: іл. 5, табл. 3. – Бібліогр.: с. 599 (10 назв).
13. **Сіренко Г.О.** Зношування металічних поверхонь при мащенні полікомпонентними композиціями на основі хімічно-модифікованої ріпакової оливи // Г.О. Сіренко, О.В. Кузишин, Л.Я. Мідак, Л.М. Кириченко, В.І. Кириченко // Фізика і хімія твердого тіла. – 2007. – Т.8. – №3. – С.641-650: іл. 4, табл. 1. – Бібліогр.: с. 649 (42 назви).
14. **Сіренко Г.О.** Протизносні властивості полікомпонентних композицій на основі хімічно-модифікованої ріпакової оливи під час мащення пари бронза – сталь / Г.О. Сіренко, Л.Я. Мідак, О.В. Кузишин, Л.М. Кириченко, В.І. Кириченко // Вопросы химии и химической технологии. – 2008. – № 1. – С.172-177: іл. 2, табл. 2. – Бібліогр.: с. 177 (25 назв).
15. **Сіренко О.Г.** Рослинні оливи як мастильні матеріали для металевих поверхонь: ІЧ-спектральний аналіз ріпакової олії, олій горішків карпатського та сибірського кедру / О.Г. Сіренко, Н.І. Джуренко, О.В. Кузишин, О.В. Шийчук, Г.О. Сіренко // Фізика і хімія твердого тіла. – 2008. – Т. 9. – № 2. – С.394-406: іл. 4, табл. 2. – Бібліогр.: с. 404 (51 назва).
16. **Сіренко Г.О.** Антифрикційні властивості полікомпонентних композицій на основі хімічно-модифікованої ріпакової оливи під час мащення пари ароматичний поліамід – сталь / Г.О. Сіренко, Л.Я. Мідак, О.В. Кузишин, Л.М. Кириченко, В.І. Кириченко // Полімерний журнал. – 2008. – Т. 30. – № 4. – С. 338-343: іл. 4, табл. 2. – Бібліогр.: с. 342 (27 назв).
17. **Сіренко Г.О.** Вплив каталізатора сульфидування на навантажувальну здатність мастильних наноплівки ріпакової оливи на металевих поверхнях / Г.О. Сіренко, О.В. Кузишин, Б.Л. Литвин // Фізика і хімія твердого тіла. – 2009. – Т. 10. – № 1. – С.189-192: іл. 1. – Бібліогр.: с. 191 (18 назв).
18. **Сіренко Г.О.** Зношування твердих тіл при наявності на їх поверхнях наноплівки полігліколі / Г.О. Сіренко, О.В. Кузишин, В.П. Свідерський, Р.В. Гриневич // Фізика і хімія твердого тіла. – 2009. – Т. 10. – № 3. – С. 678-684: іл. 4, табл. 6. – Бібліогр.: с. 684 (7 назв).
19. **Кузишин О.В.** Мастильні матеріали на основі рослинних олій для контактних поверхонь твердих тіл під час тертя та зношування (огляд) / О.В. Кузишин, Г.О. Сіренко, О.Г. Сіренко, Н.І. Джуренко, О.П. Паламарчук, О.Л. Сав'як // Фізика і хімія твердого тіла. – 2009. – Т. 10. – № 4. – С. 905-918.
20. **Сіренко Г.О.** Антифрикційні властивості термостійких полімерів та їх сумішей в умовах надграничних та граничних навантажень під час тертя з обмеженим мащенням // Г.О. Сіренко, Л.В. Базюк, О.В. Кузишин, В.П. Свідерський // Фізика і хімія твердого тіла. – 2010. – Т. 11. – № 1. – С. 224-239: іл. 6, табл. 4. – Бібліогр.: с. 237 (43 назви).
21. **Сіренко Г.О.** Антифрикційні властивості мастильних плівок, утворених із водних розчинів K_2SiO_3 під час тертя та зношування сталі в точковому контакті / Г.О. Сіренко, О.В. Кузишин, М.М. Добровольська // Фізика і хімія твердого тіла. – 2010. – Т. 11. – № 2. – С. 469-483: іл. 11, табл. 6. – Бібліогр.: с. 481 (44 назви).
22. **Кузишин О.В.** Нова методика випробувань хімічних модифікацій ріпакової оливи при мащенні твердих тіл на чотирикульовій машині тертя / О.В. Кузишин, Г.О. Сіренко // Фізика і хімія твердого тіла. – 2012. – Т. 13. – № 2. – С. 512-520: іл. 7, табл. 2. – Бібліогр.: с. 518-519 (50 назв).
23. **Гавришків О., Завойко О.** Питання вибору мастил для етиленових компресорів надвисокого тиску // Вісник Прикарп. ун-ту ім. Василя Стефаника. Сер. Хімія. – Вип. III. – К.: Укр. видавничча Спілка,

2002. – С.142-164.: іл. 4, табл. 4. – Бібліогр.: с. 162 (28 назв).
24. **Кузишин О.В., Сіренко Г.О., Завойко О.М.** Полівінілбутиловий ефір як присадка до нафтових і мінеральних олив // Вісник Прикарп. ун-ту ім. Василя Стефаника. Серія. Хімія. – Вип. IV. – Івано-Франківськ: Плай, 2004. – С.57-62: табл. 3. – Бібліогр.: с. 61 (10 назв).
 25. **Кузишин О.В., Сіренко Г.О.** Зношування твердих тіл при наявності на їх поверхнях наноплівок мастильних матеріалів // Вісник Прикарп. нац. ун-ту ім. Василя Стефаника. Серія. Хімія. – Івано-Франківськ: Гостинець. Видавець Третяк І.Я., 2008. – Випуск V. – С. 65-72: іл. 5, табл. 3. – Бібліогр.: с. 72 (10 назв).
 26. **Сіренко О.Г.** ІЧ-спектральний аналіз олій горішків сосни кедрової європейської (*Pinus cembra* L.) та сосни кедрової сибірської (*Pinus sibirica* Du Tour.) / О.Г.Сіренко, О.В.Кузишин, Н.І.Джуренко, О.П.Паламарчук // Вісник Прикарп. нац. ун-ту ім. Василя Стефаника. Сер. Біологія. – Івано-Франківськ: Гостинець; Видавець Третяк І.Я., 2008. –Випуск IX. – С. 72-88: іл. 5, табл. 1. – Бібліогр.: с. 84 (138 назв).
 27. **Кузишин О.В.** Зношування металічних та полімерних поверхонь при машинні полікомпонентними композиціями на основі хімічно-модифікованої ріпакової оливи / О.В. Кузишин, Г.О. Сіренко, Л.Я. Мідак, Л.М. Кириченко, В.І. Кириченко, О.В. Шкрібляк, Г.І. Гринишин // Вісник Прикарп. нац. ун-ту ім. Василя Стефаника. Сер. Хімія. – Івано-Франківськ: Гостинець. Видавець Третяк І.Я., 2008. – Вип. VI. – С. 46-55: іл. 3, табл. 1. – Бібліогр.: с. 54-55 (42 назви).

Сіренко Геннадій Олександрович – доктор технічних наук, професор, завідувач кафедри неорганічної та фізичної хемії.

Кузишин Ольга Василівна – викладач кафедри неорганічної та фізичної хемії.

Гриневич Руслан Володимирович – старший науковий співробітник.

Рецензент

Мідак Л.Я. – кандидат хімічних наук, доцент кафедри неорганічної та фізичної хемії Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника.

ФАХОВА ІНОЗЕМНА МОВА ДЛЯ ХЕМІКІВ

УДК 541.18 (075.8)

M.I. Marteniouk, O.V. Kuzyshyn

Curriculum de Cours de «La Langue Étrangère Professionnelle» (Le Français)

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

Мартинюк М.І., Кузишин О.В. Навчальна програма вивчення курсу «Фахова іноземна мова для хеміків» (Французька мова). – Івано-Франківськ: Прикарп. нац. ун-т ім. В.Стефаника, 2012. – 11 с.

Репрезентовано навчальну програму вивчення курсу «Фахова іноземна мова для хеміків» (Французька мова). Теоретична частина програми містить розділи: «Introduction», «Atomistique», «Périodicite des propriétés», «La liaison chimique», «Structures cristallines», «Chimie coordination», «Thermochimie», «Thermodynamique», «La cinétique chimique», «Les equilibres acides-bases», «Les réactions d'oxydoréduction», «Électrochimie», «Des solutions», «Les molécules organiques», «Les hydrocarbures», «Les alcanes», «Les alcènes», «Les alcynes», «Les hydrocarbures aromatiques: les arènes», «Les composés halogénés», «Les composés oxygénés», «Alcools», «Les phénols», «Les aldéhydes et cétones», «Les acides carboxyliques et leurs dérivés», «Les composés azotés», «Les amines», «Les amides», «Les protéines», «Les nitriles», «Les polymères», «Les mecanismes de la reactions», «La chimie minérale», «Les outils de mesure et d'analyse», «Méthodes de dosage volumétrique», «Méthodes d'identification», «Techniques de séparation et de purification». Затверджено на засіданні кафедри неорганічної та фізичної хемії 28 серпня 2012 року (протокол № 1).

Навчальна програма курсу призначена для підготовки спеціалістів зі спеціальности «Хемія» в університетах класичного типу. Літ. джерел 177.

Ключові слова: atoms, molecules, molécules organiques, elements, thermochimie, thermodynamique, électrochimie, solution, spectrométrie, spectre.

Програма постуила до редакції 24.09.2012; прийнята до друку 09.11.2012.

1. Introduction

Un organisme international: U.I.C.P.A. (Union Internationale de Chimie Pure et Appliquee, designe generalement par le sigle anglais: IUPAC). Unités SI. Les atoms. Les molécules. Les constituants de l'atome (protons, neutrons et électrons). Le noyau. Les éléments. Les états de la matière. Tableau périodique des éléments. Lois des gaz. Une mole. Nombre d'Avogadro. La radioactivité. La concentration. Des oxydes, des sels, des hydroxides, des hydroxydes amphoterés, des acides. Des solutions. Un moment dipolaire. Les conditions standard.

2. Atomistique

Introduction. Deux types de particules élémentaires: les hadrons et les leptons. À l'échelle subatomique: électrons, protons, neutrons. Le noyau et les électrons. Stabilité des noyaux. Cohésion du noyau. Énergie de liaison. La radioactivité. Trois types de radioactivité nommés alpha, bêta et gamma. Loi de la désintégration radioactive. Nombre quantique principal n. Nombre quantique du moment

angulaire l. Nombre quantique magnétique ml. Nombre quantique de spin ms. Orbitales. Des orbitales de type «s» et de type «p». L'équation de Schrödinger. Une fonction d'onde. Cas de l'atome d'hydrogène. Atomes polyélectroniques.

3. Périodicite des propriétés

Introduction. Classification périodique des éléments. Construction du tableau périodique des éléments. Numéro du groupe recommandations l'IUPAC. Numéro du groupe chemical abstract service. Nom, symbole, numéro des elements. Masse atomique relative. Période. Lanthanides et actinides. La périodicité des niveaux énergétiques. Des propriétés physico-chimiques des éléments. La configuration électronique. Énergie d'ionisation. Affinité électronique. Électronégativité.

4. La liaison chimique

Introduction. Différents types de liaisons: ionique, covalente et métallique.

Électrons de valence. Règle de l'octet. Géométrie des entités polyatomiques. Structure linéaire. Struc-

ture triangulaire. Structure tétraédrique. Structure bipyramide à base triangle. Structure bipyramide à base carrée. Liaisons de Van der Waals. La liaison hydrogène. Orbitales moléculaires σ , π . Hybridation des orbitales: sp, sp², sp³.

5. Structures cristallines

Définition. Maille élémentaire. Coordinence. Compacité. Structure métallique. Les sites cristallographiques: site cubique, site octaédrique, site tétraédrique. Les structures covalentes. Structures ioniques. Structure des corps simples de type AB. Structure des corps simples de type AB₂.

6. Chimie coordination

Des métaux de transition et à leur structure. Un atome central. Des ligands. Noms des ligands. Des indices de coordination de 2, 4, 6. La coordinence 2 se trouve dans les complexes de Cu(I), Ag(I), Au(I) et quelques complexes de Hg(II). La coordinence 4 se trouve dans les complexes de Pd(II), Pt(II), Ni(II), Cu(II) et Au(III). La coordinence 6. La théorie du champ cristallin. Entité de coordination ou complexe. Nomenclature. Stéréochimie. Structure. Théorie du champ cristallin.

7. Thermochimie

Introduction. Le système physico-chimique. L'état standard. L'état d'équilibre d'un système. Un système homogène. Un système hétérogène. Les différentes transformations d'énergie d'un système physico-chimique. Loi de Hess. Grandeurs de réaction. L'enthalpie standard de formation. La chaleur de réaction. L'enthalpie standard de réaction. Déplacements d'équilibre. Influence sur l'équilibre d'une réaction. Loi de modération (Principe de Le Châtelier). Loi de Van't Hoff.

8. Thermodynamique

Introduction. Principes de la thermodynamique et fonctions d'état. Premier principe de la thermodynamique. Deuxième principe de la thermodynamique. Troisième principe de la thermodynamique: principe de Nernst. Énergie libre F et enthalpie libre G. Grandeurs thermochimiques. Énergie interne molaire U_m. Enthalpie molaire H_m. Entropie molaire S_m. Loi de Hess. Loi de Kirchhoff. Le potentiel chimique. Relation de Gibbs-Duhem. Les équilibres chimiques. Affinité chimique. Composition du système à l'équilibre. Variance et déplacement d'équilibre. Diagramme d'état d'un corps pur. Diagrammes binaires liquide-vapeur et solide-liquide.

9. La cinétique chimique

Définitions. Vitesse de réaction. Vitesse de réaction pour un système fermé. Facteurs cinétiques. Influence de la concentration. Influence de la température. Lois cinétiques. Ordre d'une réaction: réaction d'ordre 0, réaction d'ordre 1, réaction d'ordre 2. Détermination expérimentale de l'ordre d'une réaction: les méthodes d'intégration, les méthodes différentielles. Mécanisme réactionnel. Constante de vitesse. Intermédiaire réactionnel. Principe de l'étape limitante ou cinétiquement déterminante. Les réactions successives. La catalyse. Mode d'action de

la catalyse. La catalyse homogène. L'autocatalyse. La catalyse hétérogène.

10. Les équilibres acides-bases

Historique des principales théories. Théorie d'Arrhénius. Théorie de Brønsted-Lowry (1923). Théorie de Lewis (1923). Généralités et définitions. Force des acides et des bases. Polyacides et polybases. La constante d'équilibre K_a. Classement des couples acide/base. La notion de pH. Échelle de pH dans l'eau. Une solution neutre. Calcul de pH. Les titrages acido-basiques. Dosage colorimétrique – indicateurs colorés acido-basiques. Dosage pH-métrique. Solution tampon. Acidité et structure.

11. Les réactions d'oxydoréduction

Généralités. Nombre d'oxydation. Écriture de réactions d'oxydoréduction. Un transfert d'électron(s). Un oxydant. Une réductrice. L'oxydation. La réduction. Le nombre d'oxydation n.o. (ou degré d'oxydation). Pour un corps simple neutre, le nombre d'oxydation de l'élément chimique est nul. Facteurs influençant les réactions redox: influence du pH, influence de la complexation, influence de la précipitation.

12. Électrochimie

Introduction. Potentiel d'oxydoréduction. Demi-pile électrochimique, électrode redox. Potentiel redox standard E°_{ox/red}. Formule de Nernst. Thermodynamique des réactions d'oxydoréduction. Constante d'équilibre de réaction redox. Influence de la température sur le potentiel standard. Diagramme potentiel-pH. Les différents types d'électrodes. Électrodes du premier type. Électrode de deuxième type. Électrode de troisième type. Indicateurs colorés redox. Les générateurs électrochimiques. Force électromotrice du générateur (f.e.m.). Accumulateurs. Piles à combustible. Électrolyse. Courbes intensité-potentiel. Vitesse des réactions électrochimiques. Mécanisme des réactions électrochimiques. Courbes intensité-potentiel. Cinétique du transfert de charge.

13. Des solutions

Notion de dissolution et de solubilité. Produit de solubilité. Influence de différents facteurs sur la solubilité. Influence du solvant. La nature du solvant. Les solvants polaires. Les solvants apolaires. Lorsque le solvant est l'eau. Influence du pH. L'effet de la température sur la solubilité. La solvation des ions. Le bilan de l'équilibre. De solution saturée, la solution n'est pas saturée. Les concentrations des ions.

14. Les molécules organiques

Des atomes de carbone, des atomes d'hydrogène et d'autres atomes: O, N, S. Formules des molécules organiques. Formule brute. Formule développée plane (ou formule de constitution). Formule topologique. Principales règles de nomenclature. De nomenclature systématique (IUPAC). Représentations spatiales des molécules. Isomères. Isomères de constitution. Stéréoisomères. Réactivité des molécules organiques. Réactions de chimie organique. Description d'un mécanisme réactionnel.

15. Les hydrocarbures

Définitions. Les alcanes. Les alcènes et les alcyne: hydrocarbures insaturés acycliques. Les diènes conjugués. Les arènes: hydrocarbures aromatiques. Dénomination les hydrocarbures. Isomères les hydrocarbures. Les hydrocarbures monocycliques.

15.1. Les alcanes

Les alcanes: hydrocarbures saturés acycliques (ou aliphatiques). La formule brute C_nH_{2n+2} . Les atomes de carbone présentent un état d'hybridation sp^3 . De nomenclature systématique Exemples d'alcanes et de groupes alkyle: Méthane (Méthyne (Me), Éthane (Éthyle (Et), Propane (Propyle (Pr)... Structure et propriétés physiques des alcanes. Réactivité de la liaison simple carbone-carbone. Combustion.

15.2. Les alcènes

Les alcènes possèdent une double liaison. La formule brute C_nH_{2n} . Les atomes de carbone présentent un état d'hybridation sp^2 . Structure et propriétés physiques des alcènes. Réactivité de la double liaison carbone-carbone. Réactions d'addition. Réactions d'oxydation ménagée. Réaction d'oxydation avec clivage de la molécule.

15.3. Les alcyne

Les alcyne possèdent une triple liaison. La formule brute C_nH_{2n-2} . Les atomes de carbone présentent un état d'hybridation sp . Structure et propriétés physiques des alcyne. Réactivité de la triple liaison carbone-carbone. Réactions d'addition. Réactions d'oxydation. Réactions de réduction. Réactions spécifiques aux alcyne vrais.

15.4. Les hydrocarbures aromatiques : les arènes

Structure et propriétés physiques des arènes. De nomenclature systématique (IUPAC). Isomères. Réactivité du cycle aromatique. Réactions de Friedel et Crafts (SE).

16. Les composés halogénés

Ils ont pour formule brute $C_nH_{2n+1}X$. Les halogénoalcanes primaires (notés CI), secondaires (notés CII) et tertiaires (notés CIII). Les dérivés halogénés des alcanes. Structure et propriétés physiques. Réactivité de la liaison carbone-halogène.

17. Les composés oxygénés

Introduction. Les molécules organiques possédant au moins un atome d'oxygène. De nomenclature systématique. Isomères.

17.1. Alcools

Les alcools possèdent un groupe hydroxyle $-OH$ et ont pour formule générale $R-OH$. Alcool primaire. Alcool secondaire. Alcool tertiaire. Structure et propriétés physiques des alcools. Réactivité des liaisons simples carbone-oxygène et oxygène-hydrogène. Réactions par coupure de la liaison C-O. Réactions par coupure de la liaison O-H. Réactions d'oxydation. Les alcoolates.

17.2. Les phénols

Structure et propriétés physiques des phénols. De l'anion phénolate. De nomenclature systématique. Réactivité des phénols. Réactions sur le cycle aromatique. Réactions d'oxydation.

17.3. Les aldéhydes et cétones

Le groupe carbonyle $C=O$. Structure et propriétés physiques des aldéhydes et cétones. Les formes mésomères. De nomenclature systématique. Réactivité de la double liaison carbone-oxygène. Réactions de réduction. Réactions d'oxydation.

17.4. Les acides carboxyliques et leurs dérivés

Structure et propriétés physiques des acides carboxyliques. Le groupe carboxyle $-COOH$. De nomenclature systématique. Réactivité du groupe carboxyle. Réactions de réduction.

18. Les composés azotés

Introduction. Les molécules organiques portant un atome d'azote: les amines, les amides et les nitriles.

18.1. Les amines

Structure et propriétés physiques des amines. Amine primaire (noté amine I). Amine secondaire (noté amine II). Amine tertiaire (noté amine III). L'aniline. Réactivité des amines. Propriétés acido-basiques des amines. Acylation. Sulfonation.

18.2. Les amides

Structure des amides. Amide primaire. Amide secondaire. Amide tertiaire. Réactivité des amides. Réaction d'hydrolyse. Réduction.

18.3. Les protéines

Les protéines ou polypeptides sont des macromolécules biologiques. Structure des protéines. Structure Les liaisons peptidiques. Les acides α -aminés. Hydrolyse de protéines. Synthèse peptidique.

18.4. Les nitriles

Structure des nitriles. Réactivité des nitriles. Réaction d'hydrolyse. Addition d'organomagnésiens.

19. Les polymères

Définitions. Structure des macromolécules. Synthèse des polymères: polyaddition, polycondensation, procédés de polymérisation. Principaux polymères et domaines d'application. Classification des polymères. Mise en forme des polymères.

20. Les mécanismes de la réactions

Réaction de substitution radicalaire (SR). Réactions de substitution électrophile (SE). Réactions de polysubstitution électrophile (SE). Réactions de substitution nucléophile (SN). Réactions d'élimination (E). Réactions d'oxydation.

21. La chimie minérale

L'air. L'eau. Le chlorure de sodium. Le gaz naturel. Le calcaire. Les phosphates. Le sable. Les minerais. La chimie minérale industrielle produit: les acides et les bases minérales, les gaz comprimés et les engrais. La chimie du soufre, de l'acide sulfurique. La chimie du chlore, de la soude et du sodium. La chimie de l'azote, l'ammoniac, l'acide nitrique et les engrais. La chimie du carbonate de calcium, de la chaux et des ciments.

22. Les outils de mesure et d'analyse

Introduction. Les principales techniques expérimentales.

22.1. Méthodes de dosage volumétrique

Méthode colorimétrique. Un dosage colorimétrique. Les indicateurs colorés. La quantité de matière. Le point équivalent. Le dosage titrage.

Conductiètrie. Un électrolyte. Des cations et des anions. Les électrolytes forts et les électrolytes faibles. Un champ électrique. La mobilité d'un ion.

Potentiométrie. La force électromotrice (f.e.m.). L'électrode de verre. L'électrode interne et L'électrode référence. Le pH-mètre. L'électrode métallique. L'électrode au calomel saturé (ECS).

22.2. Méthodes d'identification

Spectroscopie UV, visible et IR. Absorption d'une onde électromagnétique par une molécule. Une onde électromagnétique. Des radiations électromagnétiques. Schéma de principe de fonctionnement d'un spectromètre. Spectres UV. Spectres IR. La source de

radiations électromagnétiques. Le domaine du visible. Loi de Beer-Lambert.

La résonance magnétique nucléaire (RMN). Principe de la RMN. Un spin nucléaire. Un champ magnétique. L'absorption d'un photon. Schéma de principe du spectromètre. Spectres RMN. Couplage spin-spin.

La spectrométrie de masse. Schéma de principe d'un spectrographe de masse. Spectre de masse.

22.3. Techniques de séparation et de purification

Chauffage à reflux. Recristallisation. Distillation. Extraction. Filtration. Séchage. Point de fusion et indice de réfraction. Chromatographie.

Рекомендована література

1. **Іванов С.В., Сокольський Г.В., Бережний Є.О.** Хімія: Підручник. – Вид. 2-ге, доопрацьоване. – К.: Вид-во Національного авіаційного університету «НАУ-друку», 2009. – 348 с. (Англ. мовою). – ISBN 978-966-598-484-9.
2. **Кан Р., Дермер О.** Введение в химическую номенклатуру – М.: Химия, 1983. – 224 с.
3. **Ковалева Е.Н., Рахманова Н.Н., Трахтенберг Н.А.** Пособие педагогического развития навыков чтения научной литературы на английском языке. – К.: Наукова думка, 1982. – 215 с.
4. **Медицина хімія:** підручник / В.О. Калібабчук, В.І. Галинська, Л.І. Грищенко та ін. – К.: ВСВ «Медицина», 2010. – 224 с. – ISBN 978-617-505-079-8.
5. **Матвійшин В.Г.** Французька мова як друга спеціальність: підручник для студентів та факультетів іноземних мов. – Івано-Франківськ: Гостинець, 2001. – 304 с.
6. **Ступин Л.П., Лапицкий А.Н.** Английский язык на конференциях. – Л.: Изд-во ЛГУ, 1984. – 142 с.
7. **Akhmetov N.S.** General and Inorganic Chemistry. – Moscow: Mir Publishers, 1983. – 670 p.
8. **Dickson T.R.** Introduction to Chemistry. – 7th edition / Thomas R. Dickson. – New York: John Wiley and Sons, Inc., 1995. – Appendix: 1. Some useful conversion factors (Ap 1.1-Ap 1.3); 2. Using a hand calculator in chemistry (Ap 2.1-Ap 2.4); 3. Using the VSEPR Theory (Ap 3.1-Ap 3.4); 4. Balancing redox equations (Ap 4.1-Ap 4.11); 5. Organic patterns (Ap 5.1-Ap 5.3); 6. Materials for activities and chemistry an action exercises (Ap 6.1-Ap 6.8); 7. Glossary (Gl. 1-Gl. 15); Answers to selected questions (An 1-An 18); Index (in 1-in 8). – ISBN 0-741-04390-7.
9. **Housecroft C.E.** Chemistry: An Introduction to Organic, Inorganic and Physical Chemistry. – 3rd edition / Catherine E. Housecroft, Edwin C. Constable. – Edinburg Gate (England): Pearson Education Limited, 2006. – 1285 p. (17. Thermodynamics: p. 530-574): tabl., Fig – About the authors (+ photo). – Elements Table, Periodic table. – The Nobel Foundation: p.p. 75; 82; 83; 84; 107; 178; 184; 195; 404; 413; 451; 455; 557; 585; 601; 628; 738; 813; 916; 1165. – Appendix: p.p. 1184-1220. – ISBN 0.131.27567.4.
10. **Kovalsky Ivan.** Chemical Dictionary English-German-French-Ukrainian in two volumes. – Vol. 1. – Lviv: NTSh, 1999. – 669 p. – ISBN 966-7155-45-5.
11. **Slabaugh W.H., Parsous T.D.** General Chemistry. – USA, 1966. – 284 p.
12. **The Penguin Dictionary** of Chemistry. – sec. edition. – Published by the Penguin Group.
13. **Webster's new world** dictionary of the American language. – Cleveland, New-York, 1957.–329 p.
14. **Capes de Sciences physiques.** Tome 2 – chime courset et exercices – 3^e edition / Stephane Bach, Francois Buet, Gisele Volet. Editions Belin, 2004. 800 a. – ISSN 1158-3762.
15. **Français accéléré:** Прискорений курс французької мови: підручник для студентів вищих навчальних закладів / Г.Г. Крючков, М.П. Мамотенко, В.С. Хлопук, В.С.Воеводська. – К.: Видавництво А.С.К., 2007. – 384с. – фр., укр.

Використані джерела інформації

1. **Аналітична хімія:** Підручник / Н.К. Федущак, Ю.І. Бідниченко, С.Ю. Крамаренко та ін. – Вінниця: Нова книга, 2012. – 640 с.: іл. – Перелік завдань для підсумк. Контролю: с. 611-619. – Довідк. табл.: с. 620-630 (6 табл.). – Бібліогр.: с. 631-633 (28 назв) – Предмет. покажчик: с. 634-636. – ISBN 978-966-382-372-0.
2. **Англійська мова** для фармацевтів: підручник / Аврахова Л.Я., Паламаренко І.О., Яхно Т.В. та ін. / За ред. Л.Я. Аврахової. – Київ: Медицина, 2009. – 368 с. – Додатки: с. 215-364. – ISBN 978-966-10-0061-1.

3. **Англо-русский словарь** по химии и переработке нефти. – Изд. 2-е, перераб., доп. – Около 60.000 терминов. – Москва: Русский язык, 1975. – 768 с. – Прилож.: с. 602-759. – Библиогр.: с. 760-767 (371 назв.).
4. **Англо-русский химико-технологический словарь**. 30.000 терминов. – М.: Сов. энциклопедия, 1966. – 736с.
5. **Англо-український словник** / Гороть Є.І., Коцюк Л.М., Малімон Л.К., Павлюк А.Б. / Під заг. керівництвом Є.І. Гороть. – Вінниця: Нова Книга, 2006. – 1700 с. – ISBN 966-382-012-8.
6. **Англо-український-російський словник** усталених виразів. – Київ-Тернопіль: Укр. енциклопедія; Ной, 1992. – 493 с. – ISBN 5-88500-047-6.
7. **Англо-український словник: У 2 т.** – Близько 120 000 слів / Склав М.І. Балла. – К.: Освіта, 1996. – Т. 1. – 752 с. – ISBN 5-330-03081-1; Т. 2. – 712 с. – ISBN 5-330-03081-1.
8. **Ахметов Н.С.** Общая и неорганическая химия. Учебн. для вузов. – 4-е изд., испр. – Москва: Высш. шк., Изд. центр "Академия", 2001. – 743 с.
9. **Бабінчук І.І.** Підручник з французької мови для старших курсів французької філології. – Львів, 2009.
10. **Беженар В.П.** Процеси і апарати хімічної технології: Навчально-методичний посібник / В.П. Беженар, О.Л. Пастернак. – Івано-Франківськ – Калуш: Прикарп. нац. ун-т ім. В. Стефаника. – 2008. – 202 с.: іл., табл. – Бібліогр.: с. 189-191 (31 назва). – Предмет. покажчик: с. 192-201.
11. **Бех П.О.** Англійська мова: Навч. посібник. – К.: Либідь, 2001. – 320 с.
12. **Білий О.В., Біла Л.М.** Фізична і колоїдна хемія. – Київ: Вища шк., 1981. – 128 с.
13. **Бобрівник Л.Д., Руденко В.М., Лезенко Г.О.** Органічна хімія: Підручник. – Київ-Ірпінь: Перун, 2005. – 544 с. – ISBN 966-569-132-5.
14. **Большая Медицинская Энциклопедия.** – М.: Сов. энциклопедия, 1974 – 1989. – Т.1-30.
15. **Большая Советская Энциклопедия.** – М.: Сов. энциклопедия, 1970-1978. – Т.1-50.
16. **Большой англо-русский политехнический словарь.** В 2-х том. Прибл. 200.000 терминов / С.М. Баринов, А.Б. Борковский, В.А. Владимиров и др. – М.: Рус. яз., 1991. – Т.1. – 701 с.; Т.2. – 20 с.
17. **Бонк Н.А., Котий Г.А., Лукьянова Н.А.** Учебник английского языка. – 1995. – Ч. 1. – 405 с. – Ч.2, 416 с.
18. **Бурячок А.А.** Орфографічний словник. – К.: Наукова думка, 1995. – 400с.
19. **Братичак М.М., Гагін М.Б., Лазорко О.І.** Англо-польсько-російсько-український СЛОВНИК з хімії. English-Polish-Russian-Ukrainian DICTIONARY of chemistry. Angielsko-polsko-rosiysko-ukrainsky SŁOWNIK z chemii. Англо-польско-русско-украинский СЛОВАРЬ по химии. – Львів: Видавництво Львівської політехніки, 2005. – 530 с.
20. **Великий французько-український словник "Larousse":** Близько 420000 одиниць перекладу, слів та словосполучень / Бусел В.; Перун, 2011. – 1504 с.
21. **Воловенко Ю.М.** Ядерний магнітний резонанс: Підручник для студ. вищ. навч. закл.; Затвер. Мін. освіти і науки України (протокол рішення колегії №14/18-Г-1287 від 01.12.2006 р.). – К.; Ірпінь: Перун, 2007. – 476 с.: іл., табл. – Предмет. покажчик: с. 463-469. – Порт. і біогр. дані авт. на обкл. – ISBN 978-966-569-246-1.
22. **Галин М.** Російсько-український медичний словник. – К., 1928.
23. **Ганшина К.А.** Французско-русский словарь. – Москва: Русский язык, 1977. – 912 с.
24. **Гетьманчук Ю.П., Братичак М.М.** Хімія високомолекулярних сполук: Підручник. – Львів: Вид-во нац. ун-ту «Львівська політехніка», 2008. – 400 с. – 2.4. Швидкість радикальної полімеризації: с. 127-133; 2.5. Молекулярно-масовий розподіл під час радикальної полімеризації: с. 133-134; 2.7. Термодинаміка полімеризації: с. 138-145. – Бібліогр.: с. 456 (15 назв). – ISBN 978-966-553-807-3.
25. **Головащук С.І.** Словник-довідник з правопису та слововживання / За ред. В.М. Русанівського. – К.: Наукова думка, 1989. – 832 с.
26. **Голоскевич Г.К.** Правописний словник. – К.: Унів. вид-во «Пульсари», 2006. – 464 с.~40000 сл.-13-е вид.
27. **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.
28. **Гонський Я.І., Максимчук Т.П., Калинський М.І.** Біохімія людини: Підручник. – Тернопіль: Укрмедкнига, 2002. – 744 с. – ISBN 966-7364-17-8.
29. **Городкова Ю.И.** Латинский язык (для мед. и фарм. училищ). Изд. 3. – Ростов-на-Дону: Феникс, 2003. – 352 с. – (Серия «Учеб. для сред. профес. образ.»). – ISBN 5-222-04070-4.
30. **Гороть Є.І., Бєлова С.В., Малімон Л.К.** Українсько-англійський словник. – Вінниця: НОВА КНИГА, 2009. – 1040 с. – ISBN 978-966-382-189-4.
31. **Грінченко Б.** Словарь української мови: В 4-х т. – К.: Наукова думка. – Т.1. – 1996. – 496 с.; Т.2. – 1996. – 588 с.; Т.3. – 1996. – 516 с.; Т.4. – 1997. – 616 с.

32. **Губський Ю.І.** Біоорганічна хімія. – 2-ге видання. – Київ-Вінниця: Нова книга, 2007. – 432 с.
33. **Губський Ю.І.** Біологічна хімія: Підручник. – 2-ге вид. – Вінниця: Нова книга, 2009. – 664 с. – ISBN 978-966-382-186-3.
34. **Гуцол М.І., Рудик О.В.** Українсько-латинський тлумачний словник клінічних термінів: Посібник. – Івано-Франківськ: Видавець Кушнір Г.М., 2007. – 428 с. – ISBN 978-966-1521-02-4.
35. **Діденко О.** Російсько-український словник математичної термінології. – Запоріжжя, 1926.
36. **Дорошенко Т.С.** Великий комплексний словник української мови. Словник термінів: арифметика, алгебра, геометрія, біологія, хімія, географія. – Біля 160 000 слів. – Харків: Торсінг плюс, 2009. – 768 с. – ISBN 978-966-404-994-5.
37. **Дубровський В.** Російсько-український технічний словник. – К., 1926.
38. **Дяків О.Ю., Петришин М.Й.** *Lingua Latina* (посібник з латинської мови для студентів гуманітарних факультетів). – Івано-Франківськ: Гостинець, 2006. – 228 с. – ISBN 966-8207-58-0.
39. **Енциклопедія полімерів.** – В 3-х томах / Глав. ред. В.А. Каргин (Т.1); В.А. Кабанов (Т.2; Т.3). – М.: Сов. энциклопедия. – 1972. – Т.1. – 1224 стб.; 1974. – Т.2. – 1032 стб.; 1977. – Т.3. – 1152 стб.
40. **Етимологічний словник української мови:** У 7 т.-К.: Наукова думка, 1982.-Т.1.-632с.; 1985.-Т.2.-571 с.; 1989.-Т.3.-551с.; 2004.-Т.4.-655с.; 2006. – Т.5. – 704с.
41. **Загальна і біоорганічна хімія:** Підручник / О.І.Карнаухов, Д.О.Мельничук, К.О.Чеботько, В.А.Копілевич. – Вінниця: Нова книга, 2003. – 244 с.
42. **Загнітко А.П., Данилюк І.Г.** Великий сучасний англо-український українсько-англійський словник. – Донецьк: БаО, 2008. – 1008 с. – ISBN 978-966-338-299-9.
43. **Загоруйко О.Я.** Великий універсальний словник української мови: 20 словників в 1: епітетів, паронімів, омонімів, антонімів, синонімів, російсько-український та українсько-російський, орфографічний, фразеологічний, іншомовних слів, тлумачний, орфоепічний, словотворчий, етимологічний, літературознавчих термінів, мовознавчих термінів, діалектизмів, етнографічний, українських назв спорідненості та свояцтва, винятків, складних випадків перекладу з російської мови. – Харків: Торсінг плюс, 2009. – 768 с. – ISBN 978-966-404-911-2; ISBN 978-966-404-910-5.
44. **Заклюжний М.М., Янков А.В., Чолач В.В.** Латинська мова і основи медичної термінології: Підручник. – Тернопіль: Укрмедкнига, 1999. – 276 с. – Вправи, контрольні запитання: після тем. – Додатки: с. 183-274. – ISBN 966-7364-23-2.
45. **Збірка текстів французькою мовою:** Біологія. Хімія. Методичний посібник з французької мови для студентів біологічного, хімічного факультетів. – Чернівці: Рута, 2005.
46. **Звонська-Денисюк Л.Л.** Давньогрецька мова: Підручник. – К.: Томіріс, 1997. – 592 с. – 148 лекцій. – Розділи: Фонетика (с. 13-36); Морфологія (с. 37-331); Словотворення (с. 332-352); Синтаксис (с. 353-514); Діалектологія (с. 515-529); Метрика (с. 530-543). – Список умовних скорочень: с. 545-548. – Давньогрецько-український словник: с. 549-589. – ISBN 5-87-498-095-4.
47. **Зубков М.** Сучасний український правопис: комплексний довідник.-Х.: Торсінг, 2002.-208 с.
48. **Іваницький С., Шумлянський Ф.** Російсько-український словник. – К.: Обереги, 2006. – 528 с.
49. **Іванов С.В., Сокольський Г.В., Бережний С.О.** Хімія: Підручник. – вид. 2-ге, доопрацьоване. – К.: Вид-во нац. авіаційного ун-ту «НАУ-друку», 2009. – 348 с. (англ. мовою). – ISBN 978-966-598-484-9.
50. **Кан Р., Дермер О.** Введение в химическую номенклатуру – М.: Химия, 1983. – 224 с.
51. **Караванський Святослав.** Практичний словник синонімів української мови.-К.: Укр.-канад. спільне підприємство “Кобза”, 1993. – 472 с.
52. **Караванський С.** Російсько-український словник складної лексики. 2-ге видання, доповн. і виправ. – Львів: БаК, 2006.-562 с.
53. **Караванський С.** Російсько-український словник складної лексики. Словники ХХІ століття. – К., 1998. – 710с.
54. **Кипарисов С.С., Либенсон Г.А.** Порошковая металлургия: Учебник. – 2-е изд. – Москва: Металлургия, 1980. – 496 с.
55. **Кисільов В.** Медичний російсько-український словник. – Одеса, 1928.
56. **Ковалева Е.Н., Рахманова Н.Н., Трахтенберг Н.А.** Пособие педагогического развития навыков чтения научной литературы на английском языке. – К.: Наукова думка, 1982. – 215 с.
57. **Ковальський Іван.** Англо-німецько-французько-український хемічний словник. – У 2-х томах. – Львів-Торонто: Наук. товариство ім. Шевченка, 1999. – Т.І. – 669с.; Т.ІІ. – 387 с.
58. **Ковальчук Є.П., Решетняк О.В.** Фізична хімія: Підручник. – Львів: ВЦ Львів. нац. ун-ту ім. І. Франка, 2007. – 800 с. – Додатки: с. 753-759 (7 табл.). – Бібліогр.: с. 760-762 (53 назви). – Азбуко-іменний покажчик: с. 763-765. – Азбуко-предметний покажчик: с. 766-788. – ISBN 978-966-813-540-0.
59. **Козирський В., Шендеровський В.** Словник фізичної лексики: українсько-англійсько-німецько-російський (Ukrainian-English-German-Russian Physical Lexicon). – К.: Рада, 1996. – 30 тис. лексем. – Англ. покажчик: с. 497-633; Нім. покажчик: с. 635-789; Рос. покажчик: с. 791-932. – ISBN 966-7087-00-X.

60. **Коновалюк Дмитро.** Російсько-український технічний словник. – Луцьк: Візор, 1993.-1047 с.
61. **Коновалюк Дмитро.** Літера Г в українському слові. Навчальний посібник. – Луцьк: Луцьк. держ. техніч. ун-т, 2001.-46 с.
62. **Кононський О.І.** Біохімія тварин: Підручник. – 2-ге видання, переробл. і допов. – К.: Вища шк., 2006. – 454 с.
63. **Крамаренко В.П.** Токсикологічна хімія: Підручник / Пер. з рос. – Київ: Вища школа, 1995. – 424 с. – ISBN 5-11-004309-4.
64. **Криль Я.А., Флюнт О.Р., Криль Г.В.** Матеріалознавство: Тлумачний словник: Навчальний посібник. – У 2-х том. / За ред. Я.А. Криля. – Львів: Новий світ-2000, 2011. – Т. 1 (А-М). – 432 с. – Т. 2 (Н-Я). – 449 с. – ISBN 978-966-418-145-4.
65. **Крючков Г.Г., Хлопук В.С.** Поглиблений курс французької мови. – Київ: Вища школа, 1998.
66. **Ластухін Ю.О., Воронов С.А.** Органічна хімія: Підручник. – 2-ге вид., перероб., допов. – Львів: Центр Європи, 2001. – 864 с. – ISBN 966-7022-19-6.
67. **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.
68. **Левітін Є.Я., Бризицька А.М., Клюєва Р.Г.** Загальна та неорганічна хімія: Підручник / Під заг. Ред. Є.Я. Левітіна. – Вінниця: Нова книга, 2003. – 468 с.: іл. (55 рис.). – Табл. 39. – Предметний покажчик: с. 460-463. – ISBN 5-7766-0784-1.
69. **Литвинов В.Д.** Латинська мова: Елементарний курс. – 2-ге вид., випр. і доп. – К.: КМ Академія, 2002. – 95 с. – ISBN 966-518-014-2.
70. **Лінкевич Є. та ін.** Російсько-український словник ділової мови. – Харків, 1926.
71. **Лобода В.Б.** Фізичні основи вакуумної техніки: навчальний посібник. – Ч.І. – Суми: Університетська книга, 2011. – 253 с. – Бібліогр.: с. 250-252 (35 назв). – ISBN 978-966-680-566-2.
72. **Луцевич Д.Д.** Довідник з хімії. – Львів: НВФ «Українські технології», 2005. – 420 с.
73. **Математическая энциклопедия** / Глав. ред. И.М. Виноградов. – М.: Сов. энциклопедия. – 1977. – Т.1. – 1152 стб.; 1979. – Т.2. – 1104 стб.
74. **Медична хімія: підручник** / В.О. Калібабчук, В.І. Галинська, Л.І. Грищенко та ін.. – К.: ВСВ «Медицина», 2010. – 224 с. – ISBN 978-617-505-079-8.
75. **Миронович Л.М., Мардашко О.О.** Медична хімія: Навч. посібник. – К.: Каравела, 2008. – 165 с.: іл.. (36 рис.). – Табл. 16. – 4. Фізико-хімія поверхневих явищ: с. 104-154. – Бібліогр.: с. 155 (6 назв). – Додатки: с. 156-162. – ISBN 966-8019-69-5.
76. **Михалічко Б.М.** Курс загальної хімії. Теоретичні основи: Навч. посіб. – К.: Знання, 2009. – 548 с.: іл. (255 рис.). – 24 табл. – Бібліогр.: с. 511 (21 назва). – Додатки: с. 512-542 (12 табл.). – Предмет. покажчик: с. 543-548. – ISBN 978-966-346-712-2.
77. **Мороз А.С., Луцевич Д.Д., Яворська Л.П.** Медична хімія. – Вінниця: НОВА КНИГА, 2006. – 776 с. – ISBN 966-8609-53-0.
78. **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.
79. **Мchedlov-Петросян М.О.** Колоїдна хімія / М.О.Мchedlov-Петросян, В.І.Лебідь, О.М.Глазкова та ін. / За ред. М.О. Мchedlova-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.
80. **Нечай С.** Російсько-український медичний словник з іншомовними назвами.-15000 слів.-К.: Укр. лікар. тов-во у Києві; Благодійний фонд «Третє тисячоліття», 2000. – 432с.
81. **Нечволод Л.І.** Сучасний словник іншомовних слів. – Харків: Торсінг-плюс, 2007. – 768 с. – ISBN 966-404-273-3; ISBN 978-966-404-277-9.
82. **Нижник В.В., Нижник Т.Ю.** Фізична хімія полімерів: Підручник. – К.: Фітосоціоцентр, 2009. – 424 с.: іл. (рис. 344). – Табл. 15. – Бібліогр.: після гл. (94 назви). – Додаток: 18 світлин. – ISBN 978-966-306-149-2.
83. **Ніженковська І.В., Вельчинська О.В., Кучер В.В.** Токсикологічна хімія: Підручник. – Київ: Медицина, 2012. – 372 с. – XII с. – Запитання для самоконтролю: с. 351-354. – Тестові завдання: с. 354-356. – Словник: с. 357-361. – Джерела інформації: с. 362-363 (49 назв). – Предметник: с. 364-371. – ISBN 978-617-505-229-7.
84. **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.
85. **Новий англо-український медичний словник.** – Близько 75.000 термінів / перекладачі Л.І. Шевченко, О.І. Ніка, Л.В. Шулінова, О.І. Хом'як / За ред. В.Л. Ривкіна, М.С. Бенюмовича; відп. ред. Л.І. Шевченко, В.І. Шматко. – Київ: Арій, 2009. – 784 с. – ISBN 978-966-498-089-7.
86. **Новий французько-український та українсько-французький словник** / Уклад. Л.М. Авраменко – Харків: Світовид, 2002. – 894 с.

87. **Новый французско-русский словарь** / [сост.: В.Г. Гак, К.А. Ганшина]. – [9-е изд., испр.]. – Москва: Рус. яз. – Медиа, 2004. – 1196, [2] с.
88. **Новый французско-русский словарь** [Текст] : 70 000 слов, 200 000 единиц перевода / В.Г. Гак, К.А. Ганшина. – 13-е изд., стереотип. – Москва: Русский язык-Медиа; Дрофа, 2008. – 1160 с. – ISBN 978-5-9576-0430-3 (Русский язык - Медиа). – ISBN 978-5-358-04866-9 (Дрофа): 135.00 р.
89. **Оленич Роман**. *Lingua Latina* / Роман Оленич, Ігор Оленич, Богдан Чернюх. Вид. 2-ге, виправ. і доп. (Рекомен. Міністерства і науки України (Лист №1/11-2060 від 23.05.2003)). – Львів: Світ, 2008. – 472 с.: іл. – ISBN 978-966-603-273-0.
90. **Опейда Й.О., Швайка О.П.** Тлумачний термінологічний словник з органічної та фізико-органічної хімії (українсько-російсько-англійський). – К.: Наукова думка, 1997. – 532 с.: 2561 терм. – Бібліогр.: с. 527-532 (96 назв). – Алфав. указ. рус. термінів: с. 438-478. – English index: р. 479-519. – Префікси та суфікси в хім. назовництві: с. 520-522. – Назви хім. елементів та наймен. простих речовин: с. 523-526. – ISBN 966-00-0039-1.
91. **Осипів М.** Російсько-український словник потрібних в діловодстві слів. – Харків, 1926.
92. **Основи сучасної української хімічної термінології та номенклатури**: Довідник / Б.М. Гуцуляк., Т.Р. Татарчук, Г.О. Сіренко, О.М. Верста-Ядлош, Н.І. Луцишин / Під ред. Б.М. Гуцуляка та Г.О. Сіренка. – Івано-Франківськ: видавець Третяк І.Я., 2009. – 206 с. – Джерела інф.: с. 175-204 (535 назв). – Додатки: с. 205.
93. **Паночіні С.** Словник біологічної термінології. – Харків, 1931.
94. **Ревак Н.Г.** Латинська мова (для неспеціальних факультетів): Підручник / Надія Ревак, Володимир Сулим. – Вінниця: Нова книга, 2009. – 440 с. – ISBN 966-8609-97-2 (вид. перше); ISBN 978-966-382-182-5 (вид. друге).
95. **Романова Н.В.** Загальна та неорганічна хімія. – Київ: Ірпінь: ВТФ «Перун», 1998. – 480 с.
96. **Російсько-український словник**. – У 3-х томах / Ред. колегія: Й.А.Багмут, І.К.Білодід, С.І. Головащук та ін. – К.: Наукова думка, 1970. – Т.1. – 700 с.; Т.2. – 756 с.; Т.3. – 727 с.
97. **Російсько-український словник** наукової термінології: Математика, фізика, техніка, науки про Землю та Космос / В.В. Гейченко, В.М. Завірюхіна, О.О. Зеленюк та ін. – Київ: Наук. Думка, 1998. – ISBN 5-12-004273-2.
98. **Російсько-українсько-англійський** словник з механіки / Уклад. В.М. Бастун, Я.М. Григоренко, В.А. Широков. – Київ: Наук. Думка, 2008. – 511 с. (Словники України). – ISBN 978-966-00-0870-8.
99. **Російсько-український хімічний словник** / Укладачі: Є.Ф. Некряч, Ю.П. Назаренко, В.П. Чернецький (6 000 термінів).
100. **Русско-английский словарь**: Ок. 55 000 слов. С приложением кратких сведений по английской грамматике и орфоэпии, сост. А.И. Смирницким / Сост. О.С. Ахманова, З.С. Выгодская, Т.П. Горбунова и др.; под общ. рук. А.И. Смирницкого. – 14-е изд., стереотип., под ред. О.С. Ахмановой. – М.: Рус. яз., 1987. – 768 с.
101. **Саврук М.П.** Українсько-англійський науково-технічний словник. – Понад 120.000 слів та словосполучень. – К.: Наук. думка, 2008. – 912 с. – (Словники України). – ISBN 978-966-00-0803-8.
102. **Свирижев Ю.М., Пасеков В.П.** Основы математической генетики. – Москва, Наука, 1982. – 510 с.: ил. (рис. 39). – Библиогр.: после гл.
103. **Світлична Є.І., Толлок І.О.** Латинська мова: Підручник. – Київ: Центр учбової л-ри, 2011. – 438 с. – Лат. крилаті вислови: с. 361-366. – Алфав. список бот. назв рослин: с. 368-377. – Лат.-укр. словник: с. 378-415. – Укр.-лат. словник: 416-437. – ISBN 978-611-01-0241-4.
104. **Сліпушко Оксана**. Новий словник іншомовних слів: Слова і словосполучення. – 20.000 слів. – К.: Аконт, 2007. – 848 с. – ISBN 978-966-8001-31-4.
105. **Сліпушко О.М.** Тлумачний словник чужомовних слів в українській мові. – К.: Криця, 1999. – 507с.
106. **Словарь-справочник по трению, износу и смазке деталей машин** / Е.Л. Шведков, Д.Я. Ровинский, В.Д.Зозуля, Э.Д.Браун.-К.: Наукова думка, 1979. – 188с.
107. **Словник іншомовних слів** / За ред. член.-кор. АН УРСР О. Мельничука. – К., 1974.
108. **Словник української мови**. – 136.302 слів. – Т.І-XI. – К.: Наукова думка, 1970-1980. –Т.І.-XI.– 8535 с.
109. **Словник української мови**. – У 20-ти томах. – Київ: Наукова думка, 2010. – Т. 1. (А-Б) / Уклад.: Л.Л. Шевченко, В.В. Чумак, Г.М. Ярун, І.В. Шевченко, О.В. Бугаков, В.М. Білоноженко. – 912 с. – 11.530 словникових статей (А – 4388; Б – 7142). – Автор. список літерат. джерел Словника: с. 59-61. – Література: с. 63-66 (Словники: 43 назви; наук. праці: 120 назв). – Список осн. умов. скорочень: с. 61-62. – А: с. 67-297. – Б: с. 298-717. – Показчик словосполучень: с. 718-846. – Список реєстрових слів: с. 847-911. – (Наук. видання; з кінця XVIII до кінця 2010 р.). – ISBN 978-966-00-1050-5. – ISBN 978-966-00-1051-2 (Т. 1).
110. **Словник фразеологізмів української мови** / В.М.Білоноженко, І.С.Гнатюк, В.В.Дятчук, Н.М.Неровня, Т.О.Федоренко. – К.: Наукова думка, 2003. – 1104 с.

111. **Словарь-справочник французской технической терминологии** / [сост.: А.В. Коржавин, И.М. Полякова]. – Москва: Астрель-АСТ, 2003. – 655 с.
112. **Степаненко О.М., Рейтер Л.Г., Ледовських В.М., Иванов С.В.** Загальна та неорганічна хімія. – У 2-х ч. – К.: Педагогічна преса, 2000. – 784 с. – ISBN 955-7320-13-8.
113. **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.
114. **Ступин Л.П., Лапицкий А.Н.** Английский язык на конференциях. – Л.: Изд -во ЛГУ, 1984. – 142 с.
115. **Сучасна українська літературна мова.** – 2-ге вид. / М.Я. Плющ, С.П. Бевзенко, Н.Я. Грипас та ін. / За ред. М.Я. Плюща. – К.: Вища шк., 2000. – 432 с.
116. **Сучасна українська літературна мова.** – 6-те вид. / Авт.: М.Я. Плющ, С.П. Бевзенко, Н.Я. Грипас та ін. / За ред. М.Я. Плюща. – К.: Вища шк., 2006. – 432 с.
117. **Сучасна українська мова** / О.М. Григор'єв, С.Є. Долман, Ю.В. Лисенко та ін. / За ред. О.Д. Пономарева. – К.: Либідь, 1997. – 400с.
118. **Сучасна українська літературна мова.** – 2-ге вид. / А.П. Грищенко, Л.І. Мацько, М.Я. Плющ та ін. / За ред. А.П. Грищенка. – К.: Вища шк., 1997. – 496с.
119. **Сучасна українська мова.** – 2-ге вид. / М.Я. Плющ, С.П. Бевзенко, Н.Я. Грипас та ін. / За ред. М.Я. Плюща. – К.: Вища шк., 2000. – 432с.
120. **Сучасна українська мова: Підручник** – 3-тє вид. / О.Д. Пономарів, В.В. Різун, Л.Ю. Шевченко та ін. / За ред. О.Д. Пономаріва. – К.: Либідь, 2005. – 488 с.
121. **Сучасний словник іншомовних слів** / Укладачі: О.І Скопненко Т.В. Цимбалюк. – К.: Довіра, 2006.-789 с.
122. **Современный французско-русский словарь** [Текст]: словарь / ред.: Н.В. Друзина, О.С. Храмова. – М.: Вече, 2004. – 640 с. – ISBN 5-9533-0405-6:20.00 р.
123. **Тлумачний термінологічний словник з органічної та фізико-органічної хімії (українсько-російсько-англійський)** / Уклад. Й. Опед, О. Швайка. – Київ: Наук. думка, 1997. – 533 с. – Алфавит. указ. рус. терминов: с. 438-478. – English index: р. 479-519. – Додатки: с. 520-526. – Бібліогр.: с. 530-532 (96 назв).
124. **Токсикологічна хімія харчових продуктів та косметичних засобів: Підручник** / С.А. Воронов, Ю.Б. Стецишин, Ю.В. Панченко, В.П. Васильєв / За ред. С.А. Воронова. – Львів: Вид-во львівської політехніки, 2010. – 316 с.: іл. – Бібліогр.: с. 287-305 (328 назв). – Термінологічний словник: с. 306-311. – Предмет. Показчик: с. 312-314. – ISBN 978-617-607-001-6.
125. **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. показчик: с. 449 – 453. – Імен. показчик: с. 454 – 457. – Бібліогр.: С. 458 – 459 (42 назви). – ISBN 966 – 7890 – 33– 3.
126. **Український правопис** / АН України, Ін-т мовознавства ім. О.О.Потебні; Ін-т української мови. 4-те вид., випр. й доп. – К.: Наукова думка, 1993. – 240с.
127. **Український правопис.** – Вид. 3-тє.- К., 1990; – Вид. 4-те. – К., 1993.
128. **Українсько-англійський словник: Фізика, Математика, Астрономія, Хемія, Екологія.** – Ч. II: українсько-англійська / Ольга Кочерга, Євген Мейнарович. – Вінниця: Нова книга, 2010. – XXXIV + 1566 с. – ISBN 978-966-382-244-0. – ISBN 978-966-382-242-6 (Серія).
129. **Українсько-французький словник: близько 50 000 слів** [Text]: словник / уклад. О.О. Андрієвська. – Paris: P.I.U.F., 1994. – 836 р. – 80.00 р.
130. **Фармацевтична хімія:** Навчальний посібник [перероб. і допов.] / За заг. ред. П.О. Безуглого / 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.
131. **Фізико-хімія полімерів: Підручник** / Л.Д. Масленнікова, С.В. Іванов, Ф.Г. Фабуляк, З.В. Грушак. – Київ: НАУ-друк, 2009. – 312 с. – ISBN 978-966-598-568-6. – (Серія «Сучасний університетський підручник»).
132. **Французько-англійський словник для хіміків:** Паттерсон, М. Остін (Austin McDowell), 1876-1956, Нью-Йорк, John Wiley & сини, inc, французький, англійський.
133. **Французько-англійський словник для хіміків.** Остін Макдауелл Patterson. Передрук John Wiley & сини, inc., 1921. Мічіганській університет. – 2006. – 384 с.
134. **Французько-український словник:** Близько 50000 слів / Уклад. О. О. Андрієвська, Л. А. Яворська. – Київ: Рад. школа, 1963. – 836 с.

135. **Французько-український словник:** Близько 22000 слів / Уклад. Б. І. Бурбело, Г. Ф. Венгренівська, К. М. Миханич та ін. За ред. Б. І. Бурбело – Київ: Рад. школа, 1982. – 415 с. (друге видання: 1989 р.)
136. **Франко-український/українсько-французький хіміко-фармацевтичний словник** / П.В. Колійник, Т.Г. Сралинюк «Літопис», 2005 – 300 с. ISBN 966-7007-37-5.
137. **Французько-руський словарь.** В.В. Потоцкая і Н.П. Потоцкая. – М.: «Советская энциклопедия». – 1972, 25 000 слов.
138. **Французько-руський металургічний словарь** / [сост.: А.Ф. Мырцымов, Л.Б. Вульфович, И.А.Денисова и др.]. – М.: Русский язык, 1988. – 735 с.
139. **Цисук А.З., Швайко Е.С.** Латинський язык с основами медицинской терминологии. – Минск: Новое знание, 2003. – 303 с. – (Медицинское образование). – ISBN 985-475-025-6.
140. **Чумак В.Л., Іванов С.В.** Фізична хімія: Підручник. – Київ: НАУ-друк, 2007. – 648 с.: іл. – Бібліогр.: с. 636 (20 назв). – ISBN 978-966-598-403-0.
141. **Чуракова Л.П.** Латинсько-український та українсько-латинський словник. – Понад 25.000 слів та слесополучень. – К.: Чумацький шлях, 2009. – 616 с. – ISBN 966-8272-15-3.
142. **Шевченко А.Ф.** Основи медичної і біологічної фізики: Підручник. – Київ: Медицина, 2008. – 656 с. + 2 с. кол. вкл. – ISBN 978-966-10-0022-2.
143. **Яковенко Н.М., Миронова В.М.** Латинська мова: Підручник. – К.: Знання, 2005. – 541 с. – (Вища освіта XXI століття). – ISBN 966-8148-73-8.
144. **Яременко Василь, Сліпущко Оксана.** Новий словник української мови у 3-х том. 200.000 слів. Видання друге, виправлене. – К.: Аконт, 2007. – Т.1. – 926 с. – Т.2. – 926 с. – Т.3. – 862 с.: Бібліогр.: с. 7-8. – ISBN 966-8001-10-9; ISBN 966-8001-11-7 (1 том); ISBN 966-8001-12-5 (2 том); ISBN 966-8001-13-3 (3 том).
145. **Яременко В.В., Сліпущко О.М.** Новий тлумачний словник української мови. У 3-х томах. 200 000 слів. – 2006. – К.: Аконт. – Т.1. – 926 с.; Т.2. – 926 с.; Т.3. – 862 с.
146. **Akhmetov N.S.** General and Inorganic Chemistry. – Moscow: Mir Publishers, 1983. – 670 p.
147. **Avrachova L., Palamarenko I., Jachno T.** and ets. English for Pharmacists: a textbook for students of institutions of higher pharmaceutical education / Edited by Associate Professor L. Avrachova. – Kyiv: Medicine, 2009. – 368 p. – ISBN 978-966-10-0061-1.
148. **Clayden J.** Organic chemistry / Jonathan Clayden, Nick Greeves, Stuart Warren, Peter Wothers. – Oxford University Press, 2008. – 1515 p.: Index (p.p. 1491-1512); Abbreviations (p. 1513); Periodic tables (p.p. 1514-1515) Cover illustration. – ISBN 978-0-19-850346-0.
149. **Comprehensive Ukrainian-English Dictionary** / by Ye.F. Popov, M.I. Balla. – 2nd Rev. Edit. – Over 150.000 words and expressions. – Kyiv: Chumatskiy shliakh, 2003. – 636 p.
150. **Dickson T.R.** Introduction to Chemistry. – 7th edition / Thomas R. Dickson. – New York: John Wiley and Sons, Inc., 1995. – Appendix: 1. Some useful conversion factors (Ap 1.1-Ap 1.3); 2. Using a hand calculator in chemistry (Ap 2.1-Ap 2.4); 3. Using the VSEPR Theory (Ap 3.1-Ap 3.4); 4. Balancing redox equations (Ap 4.1-Ap 4.11); 5. Organic patterns (Ap 5.1-Ap 5.3); 6. Materials for activities and chemistry an action exercises (Ap 6.1-Ap 6.8); 7. Glossary (Gl. 1-Gl. 15); Answers to selected questions (An 1-An 18); Index (in 1-in 8). – ISBN 0-741-04390-7.
151. **English-Russian Technical Dictionary.** – 80.000 terms / Edited by A.E. Chernukhin. – 2nd ed. – Moscow: Soviet Encyclopedia, 1971. – 672 p. – Table: p. 647-671.
152. **English- Ukrainian Dictionary:** Physics, Mathematics, Astronomy, Chemistry, Ecology. – Part I: English-Ukrainian / Olha Kocherga, Eugen Meinarovich. - Vinnytsia: Nova Knyha. 2010. – XXXIV + 1390 p.(Part I). – Part II: Ukrainian-English Dictionary. – XXXIV + 1566 p.(Part II). – ISBN 978-966-382-243-3; (Part I). – ISBN 978-966-382-244-0 (Part II). – ISBN 978-966-382-242-6 (Ser.).
153. **Housecroft C.E.** Chemistry: An Introduction to Organic, Inorganic and Physical Chemistry. – 3rd edition / Catherine E. Housecroft, Edwin C. Constable. – Edinburg Gate (England): Pearson Education Limited, 2006. – 1285 p. (17. Thermodynamics: p. 530-574): tabl., Fig – About the authors (+ photo). – Elements Table, Periodic table. – The Nobel Foundation: p.p. 75; 82; 83; 84; 107; 178; 184; 195; 404; 413; 451; 455; 557; 585; 601; 628; 738; 813; 916; 1165. – Appendix: p.p. 1184-1220. – ISBN 0.131.27567.4.
154. **Hunt Andrew.** The complete A-Z chemistry handbook. – 2nd ed. – Great Britain: Hodder and Stoughton Educational, 2010. – 396 p. – ISBN 0-340-77218-2.
155. **Kovalsky Ivan.** Chemical Dictionary English-German-French-Ukrainian in two volumes. – Vol. 1. – Lviv: NTSh, 1999. – 669 p. – ISBN 966-7155-45-5.
156. **Martin Alan, Harbison Samuel A.** An Introduction to Radiation Protection. – 3rd ed. – Published by Chapman & Hall, 2-6 Boundary Row, London, 1986. – 247 p. – ISBN 0-412-27810-3.
157. **Ord Dennis.** Exploring chemistry. – Printed and bound in Canada by John Deyell Company, 1986. – 356 p. – ISBN 0-07-548621-0.

158. **The penguin dictionary of chemistry.** – 2nd ed. / Edited by D.W.A. Sharp. – Printed in England by Clays Ltd, 1990. – 434 p. – ISBN 0-14-051232-2.
159. **Sirenko H.A., Yemets A.V., Kozuby V.I., Havryshkiv O.V.** English-Ukrainian Dictionary of chemistry, physics and mechanics of aintifriction polumers. – About 13.000 terms. – Ivano-Frankivsk: Plai, 2004. – 250 p. – ISBN 966-640-158-8.
160. **Slabaugh W.H., Parsous T.D.** General Chemistry. – USA, 1966. – 284 p.
161. **Webster's new world dictionary** of the American language. – Cleveland, New-York, 1957.–329 p.
162. **Analyse chimique. Méthodes et techniques instrumentales modernes.**– 6^e edition./ Cours et exercices corrigés./Francis Rouessac, Annick Rouessac. Dunod, Paris, 2004. – 556 p. – ISBN 2 10 048425 7.
163. **Biologie/ Géologie.** Sciences et techniques biologiques et géographiques, Paris , Editions Nathan, 1987
164. **Capes de Sciences physiques.** Tome 2 – chime courset et exercices – 3^e édition / Stephane Bach, Francois Buet, Gisele Volet, Editions Belin, 2004. 800 p. – ISSN 1158-3762
165. **Chimie.** Terminales C/E. Paris, Belin, 1989
166. **Chimie générale:** Steven S. Zumdahl. 3^e edition., Paris. – 2012. – 456 p.
167. **Delatour Y. / e.a./Grammaire.** 350 exercices.Niveau moyen./ Cours de civilisation française de la Sorbonne.
168. **De la solution à l'oxyde:** Condensation des cations en solution aqueuse - Chimie de surfaces des oxydes. Jean-Pierre Jolivet. Paris. – 2012. – 352 p.
169. **Dictionnaire alphabétique** et analogique de la langue française par Paul Robert. – Tome 1: 1960. – 1077p., Tome 2: 1960. –1947p., Tome 3: 1960. – 760p. – Tome 4: 1960. – 920p.
170. **Dictionnaire** de la langue française [en 6 volumes]. – Paris, 1863-1896
171. **Éléments de chimie physique.** P. W. Atkins. Traduction de la 2^e édition anglaise par Monique Mottet Révision scientifique par Paul Depovere: de boeck université/ Oxford: P.W.A. – 1996, 500 p.
172. **Galisson R.** D 'hier à aujourd'hui, la didactique générale des langues étrangères. – Paris: Cle international, 1980.
173. **Girardet J., Cridlic J.-M. Panorama de la langue française** 1 -2. Méthode de français. CLE international, Paris 1996
174. **Jean Cazeneuve.** Le grand livre de la France. Larousse, Paris 1988.
175. **Laffont-Bambiani.** Dictionnaire encyclopédique de la littérature française. – Paris, 1997.
176. **Physique.** Terminales C/E. Paris, Belin, 1989.
177. **Sciences naturelles.** Géologie/ biologie humaine. Paris, Classiques Hachettes, 1979.

Укладачі:

Мартинюк Марія Іванівна – магістрант катедри неорганічної та фізичної хемії.

Кузишин Ольга Василівна – викладач катедри неорганічної та фізичної хемії.

Рецензент

Шийчук О.В. – доктор хімічних наук, професор катедри неорганічної та фізичної хемії Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника.

O.V. Kuzyshyn, H.O. Sirenko

Curriculum of Course of «Professional English (Foreign Language)»

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

Кузишин О.В., Сіренко Г.О. Навчальна програма вивчення курсу «Фахова іноземна мова для хеміків» (Англійська мова). – 2-ге вид., доп. – Івано-Франківськ: Прикарп. нац. ун-т ім. В.Стефаника, 2012. – 11 с.

Репрезентовано навчальну програму вивчення курсу «Фахова іноземна мова для хеміків» (Англійська мова). Теоретична частина програми містить розділи: «Some basic concepts», «Thermochemistry», «Atoms and atomic structure», «Homonuclear covalent bonds», «Heteronuclear diatomic molecules», «Polyatomic molecules: shapes», «Polyatomic molecules: bonding», «Ions», «Elements», «Mass spectrometry», «Introduction to spectroscopy», «Vibrational and rotational spectroscopies», «Electronic spectroscopy», «NMR spectroscopy», «Reaction kinetics», «Equilibria», «Thermodynamics», «Electrochemistry», «The conductivity of ions in solution», «Periodicity», «Hydrogen and the s-block elements», «p-Block and high oxidation state d-block elements», «Coordination complexes of the d-block metals», «Carbon compounds: an introduction», «Acyclic and cyclic alkanes», «Alkenes and alkynes», «Polar organic molecules: an introduction», «Halogenoalkanes», «Ethers», «Alcohols», «Amines», «Aromatic compounds», «Carbonyl compounds», «Aromatic heterocyclic compounds», «Molecules in nature», «Chemistry of polymer molecules», «Medical chemistry», «Pharmaceutical chemistry». Затверджено на засіданні кафедри неорганічної та фізичної хемії 28 серпня 2012 року (протокол № 1).

Навчальна програма курсу призначена для підготовки спеціалістів зі спеціальности «Хемія» в університетах класичного типу. Літ. джерел 139.

Ключові слова: thermochemistry, atoms and atomic structure, basic concepts, ions, elements, spectroscopy, thermodynamics, electrochemistry, periodicity, carbon compounds, coordination complexes.

Програма постуила до редакції 28.08.2012; прийнята до друку 09.11.2012.

1. Some basic concepts

What is chemistry and why is it important? What is the IUPAC? SI units. The proton, electron and neutron. The elements. States of matter. Atoms and isotopes. The mole and the Avogadro constant. Gas laws and ideal gases. The periodic table. Metals, Nonmetals and Metalloids. The Evolution of The Atom. Quantum Jumps. The Quantum Mechanical Model. Radicals and ions. Molecules and compounds: bond formation. Molecules and compounds: relative molecular mass and moles. Concentrations of solutions. Reaction stoichiometry. Oxidation and reduction, and oxidation states. Empirical, molecular and structural formulae. Basic nomenclature.

2. Thermochemistry

Factors that control reactions. Change in enthalpy of a reaction. Measuring changes in enthalpy: calorimetry. Standard enthalpy of formation. Calculating standard enthalpies of reaction. Enthalpies of combustion. Hess's Law of Constant Heat Summation. Thermodynamic and kinetic stability. Phase changes: enthalpies of fusion and vaporization. An introduction to intermolecular interactions.

3. Atoms and atomic structure

The importance of electrons. The classical approach to atomic structure. The Bohr atom – still a classical picture. Quanta. Wave-particle duality. The uncertainty principle. The Schrodinger wave equation. Probability density. The radial distribution function, $4\pi r^2 R(r)^2$. Quantum numbers. Atomic orbitals. Relating orbital types to the principal quantum number. More about radial distribution functions. Applying the Schrodinger equation to the hydrogen atom. Penetration and shielding. The atomic spectrum of hydrogen and selection rules. Many-electron atoms. The *aufbau* principle. Electronic configurations. The octet rule. Monatomic gases.

4. Homonuclear covalent bonds

Introduction. Measuring internuclear distances. The covalent radius of an atom. An introduction to bond energy: the formation of the diatomic molecule H_2 . Bond energies and enthalpies. The standard enthalpy of atomization of an element. Determining bond enthalpies from standard heats of formation. The nature of the covalent bond in H_2 . Lewis structure of H_2 . The problem of describing electrons in molecules.

Valence bond (VB) theory. Molecular orbital (MO) theory. What do the VB and MO theories tell us about the molecular properties of H_2 ? Homonuclear diatomic molecules of the first row elements – the s -block. Orbital overlap of p atomic orbitals. Bond order. Relationships between bond order, bond length and bond enthalpy. Homonuclear diatomic molecules of the first row p -block elements: F_2 and O_2 . Orbital mixing and σ - π crossover. Homonuclear diatomic molecules of the first row p -block elements: B_2 , C_2 and N_2 . Periodic trends in the homonuclear diatomic molecules of the first row elements. The diatomic species O_2 , $[O_2]^+$, $[O_2]^-$ and $[O_2]^{2-}$. Group trends among homonuclear diatomic molecules.

5. Heteronuclear diatomic molecules

Introduction. Lewis structures for HF, LiF and LiH. The valence bond approach to the bonding in HF, LiF and LiH. The molecular orbital approach to the bonding in a heteronuclear diatomic molecule. The molecular orbital approach to the bonding in LiH, LiF and HF. Bond enthalpies of heteronuclear bonds. Electronegativity – Pauling values (χ^P). The dependence of electronegativity on oxidation state and bond order. An overview of the bonding in HF. Other electronegativity scales. Polar diatomic molecules. Isoelectronic species. The bonding in CO by the Lewis and valence bond approaches. The bonding in carbon monoxide by MO theory. $[CN]^-$ and $[NO]^+$: two ions isoelectronic with CO, $[NO]^+$, NO and $[NO]^-$.

6. Polyatomic molecules: shapes

Introduction. The geometries of triatomic molecules. Molecules larger than triatomics described as having linear or bent geometries. Geometries of molecules within the p -block: the first row. Heavier p -block elements. Mid-chapter problems. The valence-shell electron-pair repulsion (VSEPR) model. The VSEPR model: some ambiguities. The Kepert model. Application of the Kepert model. An exception to the Kepert model: the square planar geometry. Stereoisomerism. Two structures that are close in energy: the trigonal bipyramid and square-based pyramid. Shape and molecular dipole moments. Carbon: an element with only three common geometries.

7. Polyatomic molecules: bonding

Introduction. Molecular shape and the octet rule: the first row elements. Molecular shape and the octet rule: the heavier p -block elements. Valence bond theory and hybridization. Hybridization and molecular shape in the p -block. Hybridization: the σ -bonding framework. Hybridization: the role of unhybridized atomic orbitals. Molecular orbital theory and polyatomic molecules. How do the VB and MO pictures of the bonding in methane compare?

8. Ions

Introduction. Electron density maps. Ionization energy. Trends in ionization energies. Electron affinity. Electrostatic interactions between ions. Ionic lattices. The sodium chloride (rock salt) structure type. Determining the stoichiometry of a compound from the solid state structure: NaCl. The caesium

chloride structure type. The fluorite (calcium fluoride) structure type. The rutile (titanium(IV) oxide) structure type. The structures of the polymorphs of zinc(II) sulfide. Sizes of ions. Lattice energy – a purely ionic model. Lattice energy – experimental data. A comparison of lattice energies determined by the Born-Landé equation and the Born-Haber cycle. Polarization of ions. Determining the Avogadro constant from an ionic lattice.

9. Elements

Introduction. Close-packing of spheres. Simple cubic and body-centred cubic packing of spheres. A summary of the similarities and differences between close-packed and non-close-packed arrangements. Crystalline and amorphous solids. Solid state structures of the group 18 elements. Elemental solids containing diatomic molecules. Elemental molecular solids in groups 15 and 16. A molecular allotrope of carbon: C_{60} . Solids with infinite covalent structures. The structures of metallic elements at 298 K. Metallic radius. Metallic bonding.

10. Mass spectrometry

Introduction. Recording a mass spectrum. Isotope distributions. Fragmentation patterns. Case studies.

11. Introduction to spectroscopy

What is spectroscopy? The relationship between the electromagnetic spectrum and spectroscopic techniques. Timescales. The Beer-Lambert Law. Colorimetry.

12. Vibrational and rotational spectroscopies

Introduction. The vibration of a diatomic molecule. Infrared spectra of diatomic molecules. Infrared spectroscopy of triatomic molecules. Vibrational degrees of freedom. The use of IR spectroscopy as an analytical tool. Deuteration: the effects on IR spectroscopic absorptions. Rotating molecules and moments of inertia. Rotational spectroscopy of linear rigid rotor molecules.

13. Electronic spectroscopy

Introduction. Absorption of ultraviolet and visible light. Electronic transitions in the vacuum-UV. Choosing a solvent for UV-VIS spectroscopy. π -Conjugation. The visible region of the spectrum.

14. NMR spectroscopy

Introduction. Nuclear spin states. Recording an NMR spectrum. Nuclei: resonance frequencies, isotope abundances and chemical shift δ values. Choosing a solvent for NMR spectroscopy. Molecules with one environment. Molecules with more than one environment. 1H NMR spectra: chemical environments. Nuclear spin-spin coupling between nuclei with $I = \frac{1}{2}$.

15. Reaction kinetics

Introduction. Rate equations: the dependence of rate on concentration. Does a reaction show a zero, first or second order dependence on A? Rate equations for reactions with more than one reactant. Integrated rate equations. Radioactive decay. The dependence of rate on temperature: the Arrhenius equation. Catalysis and autocatalysis. Reversible

reactions. Elementary reactions and molecularity. Microscopic reaction mechanisms: unimolecular and bimolecular elementary steps. Combining elementary steps into a reaction mechanism. Proposing a mechanism consistent with experimental rate data. Radical chain reactions. Michaelis-Menten kinetics.

16. Equilibria

Introduction. Le Chatelier's principle. Equilibrium constants. Acid-base equilibria. Acids and bases in aqueous solution: pH. Acids and bases in aqueous solution: speciation. Buffer solutions. Acid-base titrations. Acid-base indicators.

17. Thermodynamics

Introduction. Internal energy, U . The bomb calorimeter. Heat capacities. The variation of ΔH with temperature: Kirchhoff's equation. Equilibrium constants and changes in Gibbs energy. The temperature dependence of ΔG° and K_p : some experimental data. The relationship between ΔG° and K : the reaction isotherm. Gibbs energy, enthalpy and entropy. Entropy: the Second and Third Laws of Thermodynamics. Enthalpy changes and solubility. Solubility product constant, K_{sp} .

18. Electrochemistry

Introduction. The Daniell cell and some definitions. The standard hydrogen electrode and standard reduction potentials. The effect of solution concentration on E° : the Nernst equation. Reference electrodes. Electrolytic cells. Faraday's Laws of Electrolysis. Selected applications of electrochemical cells.

19. The conductivity of ions in solution

Some definitions and units. Molar conductivities of strong and weak electrolytes. Conductivity changes during reactions.

20. Periodicity

Introduction. Ground state electronic configurations. Melting and boiling points, and enthalpies of atomization. First ionization energies and electron affinities. Metallic, covalent and ionic radii. Periodicity in groups 1 and 18.

21. Hydrogen and the s-block elements

Introduction. The element hydrogen. What does *hydride* imply? Binary hydrides of the *s*- and *d*-block metals. Binary hydrides of group 13 elements. Binary hydrides of group 14 elements. Binary hydrides of group 15 elements. Hydrogen bonding. Hydrides of group 16 elements. Binary compounds containing hydrogen and group 17 elements: hydrogen halides. Group 1: the alkali metals. The group 2 metals. Diagonal relationships in the periodic table: lithium and magnesium.

22. *p*-Block and high oxidation state d-block elements

Introduction. Oxidation states. Group 13: boron. Group 13: aluminium. Group 13: gallium, indium and thallium. Group 14: carbon and silicon. Group 14: germanium, tin and lead. Group 15: nitrogen and phosphorus. Group 15: arsenic, antimony and bismuth. Group 16: oxygen and sulfur. Group 16: selenium and tellurium. Group 17: the halogens.

Group 18: the noble gases. Some compounds of high oxidation state *d*-block element.

23. Coordination complexes of the d-block metals

Introduction: some terminology. Electronic configurations of the *d*-block metals and their ions. Ligands. The electroneutrality principle. Isomerism. The formation of first row *d*-block metal coordination complexes. Ligand exchange and complex stability constants. Hard and soft metals and donor atoms. The thermodynamic stability of hexaaqua metal ions. Colours. Crystal field theory. Electronic spectra. Magnetism: the spin-only formula. Metal carbonyl compounds

24. Carbon compounds: an introduction

Introduction. Drawing structural formulae. Types of carbon compounds. Hydrocarbon frameworks and nomenclature. Primary, secondary, tertiary and quaternary carbon atoms. Isomerism. Constitutional isomerism. Stereoisomerism and diastereoisomers. Conformation. Some general features of a reaction mechanism.

25. Acyclic and cyclic alkanes

Cycloalkanes: structures and nomenclature. Cycloalkanes: ring conformation and ring strain. Physical properties of alkanes. Industrial interconversions of hydrocarbons. Synthesis of cycloalkanes. Reactions of straight chain alkanes. The chlorination of CH_4 : a radical chain reaction. Competitive processes: the chlorination of propane and 2-methylpropane. Reactions of cycloalkanes.

26. Alkenes and alkynes

Structure, bonding and spectroscopy. Cycloalkenes: structures and nomenclature. Syntheses of acyclic and cyclic alkenes. Reactions of alkenes 1: an introduction. The mechanism of electrophilic addition. Reactions of alkenes 2: additions and $\text{C}=\text{C}$ oxidation and cleavage. Radical substitution and addition in alkenes. Polymerization of alkenes. Double bond migration and isomerization in alkenes. Hydroboration of alkenes. Synthesis of alkynes. Reactions of alkynes. Protection of a terminal alkyne: the Me_3Si protecting group.

27. Polar organic molecules: an introduction

Chapter aims. Electronegativities and polar bonds. Molecular dipole moments. Inductive and field effects.

28. Halogenoalkanes

Structure and nomenclature. Synthesis of halogenoalkanes. Physical properties. 28.4 Reactions of halogenoalkanes: formation of Grignard and organolithium reagents. Reactions of halogenoalkanes: nucleophilic substitution versus elimination. Nucleophilic substitution. Elimination reactions. Nucleophilic substitution in competition with elimination reactions. Selected reactions of halogenoalkanes.

29. Ethers

Introduction. Structure and nomenclature. Synthesis. Physical properties. Identification of ethers by IR spectroscopy. Reactivity of ethers

30. Alcohols

Structure and nomenclature. Industrial manufacture and synthesis. Physical properties. Spectroscopic characteristics of alcohols. Reactivity of alcohols. Protection of OH groups.

31. Amines

Structure and nomenclature. Inversion at nitrogen in amines. Synthesis. Physical properties of amines. Spectroscopic characterization of amines. Reactivity.

32. Aromatic compounds

An introduction to aromatic hydrocarbons. The structure of benzene and its delocalized bonding. Aromaticity and the Hückel ($4n + 2$) rule. Spectroscopy. Nomenclature. Industrial production of benzene. Physical properties of benzene. Reactivity of benzene. The mechanism of electrophilic substitution. Orientation effects, and ring activation and deactivation. Mid-chapter problems. Toluene. Phenol. Nitrobenzene and aniline. Nucleophilic substitution in aromatic rings.

33. Carbonyl compounds

The family of carbonyl compounds. Naming carbonyl compounds. The polar C=O bond. Structure and bonding. IR and NMR spectroscopy. Keto-enol tautomerism. Aldehydes and ketones: synthesis. Carboxylic acids: synthesis. Esters: synthesis and hydrolysis. Amides: synthesis. Acyl chlorides: synthesis. Carbonyl compounds as acids. Enolate ions in synthesis: electrophilic substitution reactions. Nucleophilic attack at the C=O carbon atom. Nucleophilic attack at C=O: the aldol reaction. Nucleophilic attack at C=O: Claisen condensation.

34. Aromatic heterocyclic compounds

Why study heterocyclic compounds? Isoelectronic replacements for CH and CH₂ units. Nomenclature. Structures of and bonding in aromatic heterocycles. Physical properties and uses. Pyrrole, furan and thiophene: syntheses. Pyrrole, furan and thiophene: reactivity. Pyridine and pyrylium ion: syntheses. Pyridine: reactivity. Pyrylium ion: reactivity. Nitrogen-containing heterocycles with more than one heteroatom.

35. Molecules in nature

The molecules of life. Monosaccharides. Disaccharides and polysaccharides. Amino acids. Peptides. Proteins. Nucleobases, nucleotides and nucleic acids.

Nuclear chemistry. States of Matter. Physical and Chemical Properties. Mixtures and Solutions. Pure Substances or Chemicals. Elements and Compounds. Elements (Name, Symbol, Percent by Mass). Chemical Evidence for Atoms. Atomic Theory. A simple chemical reaction. Electricity and the Atom. Subatomic Particles. The Nuclear Atom. Atomic Structure. Isotopes. Atomic Masses. Atomic Weights. Some Common Elements.

36. Chemistry of polymer molecules

Polymers: Introduction. Natural, synthetic polymers, biopolymers. Hydrocarbon and polymer molecules. Polymerization. Homopolymer. Copolymer. Bifunctional, trifunctional mer units. Molecular weight. Number average molecular weight. Weight-

average molecular weight. Degree of polymerization. Properties of polymers depend on molecular weight. Molecular shape (conformation). Molecular structure: linear, branched, cross-linked, network polymers. Isomerism. Isomeric state. Stereoisomerism: isotactic, syndiotactic, atactic configuration. Geometrical isomerism: cis and trans structure. Size-Shape-Structure classification. Thermoplastic and thermosetting polymers. Copolymers. Random, alternating, block, graft copolymers. Polymer Crystallinity. Polymer Crystals. Polymer crystals and degree of crystallinity. Defects and diffusion in polymers.

37. Medical chemistry

Chemical bonding and completing. Chemical bond and its experimental characteristics. Covalent bond. Ionic bond. Metallic bond. Hydrogen bond. Complexing. Theoretical principles of bioenergetics. Subject of thermodynamics. Thermodynamic systems. Thermodynamic functions. First law of thermodynamics. Heat of chemical reactions. Thermochemical equations. Thermochemistry laws. Application of thermochemical calculations for describing the energy of biochemical processes. Second law of thermodynamics. Gibbs equation. Physical and chemical fundamentals of biochemical reaction kinetics. Dependence of reaction rate on reactant concentration. Mass action law. Molecularity and order of reaction. Simple and complex reactions. Effect of temperature on reaction rate. Catalysis. Chemical equilibrium. Equilibrium constant. Solutions and their role in biochemical processes. Modern ideas about solutions. Solution concentration. Solubility of gases in liquids. Solubility of liquids and solid substances in liquids. Colligative properties of diluted solutions. Solutions of electrolytes. Dissociation of water. Acid-base theories. Buffer solutions. Formation and dissolution of precipitates. Electrode processes and their significance for physiology and medicine. Electrode potentials. Classification of electrodes. Diffusion and membrane potentials. Potentials in biological systems. Oxidation-reduction reactions. Physical chemistry of surface phenomena and their role. Physical chemistry of surface phenomena and their role in the processes taking place in the human body. Surface tension of liquids. Surface activity. Adsorption at the liquid-gas and liquid-liquid interfaces. Orientation of molecules of surface-active substances in the surface layer. Langmuir isotherm equation. Structure of biological membranes. Solute adsorption at solid interface. Laws of solute adsorption at solid interface. Adsorption therapy fundamentals. Adsorption of electrolytes. Selective adsorption. Ion exchange adsorption. Chromatographic methods of analysis. Principles of chromatographic methods classification. Application of chromatography in biology and medicine. Physical chemistry of disperse systems. Classification of disperse systems. Methods of colloid system preparation. Methods of dispersion. Methods of condensation. Methods of colloid system purification. Molecular-kinetic properties of disperse systems. Optical

properties of colloid systems. Double electrical layer. Structure of colloid particles. Electrokinetic phenomena. Electrokinetic phenomena. Stability and coagulation of disperse systems. Stability factors of disperse systems. Theory of coagulation and stability of disperse systems. Kinetics of coagulation. Special cases of coagulation. Peptization as inverse process of coagulation. Coagulation in biological systems. Aerosols. Powders. Suspensions. Pastes. Foams. Emulsions. Colloid surface-active substances. Physical chemistry of biopolymers and their solutions. Biological macromolecules. Biopolymer structure. Isoelectric state of proteins. HMC solutions and their properties. Thermodynamic stability of HMC solu-

tions. Methods of protein precipitation. Osmosis. Osmotic pressure in HMC solutions. Viscosity of HMC solutions. Jellies: formation and properties. Chemistry of biogenic elements. General information about biogenic elements. s-Elements: biological role, application in medicine. p-Elements: biological role, application in medicine. General characteristic of d-elements.

38. Pharmaceutical chemistry

Pharmacology. Administration of Drugs. Chemist's shop. Cardiovascular Drugs. Gastrointestinal Drugs. Drugs against Infectious Diseases. Drugs that Fight Infection. Drugs that Prevent Infectious Diseases. How AIDS Affects the Body.

Рекомендована література

1. **Бех П.О.** Англійська мова: Навч посібник. – К.: Либідь, 2001. – 320 с.
2. **Бонк Н.А., Котий Г.А., Лукьянова Н.А.** Учебник английского языка. – 1995. – Ч. 1. – 405 с. – Ч.2, 416 с.
3. **Іванов С.В., Сокольський Г.В., Бережний Є.О.** Хімія: Підручник. – Вид. 2-ге, доопрацьоване. – К.: Вид-во Національного авіаційного університету «НАУ-друк», 2009. – 348 с. (Англ. мовою). – ISBN 978-966-598-484-9.
4. **Кан Р., Дермер О.** Введение в химическую номенклатуру – М.: Химия, 1983. – 224 с.
5. **Ковалева Е.Н., Рахманова Н.Н., Трахтенберг Н.А.** Пособие педагогического развития навыков чтения научной литературы на английском языке. – К.: Наукова думка, 1982. – 215 с.
6. **Медична хімія: підручник** / В.О.Калібабчук, В.І.Галинська, Л.І.Грищенко та ін. – К.: ВСВ «Медицина», 2010. – 224 с. – ISBN 978-617-505-079-8.
7. **Ступин Л.П., Ланицкий А.Н.** Английский язык на конференциях. – Л.: Изд-во ЛГУ, 1984. – 142 с.
8. **Akhmetov N.S.** General and Inorganic Chemistry. – Moscow: Mir Publishers, 1983. – 670 p.
9. **Dickson T.R.** Introduction to Chemistry. – 7th edition / Thomas R. Dickson. – New York: John Wiley and Sons, Inc., 1995. – Appendix: 1. Some useful conversion factors (Ap 1.1-Ap 1.3); 2. Using a hand calculator in chemistry (Ap 2.1-Ap 2.4); 3. Using the VSEPR Theory (Ap 3.1-Ap 3.4); 4. Balancing redox equations (Ap 4.1-Ap 4.11); 5. Organic patterns (Ap 5.1-Ap 5.3); 6. Materials for activities and chemistry an action exercises (Ap 6.1-Ap 6.8); 7. Glossary (Gl. 1-Gl. 15); Answers to selected questions (An 1-An 18); Index (in 1-in 8). – ISBN 0-741-04390-7.
10. **Housecroft C.E.** Chemistry: An Introduction to Organic, Inorganic and Physical Chemistry. – 3rd edition / Catherine E. Housecroft, Edwin C. Constable. – Edinburg Gate (England): Pearson Education Limited, 2006. – 1285 p. (17. Thermodynamics: p. 530-574): tabl., Fig – About the authors (+ photo). – Elements Table, Periodic table. – The Nobel Foundation: p.p. 75; 82; 83; 84; 107; 178; 184; 195; 404; 413; 451; 455; 557; 585; 601; 628; 738; 813; 916; 1165. – Appendix: p.p. 1184-1220. – ISBN 0.131.27567.4.
11. **Kovalsky Ivan.** Chemical Dictionary English-German-French-Ukrainian in two volumes. – Vol. 1. – Lviv: NTSh, 1999. – 669 p. – ISBN 966-7155-45-5.
12. **Slabaugh W.H., Parsous T.D.** General Chemistry. – USA, 1966. – 284 p.
13. **The Penguin Dictionary of Chemistry.** – sec. edition. – Published by the Penguin Group.
14. **Webster's new world dictionary of the American language.** – Cleveland, New-York, 1957.–329 p.

Використані джерела інформації

1. **Аналітична хімія: Підручник** / Н.К. Федущак, Ю.І. Бідниченко, С.Ю. Крамаренко та ін. – Вінниця: Нова книга, 2012. – 640 с.: іл. – Перелік завдань для підсумк. Контролю: с. 611-619. – Довідк. табл.: с. 620-630 (6 табл.). – Бібліогр.: с. 631-633 (28 назв) – Предмет. показчик: с. 634-636. – ISBN 978-966-382-372-0.
2. **Англійська мова для фармацевтів: підручник** / Аврахова Л.Я., Паламаренко І.О., Яхно Т.В. та ін. / За ред. Л.Я. Аврахової. – Київ: Медицина, 2009. – 368 с. – Додатки: с. 215-364. – ISBN 978-966-10-0061-1.
3. **Англо-русский словарь по химии и переработке нефти.** – Изд. 2-е, перераб., доп. – Около 60.000 терминов. – Москва: Русский язык, 1975. – 768 с. – Прилож.: с. 602-759. – Библиогр.: с. 760-767 (371 назв.).

4. **Англо-русский химико-технологический** словарь. 30.000 терминов. – М.: Сов. энциклопедия, 1966. – 736с.
5. **Англо-український словник** / Гороть Є.І., Коцюк Л.М., Малімон Л.К., Павлюк А.Б. / Під заг. керівництвом Є.І. Гороть. – Вінниця: Нова Книга, 2006. – 1700 с. – ISBN 966-382-012-8.
6. **Англо-український-російський** словник усталених виразів. – Київ-Тернопіль: Укр. енциклопедія; Ной, 1992. – 493 с. – ISBN 5-88500-047-6.
7. **Англо-український словник:** У 2 т. – Близько 120 000 слів / Склад М.І. Балла. – К.: Освіта, 1996. – Т. 1. – 752 с. – ISBN 5-330-03081-1; Т. 2. – 712 с. – ISBN 5-330-03081-1.
8. **Ахметов Н.С.** Общая и неорганическая химия. Учебн. для вузов. – 4-е изд., испр. – Москва: Высш. шк., Изд. центр "Академия", 2001. – 743 с.
9. **Беженар В.П.** Процеси і апарати хімічної технології: Навчально-методичний посібник / В.П. Беженар, О.Л. Пастернак. – Івано-Франківськ – Калуш: Прикарп. нац. ун-т ім. В. Стефаника. – 2008. – 202 с.: іл., табл. – Бібліогр.: с. 189-191 (31 назва). – Предмет. покажчик: с. 192-201.
10. **Бех П.О.** Англійська мова: Навч. посібник. – К.: Либідь, 2001. – 320 с.
11. **Білий О.В., Біла Л.М.** Фізична і колоїдна хемія. – Київ: Вища шк., 1981. – 128 с.
12. **Бобрівник Л.Д., Руденко В.М., Лезенко Г.О.** Органічна хімія: Підручник. – Київ-Ірпінь: Перун, 2005. – 544 с. – ISBN 966-569-132-5.
13. **Большая Медицинская Энциклопедия.** – М.: Сов. энциклопедия, 1974 – 1989. – Т.1-30.
14. **Большая Советская Энциклопедия.** – М.: Сов. энциклопедия, 1970-1978. – Т.1-50.
15. **Большой англо-русский** политехнический словарь. В 2-х том. Прибл. 200.000 терминов / С.М. Баринов, А.Б. Борковский, В.А. Владимиров и др. – М.: Рус. яз., 1991. – Т.1. – 701 с.; Т.2. – 20 с.
16. **Бонк Н.А., Котий Г.А. Лукьянова Н.А.** Учебник английского языка. – 1995. – Ч. 1. – 405 с. – Ч.2, 416 с.
17. **Бурячок А.А.** Орфографічний словник. – К.: Наукова думка, 1995. – 400с.
18. **Воловенко Ю.М.** Ядерний магнітний резонанс: Підручник для студ. вищ. навч. закл.; Затвер. Мін. освіти і науки України (протокол рішення колегії №14/18-Г-1287 від 01.12.2006 р.). – К.; Ірпінь: Перун, 2007. – 476 с.: іл., табл. – Предмет. покажчик: с. 463-469. – Порт. і біогр. дані авт. на обкл. – ISBN 978-966-569-246-1.
19. **Галин М.** Російсько-український медичний словник. – К., 1928.
20. **Гетьманчук Ю.П., Братичак М.М.** Хімія високомолекулярних сполук: Підручник. – Львів: Вид-во нац. ун-ту «Львівська політехніка», 2008. – 400 с. – 2.4. Швидкість радикальної полімеризації: с. 127-133; 2.5. Молекулярно-масовий розподіл під час радикальної полімеризації: с. 133-134; 2.7. Термодинаміка полімеризації: с. 138-145. – Бібліогр.: с. 456 (15 назв). – ISBN 978-966-553-807-3.
21. **Головашук С.І.** Словник-довідник з правопису та слововживання / За ред. В.М. Русанівського. – К.: Наукова думка, 1989. – 832 с.
22. **Голоскевич Г.К.** Правописний словник. – К.: Унів. вид-во «Пульсари», 2006. – 464 с.~40000 сл.-13-е вид.
23. **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.
24. **Гонський Я.І., Максимчук Т.П., Калинський М.І.** Біохімія людини: Підручник. – Тернопіль: Укрмедкнига, 2002. – 744 с. – ISBN 966-7364-17-8.
25. **Городкова Ю.И.** Латинский язык (для мед. и фарм. училищ). Изд. 3. – Ростов-на-Дону: Феникс, 2003. – 352 с. – (Серия «Учеб. для сред. профес. образ.»). – ISBN 5-222-04070-4.
26. **Гороть Є.І., Бєлова С.В., Малімон Л.К.** Українсько-англійський словник. – Вінниця: НОВА КНИГА, 2009. – 1040 с. – ISBN 978-966-382-189-4.
27. **Грінченко Б.** Словарь української мови: В 4-х т. – К.: Наукова думка. – Т.1. – 1996. – 496 с.; Т.2. – 1996. – 588 с.; Т.3. – 1996. – 516 с.; Т.4. – 1997. – 616 с.
28. **Губський Ю.І.** Біоорганічна хімія. – 2-ге видання. – Київ-Вінниця: Нова книга, 2007. – 432 с.
29. **Губський Ю.І.** Біологічна хімія: Підручник. – 2-ге вид. – Вінниця: Нова книга, 2009. – 664 с. – ISBN 978-966-382-186-3.
30. **Гуцол М.І., Рудик О.В.** Українсько-латинський тлумачний словник клінічних термінів: Посібник. – Івано-Франківськ: Видавець Кушнір Г.М., 2007. – 428 с. – ISBN 978-966-1521-02-4.
31. **Діденко О.** Російсько-український словник математичної термінології. – Запоріжжя, 1926.
32. **Дорошенко Т.С.** Великий комплексний словник української мови. Словник термінів: арифметика, алгебра, геометрія, біологія, хімія, географія. – Біля 160 000 слів. – Харків: Торсінг плюс, 2009. – 768 с. – ISBN 978-966-404-994-5.
33. **Дубровський В.** Російсько-український технічний словник. – К., 1926.
34. **Дяків О.Ю., Петришин М.Й.** Lingua Latina (посібник з латинської мови для студентів гуманітарних факультетів). – Івано-Франківськ: Гостинець, 2006. – 228 с. – ISBN 966-8207-58-0.

35. **Енциклопедія полимеров.** – В 3-х томах / Глав. ред. В.А. Каргин (Т.1); В.А. Кабанов (Т.2; Т.3). – М.: Сов. энциклопедия. – 1972. – Т.1. – 1224 стб.; 1974. – Т.2. – 1032 стб.; 1977. – Т.3. – 1152 стб.
36. **Етимологічний словник** української мови: У 7 т.-К.: Наукова думка, 1982.-Т.1.-632с.; 1985.-Т.2.-571 с.; 1989.-Т.3.-551с.; 2004.-Т.4.-655с.; 2006. – Т.5. – 704с.
37. **Загальна і біонеорганічна хімія:** Підручник / О.І.Карнаухов, Д.О.Мельничук, К.О.Чеботько, В.А.Копілевич. – Вінниця: Нова книга, 2003. – 244 с.
38. **Загнітко А.П., Данилюк І.Г.** Великий сучасний англо-український українсько-англійський словник. – Донецьк: БаО, 2008. – 1008 с. – ISBN 978-966-338-299-9.
39. **Загоруйко О.Я.** Великий універсальний словник української мови: 20 словників в 1: епітетів, паронімів, омонімів, антонімів, синонімів, російсько-український та українсько-російський, орфографічний, фразеологічний, іншомовних слів, тлумачний, орфоепічний, словотворчий, етимологічний, літературознавчих термінів, мовознавчих термінів, діалектизмів, етнографічний, українських назв спорідненості та свояцтва, винятків, складних випадків перекладу з російської мови. – Харків: Торсінг плюс, 2009. – 768 с. – ISBN 978-966-404-911-2; ISBN 978-966-404-910-5.
40. **Закалюжний М.М., Янков А.В., Чолач В.В.** Латинська мова і основи медичної термінології: Підручник. – Тернопіль: Укрмедкнига, 1999. – 276 с. – Вправи, контрольні запитання: після тем. – Додатки: с. 183-274. – ISBN 966-7364-23-2.
41. **Звонська-Денисюк Л.Л.** Давньогрецька мова: Підручник. – К.: Томіріс, 1997. – 592 с. – 148 лекцій. – Розділи: Фонетика (с. 13-36); Морфологія (с. 37-331); Словотворення (с. 332-352); Синтаксис (с. 353-514); Діалектологія (с. 515-529); Метрика (с. 530-543). – Список умовних скорочень: с. 545-548. – Давньогрецько-український словник: с. 549-589. – ISBN 5-87-498-095-4.
42. **Зубков М.** Сучасний український правопис: комплексний довідник.-Х.: Торсінг, 2002.-208 с.
43. **Іваницький С., Шумлянський Ф.** Російсько-український словник. – К.: Обереги, 2006. – 528 с.
44. **Іванов С.В., Сокольський Г.В., Бережний Є.О.** Хімія: Підручник. – вид. 2-ге, доопрацьоване. – К.: Вид-во нац. авіаційного ун-ту «НАУ-друк», 2009. – 348 с. (англ. мовою). – ISBN 978-966-598-484-9.
45. **Кан Р., Дермер О.** Введение в химическую номенклатуру – М.: Химия, 1983. – 224 с.
46. **Караванський Святослав.** Практичний словник синонімів української мови.-К.: Укр.-канад. спільне підприємство “Кобза”, 1993. – 472 с.
47. **Караванський С.** Російсько-український словник складної лексики. 2-ге видання, доповн. і виправ. – Львів: БаК, 2006.-562 с.
48. **Караванський С.** Російсько-український словник складної лексики. Словники ХХІ століття. – К., 1998. – 710с.
49. **Кипарисов С.С., Либенсон Г.А.** Порошковая металлургия: Учебник. – 2-е изд. – Москва: Металлургия, 1980. – 496 с.
50. **Кисільов В.** Медичний російсько-український словник. – Одеса, 1928.
51. **Ковалева Е.Н., Рахманова Н.Н., Трахтенберг Н.А.** Пособие педагогического развития навыков чтения научной литературы на английском языке. – К.: Наукова думка, 1982. – 215 с.
52. **Ковальський Іван.** Англо-німецько-французько-український хемічний словник. – У 2-х томах. – Львів-Торонто: Наук. товариство ім. Шевченка, 1999. – Т.І. – 669с.; Т.ІІ. – 387 с.
53. **Ковальчук Є.П., Решетняк О.В.** Фізична хімія: Підручник. – Львів: ВЦ Львів. нац. ун-ту ім. І. Франка, 2007. – 800 с. – Додатки: с. 753-759 (7 табл.). – Бібліогр.: с. 760-762 (53 назви). – Азбуко-іменний покажчик: с. 763-765. – Азбуко-предметний покажчик: с. 766-788. – ISBN 978-966-813-540-0.
54. **Козирський В., Шендеровський В.** Словник фізичної лексики: українсько-англійсько-німецько-російський (Ukrainian-English-German-Russian Physical Lexicon). – К.: Рада, 1996. – 30 тис. лексем. – Англ. покажчик: с. 497-633; Нім. покажчик: с. 635-789; Рос. покажчик: с. 791-932. – ISBN 966-7087-00-X.
55. **Коновалюк Дмитро.** Російсько-український технічний словник. – Луцьк: Візор, 1993.-1047 с.
56. **Коновалюк Дмитро.** Літера Г в українському слові. Навчальний посібник. – Луцьк: Луцьк. держ. техніч. ун-т, 2001.-46 с.
57. **Кононський О.І.** Біохімія тварин: Підручник. – 2-ге видання, переробл. і допов. – К.: Вища шк., 2006. – 454 с.
58. **Крамаренко В.П.** Токсикологічна хімія: Підручник / Пер. з рос. – Київ: Вища школа, 1995. – 424 с. – ISBN 5-11-004309-4.
59. **Криль Я.А., Флюнт О.Р., Криль Г.В.** Матеріалознавство: Тлумачний словник: Навчальний посібник. – У 2-х том. / За ред. Я.А. Криля. – Львів: Новий світ-2000, 2011. – Т. 1 (А-М). – 432 с. – Т. 2 (Н-Я). – 449 с. – ISBN 978-966-418-145-4.
60. **Ластухін Ю.О., Воронов С.А.** Органічна хімія: Підручник. – 2-ге вид., перероб., допов. – Львів: Центр Європи, 2001. – 864 с. – ISBN 966-7022-19-6.

61. **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. показч.: с. 470-477. – Бібліогр.: с. 478- (21 назва). – ISBN 966-03-2751-X.
62. **Левітін Є.Я., Бризицька А.М., Клюєва Р.Г.** Загальна та неорганічна хімія: Підручник / Під заг. Ред. Є.Я. Левітіна. – Вінниця: Нова книга, 2003. – 468 с.: іл. (55 рис.). – Табл. 39. – Предметний показчик: с. 460-463. – ISBN 5-7766-0784-1.
63. **Литвинов В.Д.** Латинська мова: Елементарний курс. – 2-ге вид., випр. і доп. – К.: КМ Академія, 2002. – 95 с. – ISBN 966-518-014-2.
64. **Лінкевич Є. та ін.** Російсько-український словник ділової мови. – Харків, 1926.
65. **Лобода В.Б.** Фізичні основи вакуумної техніки: навчальний посібник. – Ч.І. – Суми: Університетська книга, 2011. – 253 с. – Бібліогр.: с. 250-252 (35 назв). – ISBN 978-966-680-566-2.
66. **Луцевич Д.Д.** Довідник з хімії. – Львів: НВФ «Українські технології», 2005. – 420 с.
67. **Математическая энциклопедия** / Глав. ред. И.М. Виноградов. – М.: Сов. энциклопедия. – 1977. – Т.1. – 1152 стб.; 1979. – Т.2. – 1104 стб.
68. **Медична хімія: підручник** / В.О. Калібабчук, В.І. Галинська, Л.І. Грищенко та ін.. – К.: ВСВ «Медицина», 2010. – 224 с. – ISBN 978-617-505-079-8.
69. **Миронович Л.М., Мардашко О.О.** Медична хімія: Навч. посібник. – К.: Каравела, 2008. – 165 с.: іл. (36 рис.). – Табл. 16. – 4. Фізико-хімія поверхневих явищ: с. 104-154. – Бібліогр.: с. 155 (6 назв). – Додатки: с. 156-162. – ISBN 966-8019-69-5.
70. **Михалічко Б.М.** Курс загальної хімії. Теоретичні основи: Навч. посіб. – К.: Знання, 2009. – 548 с.: іл. (255 рис.). – 24 табл. – Бібліогр.: с. 511 (21 назва). – Додатки: с. 512-542 (12 табл.). – Предмет. показчик: с. 543-548. – ISBN 978-966-346-712-2.
71. **Мороз А.С., Луцевич Д.Д., Яворська Л.П.** Медична хімія. – Вінниця: НОВА КНИГА, 2006. – 776 с. – ISBN 966-8609-53-0.
72. **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.
73. **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.
74. **Нечай С.** Російсько-український медичний словник з іншомовними назвами.-15000 слів.-К.: Укр. лікар. тов-во у Києві; Благодійний фонд «Третє тисячоліття», 2000. – 432с.
75. **Нечволод Л.І.** Сучасний словник іншомовних слів. – Харків: Торсінг-плюс, 2007. – 768 с. – ISBN 966-404-273-3; ISBN 978-966-404-277-9.
76. **Нижник В.В., Нижник Т.Ю.** Фізична хімія полімерів: Підручник. – К.: Фітосоціоцентр, 2009. – 424 с.: іл. (рис. 344). – Табл. 15. – Бібліогр.: після гл. (94 назви). – Додаток: 18 світлин. – ISBN 978-966-306-149-2.
77. **Ніжник Г.П.** Фармацевтична хімія: Підручник. – Київ: Медицина, 2010. – 352 с.: Предмет. показчик: с. 342. – Бібліогр.: С. 340-341 (16 назв). – ISBN 978-617-505-031-6.
78. **Новий англо-український медичний словник.** – Близько 75.000 термінів / перекладачі Л.І. Шевченко, О.І. Ніка, Л.В. Шулінова, О.І. Хом'як / За ред. В.Л. Ривкіна, М.С. Бенюмовича; відп. ред. Л.І. Шевченко, В.І. Шматко. – Київ: Арій, 2009. – 784 с. – ISBN 978-966-498-089-7.
79. **Оленич Роман.** Lingua Latina / Роман Оленич, Ігор Оленич, Богдан Чернюх. Вид. 2-ге, виправ. і доп. (Рекомен. Міністерства і науки України (Лист №1/11-2060 від 23.05.2003)). – Львів: Світ, 2008. – 472 с.: іл. – ISBN 978-966-603-273-0.
80. **Опейда Й.О., Швайка О.П.** Тлумачний термінологічний словник з органічної та фізико-органічної хімії (українсько-російсько-англійський). – К.: Наукова думка, 1997. – 532 с.: 2561 терм. – Бібліогр.: с. 527-532 (96 назв). – Алфав. указ. рус. термінів: с. 438-478. – English index: р. 479-519. – Префікси та суфікси в хім. назовництві: с. 520-522. – Назви хім. елементів та наймен. простих речовин: с. 523-526. – ISBN 966-00-0039-1.
81. **Осипів М.** Російсько-український словник потрібних в діловодстві слів. – Харків, 1926.
82. **Паночіні С.** Словник біологічної термінології. – Харків, 1931.
83. **Ревак Н.Г.** Латинська мова (для неспеціальних факультетів): Підручник / Надія Ревак, Володимир Сулим. – Вінниця: Нова книга, 2009. – 440 с. – ISBN 966-8609-97-2 (вид. перше); ISBN 978-966-382-182-5 (вид. друге).
84. **Романова Н.В.** Загальна та неорганічна хімія. – Київ: Ірпінь: ВТФ «Перун», 1998. – 480 с.
85. **Російсько-український словник.** – У 3-х томах / Ред. колегія: Й.А.Багмут, І.К.Білодід, С.І.Головашук та ін. – К.: Наукова думка, 1970. – Т.1. – 700 с.; Т.2. – 756 с.; Т.3. – 727 с.
86. **Російсько-українсько-англійський** словник з механіки / Уклад. В.М. Бастун, Я.М. Григоренко, В.А. Широков. – Київ: Наук. Думка, 2008. – 511 с. (Словники України). – ISBN 978-966-00-0870-8.

87. **Російсько-Український словник** наукової термінології: Математика, фізика, техніка, науки про Землю та Космос / В.В. Гейченко, В.М. Завірюхіна, О.О. Зеленюк та ін. – Київ: Наук. Думка, 1998. – ISBN 5-12-004273-2.
88. **Русско-английский словарь:** Ок. 55 000 слов. С приложением кратких сведений по английской грамматике и орфоэпии, сост. А.И. Смирницким / Сост. О.С. Ахманова, З.С. Выгодская, Т.П. Горбунова и др.; под общ. рук. А.И. Смирницкого. – 14-е изд., стереотип., под ред. О.С. Ахмановой. – М.: Рус. яз., 1987. – 768 с.
89. **Саврук М.П.** Українсько-англійський науково-технічний словник. – Понад 120.000 слів та словосполучень. – К.: Наук. думка, 2008. – 912 с. – (Словники України). – ISBN 978-966-00-0803-8.
90. **Свирижев Ю.М., Пасеков В.П.** Основы математической генетики. – Москва, Наука, 1982. – 510 с.: ил. (рис. 39). – Библиогр.: после гл.
91. **Світлична Є.І., Толлок І.О.** Латинська мова: Підручник. – Київ: Центр учбової л-ри, 2011. – 438 с. – Лат. крилаті вислови: с. 361-366. – Алфав. список бот. назв рослин: с. 368-377. – Лат.-укр. словник: с. 378-415. – Укр.-лат. словник: 416-437. – ISBN 978-611-01-0241-4.
92. **Сліпушко Оксана.** Новий словник іншомовних слів: Слова і словосполучення. – 20.000 слів. – К.: Аконті, 2007. – 848 с. – ISBN 978-966-8001-31-4.
93. **Сліпушко О.М.** Тлумачний словник чужомовних слів в українській мові. – К.: Криця, 1999. – 507с.
94. **Словарь-справочник по трению, износу и смазке деталей машин** / Е.Л. Шведков, Д.Я. Ровинский, В.Д. Зозуля, Э.Д. Браун. – К.: Наукова думка, 1979. – 188с.
95. **Словник іншомовних слів** / За ред. член.-кор. АН УРСР О. Мельничука. – К., 1974.
96. **Словник української мови.** – 136.302 слів. – Т.І-XI. – К.: Наукова думка, 1970-1980. – Т.І-XI. – 8535 с.
97. **Словник української мови.** – У 20-ти томах. – Київ: Наукова думка, 2010. – Т. 1. (А-Б) / Уклад.: Л.Л. Шевченко, В.В. Чумак, Г.М. Ярун, І.В. Шевченко, О.В. Бугаков, В.М. Білоноженко. – 912 с. – 11.530 словникових статей (А – 4388; Б – 7142). – Автор. список літерат. джерел Словника: с. 59-61. – Література: с. 63-66 (Словники: 43 назви; наук. праці: 120 назв). – Список осн. умов. скорочень: с. 61-62. – А: с. 67-297. – Б: с. 298-717. – Показчик словосполучень: с. 718-846. – Список реєстрових слів: с. 847-911. – (Наук. видання; з кінця XVIII до кінця 2010 р.). – ISBN 978-966-00-1050-5. – ISBN 978-966-00-1051-2 (Т. 1).
98. **Словник фразеологізмів української мови** / В.М.Білоноженко, І.С.Гнатюк, В.В.Дятчук, Н.М.Неровня, Т.О.Федоренко. – К.: Наукова думка, 2003. – 1104 с.
99. **Степаненко О.М., Рейтер Л.Г., Ледовських В.М., Іванов С.В.** Загальна та неорганічна хімія. – У 2-х ч. – К.: Педагогічна преса, 2000. – 784 с. – ISBN 955-7320-13-8.
100. **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.
101. **Ступин Л.П., Лапицкий А.Н.** Английский язык на конференциях. – Л.: Изд.-во ЛГУ, 1984. – 142 с.
102. **Сучасна українська літературна мова.** – 2-ге вид. / М.Я. Плющ, С.П. Бевзенко, Н.Я. Грипас та ін. / За ред. М.Я. Плюща. – К.: Вища шк., 2000. – 432 с.
103. **Сучасна українська літературна мова.** – 6-те вид. / Авт.: М.Я. Плющ, С.П. Бевзенко, Н.Я. Грипас та ін. / За ред. М.Я. Плюща. – К.: Вища шк., 2006. – 432 с.
104. **Сучасна українська мова** / О.М. Григор'єв, С.Є. Доломан, Ю.В. Лисенко та ін. / За ред. О.Д. Пономарева. – К.: Либідь, 1997. – 400с.
105. **Сучасна українська літературна мова.** – 2-ге вид. / А.П. Грищенко, Л.І. Мацько, М.Я. Плющ та ін. / За ред. А.П. Грищенка. – К.: Вища шк., 1997. – 496с.
106. **Сучасна українська мова.** – 2-ге вид. / М.Я. Плющ, С.П. Бевзенко, Н.Я. Грипас та ін. / За ред. М.Я. Плюща. – К.: Вища шк., 2000. – 432с.
107. **Сучасна українська мова:** Підручник – 3-тє вид. / О.Д. Пономарів, В.В. Різун, Л.Ю. Шевченко та ін. / За ред. О.Д. Пономаріва. – К.: Либідь, 2005. – 488 с.
108. **Сучасний словник іншомовних слів** / Укладачі: О.І Скопненко Т.В. Цимбалюк. – К.: Довіра, 2006.-789 с.
109. **Тлумачний термінологічний словник** з органічної та фізико-органічної хімії (українсько-російсько-англійський) / Уклад. Й. Опєда, О. Швайка. – Київ: Наук. думка, 1997. – 533 с. – Алфавит. указ. рус. терминів: с. 438-478. – English index: р. 479-519. – Додатки: с. 520-526. – Бібліогр.: с. 530-532 (96 назв).
110. **Токсикологічна хімія** харчових продуктів та косметичних засобів: Підручник / С.А. Воронов, Ю.Б. Стецишин, Ю.В. Панченко, В.П. Васильєв / За ред. С.А. Воронова. – Львів: Вид-во львівської політехніки, 2010. – 316 с.: іл. – Бібліогр.: с. 287-305 (328 назв). – Термінологічний словник: с. 306-311. – Предмет. Показчик: с. 312-314. – ISBN 978-617-607-001-6.

111. **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.
112. **Український правопис** / АН України, Ін-т мовознавства ім. О.О.Потебні; Ін-т української мови. 4-те вид., випр. й доп. – К.: Наукова думка, 1993. – 240с.
113. **Український правопис**. – Вид. 3-тє.- К., 1990; – Вид. 4-тє. – К., 1993.
114. **Українсько-англійський словник**: Фізика, Математика, Астрономія, Хемія, Екологія. – Ч. II: українсько-англійська / Ольга Кочерга, Євген Мейнарович. – Вінниця: Нова книга, 2010. – XXXIV + 1566 с. – ISBN 978-966-382-244-0. – ISBN 978-966-382-242-6 (Серія).
115. **Фармацевтична хімія**: Навчальний посібник [перероб. і допов.] / За заг. ред. П.О. Безуглого / 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.
116. **Фізико-хімія полімерів**: Підручник / Л.Д. Масленнікова, С.В. Іванов, Ф.Г. Фабуляк, З.В. Грушак. – Київ: НАУ-друк, 2009. – 312 с. – ISBN 978-966-598-568-6. – (Серія «Сучасний університетський підручник»).
117. **Цисык А.З., Швайко Е.С.** Латинский язык с основами медицинской терминологии. – Минск: Новое знание, 2003. – 303 с. – (Медицинское образование). – ISBN 985-475-025-6.
118. **Чумак В.Л., Іванов С.В.** Фізична хімія: Підручник. – Київ: НАУ-друк, 2007. – 648 с.: іл. – Бібліогр.: с. 636 (20 назв). – ISBN 978-966-598-403-0.
119. **Чуракова Л.П.** Латинсько-український та українсько-латинський словник. – Понад 25.000 слів та словосполучень. – К.: Чумацький шлях, 2009. – 616 с. – ISBN 966-8272-15-3.
120. **Шевченко А.Ф.** Основи медичної і біологічної фізики: Підручник. – Київ: Медицина, 2008. – 656 с. + 2 с. кол. вкл. – ISBN 978-966-10-0022-2.
121. **Яковенко Н.М., Миронова В.М.** Латинська мова: Підручник. – К.: Знання, 2005. – 541 с. – (Вища освіта XXI століття). – ISBN 966-8148-73-8.
122. **Яременко Василь, Сліпушко Оксана.** Новий словник української мови у 3-х том. 200.000 слів. Видання друге, виправлене. – К.: Аконтіт, 2007. – Т.1. – 926 с. – Т.2. – 926 с. – Т.3. – 862 с.: Бібліогр.: с. 7-8. – ISBN 966-8001-10-9; ISBN 966-8001-11-7 (1 том); ISBN 966-8001-12-5 (2 том); ISBN 966-8001-13-3 (3 том).
123. **Яременко В.В., Сліпушко О.М.** Новий тлумачний словник української мови. У 3-х томах. 200 000 слів. – 2006. – К.: Аконтіт. – Т.1. – 926 с.; Т.2. – 926 с.; Т.3. – 862 с.
124. **Akhmetov N.S.** General and Inorganic Chemistry. – Moscow: Mir Publishers, 1983. – 670 p.
125. **Avrachova L., Palamarenko I., Jachno T.** and ets. English for Pharmacists: a textbook for students of institutions of higher pharmaceutical education / Edited by Associate Professor L. Avrachova. – Kyiv: Medicine, 2009. – 368 p. – ISBN 978-966-10-0061-1.
126. **Clayden J.** Organic chemistry / Jonathan Clayden, Nick Greeves, Stuart Warren, Peter Wothers. – Oxford University Press, 2008. – 1515 p.: Index (p.p. 1491-1512); Abbreviations (p. 1513); Periodic tables (p.p. 1514-1515) Cover illustration. – ISBN 978-0-19-850346-0.
127. **Comprehensive Ukrainian-English Dictionary** / by Ye.F. Popov, M.I. Balla. – 2nd Rev. Edit. – Over 150.000 words and expressions. – Kyiv: Chumatskiy shliakh, 2003. – 636 p.
128. **Dickson T.R.** Introduction to Chemistry. – 7th edition / Thomas R. Dickson. – New York: John Wiley and Sons, Inc., 1995. – Appendix: 1. Some useful conversion factors (Ap 1.1-Ap 1.3); 2. Using a hand calculator in chemistry (Ap 2.1-Ap 2.4); 3. Using the VSEPR Theory (Ap 3.1-Ap 3.4); 4. Balancing redox equations (Ap 4.1-Ap 4.11); 5. Organic patterns (Ap 5.1-Ap 5.3); 6. Materials for activities and chemistry an action exercises (Ap 6.1-Ap 6.8); 7. Glossary (Gl. 1-Gl. 15); Answers to selected questions (An 1-An 18); Index (in 1-in 8). – ISBN 0-741-04390-7.
129. **English-Russian Technical Dictionary**. – 80.000 terms / Edited by A.E. Chernukhin. – 2nd ed. – Moscow: Soviet Encyclopedia, 1971. – 672 p. – Table: p. 647-671.
130. **English- Ukrainian Dictionary**: Physics, Mathematics, Astronomy, Chemistry, Ecology. – Part I: English-Ukrainian / Olha Kocherga, Eugen Meinarovich. - Vinnytsia: Nova Knyha. 2010. – XXXIV + 1390 p.(Part I). – Part II: Ukrainian-English Dictionary. – XXXIV + 1566 p.(Part II). – ISBN 978-966-382-243-3; (Part I). – ISBN 978-966-382-244-0 (Part II). – ISBN 978-966-382-242-6 (Ser.).
131. **Housecroft C.E.** Chemistry: An Introduction to Organic, Inorganic and Physical Chemistry. – 3rd edition / Catherine E. Housecroft, Edwin C. Constable. – Edinburg Gate (England): Pearson Education Limited, 2006. – 1285 p. (17. Thermodynamics: p. 530-574): tabl., Fig – About the authors (+ photo). – Elements Table, Periodic table. – The Nobel Foundation: p.p. 75; 82; 83; 84; 107; 178; 184; 195; 404; 413; 451; 455; 557; 585; 601; 628; 738; 813; 916; 1165. – Appendix: p.p. 1184-1220. – ISBN 0.131.27567.4.

132. **Hunt Andrew.** The complete A-Z chemistry handbook. – 2nd ed. – Great Britain: Hodder and Stoughton Educational, 2010. – 396 p. – ISBN 0-340-77218-2.
133. **Kovalsky Ivan.** Chemical Dictionary English-German-French-Ukrainian in two volumes. – Vol. 1. – Lviv: NTSh, 1999. – 669 p. – ISBN 966-7155-45-5.
134. **Martin Alan, Harbison Samuel A.** An Introduction to Radiation Protection. – 3rd ed. – Published by Chapman & Hall, 2-6 Boundary Row, London, 1986. – 247 p. – ISBN 0-412-27810-3.
135. **Ord Dennis.** Exploring chemistry. – Printed and bound in Canada by John Deyell Company, 1986. – 356 p. – ISBN 0-07-548621-0.
136. **The penguin dictionary of chemistry.** – 2nd ed. / Edited by D.W.A. Sharp. – Printed in England by Clays Ltd, 1990. – 434 p. – ISBN 0-14-051232-2.
137. **Sirenko H.A., Yemets A.V., Kozuby V.I., Havryshkiv O.V.** English-Ukrainian Dictionary of chemistry, physics and mechanics of airtification polymers. – About 13.000 terms. – Ivano-Frankivsk: Plai, 2004. – 250 p. – ISBN 966-640-158-8.
138. **Slabaugh W.H., Parsous T.D.** General Chemistry. – USA, 1966. – 284 p.
139. **Webster's new world dictionary** of the American language. – Cleveland, New-York, 1957.–329 p.

Укладачі:

Кузишин Ольга Василівна – викладач кафедри неорганічної та фізичної хемії.

Сіренко Геннадій Олександрович – доктор технічних наук, професор, завідувач кафедри неорганічної та фізичної хемії.

Рецензент

Шийчук О.В. – доктор хімічних наук, професор кафедри неорганічної та фізичної хемії Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника.

O.V. Shyichuk, O.V. Kuzyshyn

Program Przedmiotu «Fachowa Terminologia Chemiczna w Języku Polskim»

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

Шийчук О.В., Кузишин О.В. Навчальна програма вивчення курсу «Фахова іноземна мова для хеміків» (Польська мова). – Івано-Франківськ: Прикарп. нац. ун-т ім. В. Стефаника, 2012. – 11 с.

Репрезентовано навчальну програму вивчення курсу «Фахова іноземна мова для хеміків» (Польська мова). Теоретична частина програми містить розділи: «Niektóre podstawowe pojęcia», «Termochemia», «Atomy i struktura atomu», «Homonuclearne wiązania kowalencyjne», «Heteronuclearne cząsteczki dwuatomowych», «Kształty cząsteczek wieloatomowych», «Wiązanie cząsteczek wieloatomowych», «Jony», «Elementy», «Spektrometria mas», «Wstęp do spektroskopii», «Spektroskopia vibracyjna i rotacyjna», «Spektroskopia elektronowa», «NMR», «Kinetyka reakcji», «Równowagi», «Termodynamika», «Elektrochemia», «Przewodność jonów w roztworze», «Okresowość», «Wodór i pierwiastki bloku s», «Blok p- i wysoki stan utleniania pierwiastków bloku d-», «Koordynacyjne kompleksy metali bloku d-», «Związki węgla: wprowadzenie», «Alkany alifatyczne i cykliczne», «Alkeny i alkiny», «Polarne cząsteczki organiczne: wprowadzenie», «Halogenoalkanes», «Etery», «Alkohole», «Aminy», «Związki aromatyczne», «Związki karbonylowe», «Aromatyczne związki heterocykliczne», «Cząsteczki w przyrodzie», «Chemia cząsteczek polimeru», «Chemia farmaceutyczna». Затверджено на засіданні катедри неорганічної та фізичної хемії 28 серпня 2012 року (протокол № 1).

Навчальна програма курсу призначена для підготовки спеціалістів зі спеціальности «Хемія» в університетах класичного типу. Літ. джерел 186.

Ключові слова: termochemia, atomy i struktura atomu, jony, elementy, spektrometria mas, termodynamika, elektrochemia, okresowość.

Програма постуила до редакції 28.08.2012; прийнята до друку 09.11.2012.

1. Niektóre podstawowe pojęcia

Co to jest chemia i dlaczego jest to ważne? Co to jest IUPAC? Jednostki SI. Proton, elektron i neutron. Elementy. Stany skupienia materii. Atomy i izotopy. Mol i stała Avogadra. Prawa gazowe i gazów doskonałych. Prawo okresowe. Metale, niemetale. Ewolucja atomu. Skoki kwantowe. Modele kwantowo-mechaniczne. Rodniki i jony. Cząsteczki i związki: tworzenia wiązań. Cząsteczki i związki: względna masa cząsteczki i mola. Stężenia roztworów. Stechiometria reakcji. Utlenianie i redukcja, stopień utleniania. Wzory empiryczne, molekularne i strukturalne. Podstawowe pojęcia nomenklatury.

2. Termochemia

Czynniki, które kontrolują reakcje chemiczne. Zmiana entalpii reakcji. Pomiar zmiany entalpii: kalorymetria. Standardowa entalpia tworzenia. Obliczanie standardowych entalpii reakcji. Entalpia spalania. Prawo Hessa. Stałość sumy ciepła. Termodynamiczna i kinetyczna stabilność. Zmiany fazowe: entalpii topnienia i parowania. Wprowadzenie do oddziaływań międzycząsteczkowych.

3. Atomy i struktura atomu

Znaczenie elektronów. Klasyczne podejście do struktury atomowej. Atom Bohra - nadal klasyczny

obrazek. Kwanty. Falowo-cząsteczkowa dualność. Zasada nieoznaczoności. Równanie falowe Schrödingera. Gęstość prawdopodobieństwa. Radialna funkcja dystrybucji. Liczby kwantowe. Orbitale atomowe. Orbitalne składniki głównej liczby kwantowej. Więcej o radialnej funkcji dystrybucji. Zastosowanie równania Schrödingera dla atomu wodoru. Penetracja i ekranowanie. Widmo atomu wodoru i zasady selekcji. Wieloelektronowe atomy. Konfiguracje elektronowe. Reguła oktetu. Monoatomowe gazy.

4. Homonuclearne wiązania kowalencyjne

Wstęp. Pomiar odległości internuclearnej. Kowalencyjny promień atomu. Wstęp do energii wiązania: formacja dwuatomowych cząsteczek H₂. Energia i entalpia wiązania. Standardowa entalpia atomizacji elementu. Wyznaczanie entalpii wiązania od standardowego ciepła tworzenia. Charakter wiązania kowalencyjnego w H₂. Struktura Lewisa'a H₂. Problem opisu elektronów w cząsteczkach. Teoria wiązania walencyjnego (VB). Teoria orbitali molekularnych (MO). Co teorie VB i MO mówią nam o molekularnych właściwościach H₂? Homonuclearne cząsteczki dwuatomowe pierwszych elementów rzędu - s-bloku. Nakładanie p-orbitali atomowych. Rząd wiązania. Relacje między rzędem wiązania, długością

wiązania i entalpią wiązania. Homonuclearne cząsteczki dwuatomowe pierwszego rzędu elementów p-blokowych: F₂ i O₂. Mieszanie orbitali i σ - π krzyżowanie. Homonuclearne cząsteczki dwuatomowe pierwszego rzędu elementów p-blokowych: B₂, C₂ i N₂. Okresowe trendy w homonuclearnych dwuatomowych cząsteczkach elementów pierwszych rzędów. Dwuatomowe cząsteczki O₂, [O₂]⁺, [O₂]⁻ i [O₂]₂⁻. Trendy w grupie homonuclearnych cząsteczek dwuatomowych.

5. Heteronuclearne cząsteczki dwuatomowych

Wstęp. Struktury Lewis'a dla HF, LiF i LiH. Podejście wiązań walencyjnych do łączenia w HF, LiF i LiH. Podejście orbitali molekularnych do łączenia w heteronuclearne dwuatomowe cząsteczki. Podejście orbitali molekularnych do łączenia w LiH, LiF i HF. Entalpie wiązań heteronuclearnych. Elektryczność - wartości Pauling'a (χ P). Zależność elektryczności od stopnia utlenienia i rzędu wiązania. Przegląd wiązań w HF. Inne skale elektryczności. Polarne cząsteczki dwuatomowe. Cząsteczki izoelektronowe. Wiazania w CO przez podejście Lewis'a i wiązań walencyjnych. Wiazanie w tlenku węgla przez teorię MO. [CN]⁻ i [NO]⁺: dwa jony isoelektronowe z CO, [NO]⁺, NO i [NO]⁻.

6. Kształty cząsteczek wieloatomowych

Wstęp. Geometria cząsteczek triatomowych. Cząsteczki większe niż triatomowe opisane jako liniowe lub wygięte. Geometria cząsteczek w p-bloku: pierwszy wiersz. P-blok elementów cięższych. Problemy rozdziału środkowego. Model odpychania par elektronów orbitali walencyjnych (VSEPR). Model VSEPR: kilka niejasności. Model Keperta. Zastosowanie modelu Keperta. Wyjątki modelu Keperta: geometria płaskiego kwadratu. Stereoizomeria. Dwie struktury, które są bliskie wg energii: bipyramidy trójkątne i kwadratowa. Kształt i molekularne momenty dipolowe. Węgiel: element tylko o trzech wspólnych geometriach.

7. Wiazanie cząsteczek wieloatomowych

Wstęp. Kształt molekularny i reguła oktetu: pierwsze elementy rzędu. Kształt molekularny i reguła oktetu: p-elementy cięższe. Teoria wiązań walencyjnych i hybrydyzacja. Hybrydyzacja i kształt molekularny w p-bloku. Hybrydyzacja w ramach σ -wiązania. Hybrydyzacja: rola niehybrydizowanych orbitali atomowych. Teoria orbitali molekularnych i wieloatomowych cząsteczek. Jak porównać obrazki VB i MO wiązań w metanie?

8. Jony

Wstęp. Mapy gęstości elektronowej. Energia jonizacji. Trendy w energii jonizacji. Powinowactwo wobec elektronu. Oddziaływanie elektrostatyczne pomiędzy jonami. Kratki jonowe. Struktura typu chlorku sodu (soli kamiennej). Określenie stechiometrii związku z strukturą stanu stałego: NaCl. Struktura typu chlorku cezu. Struktura typu fluorytu (fluorku wapnia). Struktura typu rutylu (tlenku tytanu (IV)). Struktury polimorfów siarczku cynku (II). Rozmiary jonów. Energia komórki - model czysto jonowy.

Energia komórki - dane eksperymentalne. Porównanie energii krutek określonych przez równania Born-Landé i cykl Born-Habera. Polaryzacja jonów. Określenie stałej Avogadro z kratki jonowej.

9. Elementy

Wstęp. Ciasne pakowanie sfer. Pakowanie sfer proste sześciennie i ojętościowo-centrowane kubiczne. Zestawienie podobieństw i różnic między aranżowaniem blisko opakowanym i nie blisko opakowanym. Krystaliczne i bezpostaciowe ciała stałe. Struktury ciała stałego elementów grupy 18. Elementarne ciała stałe zawierające cząsteczki dwuatomowe. Elementarne molekularne ciała stałe w grupach 15 i 16. Molekularna alotropia węgla: C₆₀. Ciała stałe z nieskończonymi strukturami kowalencyjnymi. Struktury elementów metalowych w 298 K. Metalowy promień. Metaliczne wiązanie.

10. Spektrometria mas

Wstęp. Nagrywanie widma masowego. Rozkłady izotopowe. Wzory fragmentacji. Przykłady.

11. Wstęp do spektroskopii

Co to jest spektroskopia? Związek pomiędzy widmem elektromagnetycznym i technikami spektroskopowymi. Ramy czasowe. Prawo Beera-Lamberta. Kolorymetria.

12. Spektroskopia wibracyjna i rotacyjna

Wstęp. Wibracje cząsteczek dwuatomowych. Widma w podczerwieni cząsteczek dwuatomowych. Spektroskopia w podczerwieni cząsteczek trzyatomowych. Wibracyjne stopnie swobody. Stosowanie spektroskopii w podczerwieni jako narzędzia analitycznego. Deuterowanie: wpływ na widma absorpcji w podczerwieni. Obracanie cząsteczki i momenty bezwładności. Spektroskopia rotacyjna liniowych sztywnych cząsteczek rotujących.

13. Spektroskopia elektronowa

Wstęp. Pochłanianie światła ultrafioletowego i widocznego. Przejścia elektronowe w VUV. Wybór rozpuszczalnika do spektroskopii UV-VIS. π -Koniugacja. Widma widzialne.

14. NMR

Wstęp. Stany spinowe atomu. Nagrywanie widma NMR. Jądra: częstotliwości rezonansowe, obfitości izotopowe i wartości przesunięcia chemicznego δ . Wybór rozpuszczalnika do spektroskopii NMR. Cząsteczki z jednym środowiskiem. Cząsteczki z więcej niż jednym środowiskiem. Widma ¹H NMR: otoczenie chemiczne. Nuclearne sprzężenie spin-spin pomiędzy jądrami z I = 1/2.

15. Kinetyka reakcji

Wstęp. Równanie szybkości: zależność szybkości od koncentracji. Czy reakcja wykazuje kinetykę zerowego, pierwszego lub drugiego rzędu? Równanie szybkości dla reakcji z więcej niż jednym reagentem. Integralne równania szybkości. Rozpad promieniotwórczy. Zależność szybkości od temperatury: równanie Arrheniusa. Kataliza i autokataliza. Odwracalne reakcje. Reakcje elementarne i cząsteczkowość. Mikroskopijskie mechanizmy reakcji: monomolekularnej i bimolekularnej elementarne etapy. Łączenie

elementarnych etapów w mechanizm reakcji. Proponowanie mechanizmu zgodnego z danymi doświadczalnymi szybkości. Rodnikowe reakcje łańcuchowe. Kinetyka Michaelisa-Menten.

16. Równowagi

Wstęp. Zasada Le Chatelier'a. Stałe równowagi. Równowaga kwasowo-zasadowa. Kwasy i zasady w roztworze wodnym: pH. Kwasy i zasady w roztworze wodnym: specjacje. Roztwory buforowe. Miareczkowanie kwasowo-zasadowe. Wskaźniki kwasowo-zasadowe.

17. Termodynamika

Wstęp. Energia wewnętrzna, U. Bomba kalorymetryczna. Pojemności cieplne. Zmiany ΔH z temperaturą: równanie Kirchhoffa. Stałe równowagi i zmiany energii Gibbsa. Wpływ temperatury na ΔG° i KP: niektóre dane eksperymentalne. Związek pomiędzy ΔG° i K: izoterma reakcji. Energia Gibbsa, entalpia i entropia. Entropia: drugie i trzecie prawa termodynamiki. Zmiany entalpii i rozpuszczalność. Iloczyn rozpuszczalności stała, KSP.

18. Elektrochemia

Wstęp. Komórka Daniella i niektóre definicje. Elektroda wodorowa i standardowe potencjały redukcji. Wpływ stężenia roztworu na E° : równanie Nernsta. Elektrody odniesienia. Ogniwa elektrolityczne. Prawa elektrolizy Faraday'a. Wybrane zastosowania ogniw elektrochemicznych.

19. Przewodność jonów w roztworze

Niektóre definicje i jednostki. Molowa przewodność elektrolitów mocnych i słabych. Zmiany przewodności w trakcie reakcji.

20. Okresowość

Wstęp. Konfiguracje elektronowe stanu podstawowego. Entalpie atomizacji, topienia i wrzenia. Pierwsza energia jonizacji i powinowactwo elektronowe. Promienie metalowce, kowalencyjne i jonowe. Okresowość w grupach 1 i 18.

21. Wodór i pierwiastki bloku s

Wstęp. Wodór elementarny. Co oznacza wodorek? Wodorki binarne metali bloków s- i d-. Wodorki binarne elementów grupy 13. Wodorki binarne elementów grupy 14. Wodorki binarne elementów grupy 15. Wiązanie wodorowe. Wodorki elementów grupy 16. Binarne związki zawierające wodór i elementy grupy 17: halogenki wodoru. Grupa 1: metale alkaliczne. Metale grupy 2. Diagonalne relacje w układzie okresowym: lit i magnez.

22. Blok p- i wysoki stan utleniania pierwiastków bloku d-

Wstęp. Stany utleniania. Grupa 13: bor. Grupa 13: aluminium. Grupa 13: gal, ind i tal. Grupa 14: węgiel i krzem. Grupa 14: german, cyna i ołów. Grupa 15: azot i fosfor. Grupa 15: arsen, antymon i bizmut. Grupa 16: tlen i siarka. Grupa 16: selen i tellur. Grupa 17: halogeny. Grupa 18: gazy szlachetne. Niektóre związki o wysokim stopniu utlenienia elementów bloku d-.

23. Koordynacyjne kompleksy metali bloku d-

Wstęp: odrobina terminologii. Elektroniczne konfiguracje metali bloku d- i ich jonów. Ligandy.

Zasada elektroobojętności. Izomeria. Powstawanie kompleksów koordynacyjnych metali z pierwszego rzędu bloku d-. Wymiana ligandów i złożone stałe stabilności. Twarde i miękkie metale i atomy donorów. Termodynamiczna stabilność jonów metalowych sześciowodnych. Kolory. Teoria pola kryształicznego. Widma elektronowe. Magnetyzm: formuła tylko-spinowa. Związki karbonylowe metali.

24. Związki węgla: wprowadzenie

Wstęp. Rysowanie wzorów strukturalnych. Rodzaje związków węgla. Nomenklatura w ramach węglowodorów. Pierwszorzędowe, drugorzędowe, trzeciorzędowe i czwartorzędowe atomy węgla. Izomeria. Izomeria rozmieszczenia. Stereoizomeria i diastereoizomery. Konformacje. Pewne ogólne cechy mechanizmu reakcji.

25. Alkany alifatyczne i cykliczne

Cykloalkany: struktury i nomenklatura. Cykloalkany: konformacji pierścienia i odkształcenia pierścienia. Właściwości fizyczne alkanów. Przemysłowe przemiany węglowodorów. Synteza cykloalkanów. Reakcje prostych alkanów łańcuchowych. Chlorowanie CH_4 : radykalna reakcja łańcuchowa. Konkurencyjne procesy: chlorowanie propanu i 2-metylopropanu. Reakcje cykloalkanów.

26. Alkeny i alkiny

Struktura, wiązanie i spektroskopia. Cykloalkeny: struktura i nomenklatura. Syntezy alkenów acyklicznych i cyklicznych. Reakcje alkenów 1: wprowadzenie. Ponadto mechanizm elektrofilowego. Reakcje alkenów 2: addycja, $\text{C}=\text{C}$ utlenianie i rozpad. Wymiana rodnikowa i addycja w alkenach. Polimeryzacja alkenów. Migracja wiązania podwójnego i izomeryzacja alkenów. Hydroborowanie alkenów. Synteza alkinów. Reakcje alkinów. Protekcja alkinu końcowego: Me_3Si grupy zabezpieczające.

27. Polarne cząsteczki organiczne: wprowadzenie

Cele rozdziału. Elektroujemność i wiązanie polarne. Molekularne momenty dipolowe. Efekty indukcyjne i polowe.

28. Halogenoalkanes

Struktura i nazewnictwo. Synteza halogenoalkanów. Właściwości fizyczne. Reakcje halogenoalkanów: reakcja Grignarda i odczynniki litoorganiczne. Reakcje halogenoalkanów. Podstawienie nukleofilowe. Reakcje eliminacji. Podstawienie nukleofilowe w konkurencji z reakcją eliminacji. Wybrane reakcje halogenoalkanów.

29. Etery

Wstęp. Struktura i nazewnictwo. Synteza. Właściwości fizyczne. Identyfikacja eterów metodą spektroskopii IR. Reaktywność eterów.

30. Alkohole

Struktura i nazewnictwo. Produkcja przemysłowa i syntezy. Właściwości fizyczne. Spektroskopowe właściwości alkoholi. Reaktywność alkoholi. Ochrona grup OH.

31. Aminy

Struktura i nazewnictwo. Inwersja azotu w aminach. Synteza. Właściwości fizyczne amin. Charakterystyka spektroskopowa amin. Reaktywność.

32. Związki aromatyczne

Wprowadzenie do węglowodorów aromatycznych. Struktura benzenu i wiązanie delokalizowane. Aromatyczność i zasada Hückel'a ($4n+2$). Spektroskopia. Nomenklatura. Produkcja przemysłowa benzenu. Właściwości fizyczne benzenu. Reaktywność benzeno. Mechanizm podstawienia elektrofilowego. Efekty orientacji a aktywacja i dezaktywacja pierścienia. Toluen. Fenole. Nitrobenzen i anilina. Podstawienie nukleofilowe w pierścieniach aromatycznych.

33. Związki karbonylowe

Rodzina związków karbonylowych. Nazewnictwo związków karbonylowych. Polarne wiązanie C=O. IR i NMR. Tautomeria keto-enolowa. Aldehydy i ketony: synteza. Kwasy karboksylowe: synteza. Estry: synteza i hydroliza. Amidy: synteza. Acylowe chlorki: syntezy. Związki karbonylowe jak kwasy. Jony enolanowe w syntezie: elektrofilowe reakcje podstawienia. Atak nukleofilowy na atom węgla C=O. Nukleofilowy atak na C=O: reakcja aldolowa. Nukleofilowy atak na C=O: kondensacja Claisena.

34. Aromatyczne związki heterocykliczne

Dla czego studiować związki heterocykliczne? Zamiana izoelektronowa dla jednostek CH i CH₂. Nomenklatura. Struktury i wiązanie w aromatycznych związkach heterocyklicznych. Właściwości fizyczne i zastosowania. Pirol, furan i tiofenu synteza. Pirol, furan i tiofen: reaktywność. Pirydyny i pyrylium ion syntez. Pirydyna: reaktywność. Ion Pyrylium:

reaktywność. Zawierające azot heterocykliczne z więcej niż jednym heteroatomem.

35. Częsteczki w przyrodzie

Cząsteczki życia. Monosacharydy. Disacharydy i polisacharydy. Aminokwasy. Peptydy. Białka. Nukleozydy, nukleotydy i kwasy nukleinowe.

36. Chemia cząsteczek polimeru

Polimery: Wprowadzenie. Naturalne, syntetyczne polimery, biopolimery. Węglowodory i polimery cząsteczkowe. Polimeryzacja. Homopolimery. Kopolimery. Dwufunkcyjne, trójfunkcyjne mery. Masa cząsteczkowa. Średnia masa cząsteczkowa. Wagowo średnia masa cząsteczkowa. Stopień polimeryzacji. Właściwości polimerów zależą od ciężaru cząsteczkowego. Molekularne kształty (konformacje). Molekularna struktura: liniowe, rozgałęzione, usieciowane, sieci polimerów. Izomeria. Stany izomeryczne. Stereoizomeria: konfiguracja izotaktyczna, syndiotaktyczna, ataktyczna. Izomeria geometryczna: cis i trans struktura. Klasyfikacja rozmiar-kształt-struktura. Termoplastyczne i termoutwardzalne polimery. Kopolimery. Randomne, alternacyjne, blokowe, szczepione kopolimery. Krystaliczność polimeru. Kryształy polimerowe. Kryształy polimerowe i stopnie krystaliczności. Defekty i dyfuzja w polimerach.

37. Chemia farmaceutyczna

Farmakologia. Podawanie leków. Apteka. Leki kardiowaskularne. Narkotyki. Leki przeciwko chorobom zakaźnym. Jak AIDS wpływa na ciało.

Рекомендована література

1. **Бех П.О.** Англійська мова: Навч посібник. – К.: Либідь, 2001. – 320 с.
2. **Бонк Н.А., Котий Г.А., Лукьянова Н.А.** Учебник английского языка. – 1995. – Ч. 1. – 405 с. – Ч.2, 416 с.
3. **Іванов С.В., Сокольський Г.В., Бережний Є.О.** Хімія: Підручник. – Вид. 2-ге, доопрацьоване. – К.: Вид-во Національного авіаційного університету «НАУ-друку», 2009. – 348 с. (Англ. мовою). – ISBN 978-966-598-484-9.
4. **Кан Р., Дермер О.** Введение в химическую номенклатуру – М.: Химия, 1983. – 224 с.
5. **Ковалева Е.Н., Рахманова Н.Н., Трахтенберг Н.А.** Пособие педагогического развития навыков чтения научной литературы на английском языке. – К.: Наукова думка, 1982. – 215 с.
6. **Медицина хімія: підручник** / В.О. Калібабчук, В.І. Галинська, Л.І. Грищенко та ін. – К.: ВСВ «Медицина», 2010. – 224 с. – ISBN 978-617-505-079-8.
7. **Ступин Л.П., Лапицкий А.Н.** Английский язык на конференциях. – Л.: Изд-во ЛГУ, 1984. – 142 с.
8. **Akhmetov N.S.** General and Inorganic Chemistry. – Moscow: Mir Publishers, 1983. – 670 p.
9. **Dickson T.R.** Introduction to Chemistry. – 7th edition / Thomas R. Dickson. – New York: John Wiley and Sons, Inc., 1995. – Appendix: 1. Some useful conversion factors (Ap 1.1-Ap 1.3); 2. Using a hand calculator in chemistry (Ap 2.1-Ap 2.4); 3. Using the VSEPR Theory (Ap 3.1-Ap 3.4); 4. Balancing redox equations (Ap 4.1-Ap 4.11); 5. Organic patterns (Ap 5.1-Ap 5.3); 6. Materials for activities and chemistry an action exercises (Ap 6.1-Ap 6.8); 7. Glossary (Gl. 1-Gl. 15); Answers to selected questions (An 1-An 18); Index (in 1-in 8). – ISBN 0-741-04390-7.
10. **Housecroft C.E.** Chemistry: An Introduction to Organic, Inorganic and Physical Chemistry. – 3rd edition / Catherine E. Housecroft, Edwin C. Constable. – Edinburg Gate (England): Pearson Education Limited, 2006. – 1285 p. (17. Thermodynamics: p. 530-574): tabl., Fig – About the authors (+ photo). – Elements Table, Periodic table. – The Nobel Foundation: p.p. 75; 82; 83; 84; 107; 178; 184; 195; 404; 413; 451; 455; 557; 585; 601; 628; 738; 813; 916; 1165. – Appendix: p.p. 1184-1220. – ISBN 0.131.27567.4.
11. **Kovalsky Ivan.** Chemical Dictionary English-German-French-Ukrainian in two volumes. – Vol. 1. – Lviv: NTSh, 1999. – 669 p. – ISBN 966-7155-45-5.
12. **Slabaugh W.H., Parsous T.D.** General Chemistry. – USA, 1966. – 284 p.
13. **The Penguin Dictionary of Chemistry.** – sec. edition. – Published by the Penguin Group.

14. **Webster's new world** dictionary of the American language. – Cleveland, New-York, 1957.–329 p.

Використані джерела інформації

1. **Аналітична хімія:** Підручник / Н.К. Федущак, Ю.І. Бідниченко, С.Ю. Крамаренко та ін. – Вінниця: Нова книга, 2012. – 640 с.: іл. – Перелік завдань для підсумк. Контролю: с. 611-619. – Довідк. табл.: с. 620-630 (6 табл.). – Бібліогр.: с. 631-633 (28 назв) – Предмет. показчик: с. 634-636. – ISBN 978-966-382-372-0.
2. **Англійська мова** для фармацевтів: підручник / Аврахова Л.Я., Паламаренко І.О., Яхно Т.В. та ін. / За ред. Л.Я. Аврахової. – Київ: Медицина, 2009. – 368 с. – Додатки: с. 215-364. – ISBN 978-966-10-0061-1.
3. **Англо-русский словарь** по химии и переработке нефти. – Изд. 2-е, перераб., доп. – Около 60.000 терминов. – Москва: Русский язык, 1975. – 768 с. – Прилож.: с. 602-759. – Библиогр.: с. 760-767 (371 назв.).
4. **Англо-русский химико-технологический словарь.** 30.000 терминов. – М.: Сов. энциклопедия, 1966. – 736с.
5. **Англо-український словник** / Гороть Є.І., Коцюк Л.М., Малімон Л.К., Павлюк А.Б. / Під заг. керівництвом Є.І. Гороть. – Вінниця: Нова Книга, 2006. – 1700 с. – ISBN 966-382-012-8.
6. **Англо-український-російський словник** усталених виразів. – Київ-Тернопіль: Укр. енциклопедія; Ной, 1992. – 493 с. – ISBN 5-88500-047-6.
7. **Англо-український словник:** У 2 т. – Близько 120 000 слів / Склав М.І. Балла. – К.: Освіта, 1996. – Т. 1. – 752 с. – ISBN 5-330-03081-1; Т. 2. – 712 с. – ISBN 5-330-03081-1.
8. **Ахметов Н.С.** Общая и неорганическая химия. Учебн. для вузов. – 4-е изд., испр. – Москва: Высш. шк., Изд. центр "Академия", 2001. – 743 с.
9. **Беженар В.П.** Процеси і апарати хімічної технології: Навчально-методичний посібник / В.П. Беженар, О.Л. Пастернак. – Івано-Франківськ – Калуш: Прикарп. нац. ун-т ім. В. Стефаника. – 2008. – 202 с.: іл., табл. – Бібліогр.: с. 189-191 (31 назва). – Предмет. показчик: с. 192-201.
10. **Бех П.О.** Англійська мова: Навч. посібник. – К.: Либідь, 2001. – 320 с.
11. **Білий О.В., Біла Л.М.** Фізична і колоїдна хемія. – Київ: Вища шк., 1981. – 128 с.
12. **Бобрівник Л.Д., Руденко В.М., Лезенко Г.О.** Органічна хімія: Підручник. – Київ-Ірпінь: Перун, 2005. – 544 с. – ISBN 966-569-132-5.
13. **Большая Медицинская Энциклопедия.** – М.: Сов. энциклопедия, 1974 – 1989. – Т.1-30.
14. **Большая Советская Энциклопедия.** – М.: Сов. энциклопедия, 1970-1978. – Т.1-50.
15. **Большой англо-русский политехнический словарь.** В 2-х том. Прибл. 200.000 терминов / С.М. Баринов, А.Б. Борковский, В.А. Владимиров и др. – М.: Рус. яз., 1991. – Т.1. – 701 с.; Т.2. – 20 с.
16. **Бонк Н.А., Котий Г.А., Лукьянова Н.А.** Учебник английского языка. – 1995. – Ч. 1. – 405 с. – Ч.2, 416 с.
17. **Бурячок А.А.** Орфографічний словник. – К.: Наукова думка, 1995. – 400с.
18. **Воловенко Ю.М.** Ядерний магнітний резонанс: Підручник для студ. вищ. навч. закл.; Затвер. Мін. освіти і науки України (протокол рішення колегії №14/18-Г-1287 від 01.12.2006 р.). – К.; Ірпінь: Перун, 2007. – 476 с.: іл., табл. – Предмет. показчик: с. 463-469. – Порт. і біогр. дані авт. на обкл. – ISBN 978-966-569-246-1.
19. **Галин М.** Російсько-український медичний словник. – К., 1928.
20. **Гетьманчук Ю.П., Братичак М.М.** Хімія високомолекулярних сполук: Підручник. – Львів: Вид-во нац. ун-ту «Львівська політехніка», 2008. – 400 с. – 2.4. Швидкість радикальної полімеризації: с. 127-133; 2.5. Молекулярно-масовий розподіл під час радикальної полімеризації: с. 133-134; 2.7. Термодинаміка полімеризації: с. 138-145. – Бібліогр.: с. 456 (15 назв). – ISBN 978-966-553-807-3.
21. **Головащук С.І.** Словник-довідник з правопису та слововживання / За ред.. В.М. Русанівського. – К.: Наукова думка, 1989. – 832 с.
22. **Голоскевич Г.К.** Правописний словник. – К.: Унів. вид-во «Пульсари», 2006. – 464 с.~40000 сл.-13-е вид.
23. **Гомонай В.І.** Фізична та колоїдна хімія. – Підручник. – Вінниця: Нова книга, 2007. – 496с.: іл. (93 рис.). – Табл. 26. – Бібліогр.: с. 486 (18 назв). – Предмет. показчик: с. 477-485. – Додаток: с. 473-476 (5 табл.). – ISBN 978-966-382-056-9.
24. **Гонський Я.І., Максимчук Т.П., Калинський М.І.** Біохімія людини: Підручник. – Тернопіль: Укрмедкнига, 2002. – 744 с. –ISBN 966-7364-17-8.
25. **Городкова Ю.И.** Латинский язык (для мед. и фарм. училищ). Изд. 3. – Ростов-на-Дону: Феникс, 2003. – 352 с. – (Серия «Учеб. для сред. профес. образ.»). – ISBN 5-222-04070-4.
26. **Гороть Є.І., Бєлова С.В., Малімон Л.К.** Українсько-англійський словник. – Вінниця: НОВА КНИГА, 2009. – 1040 с. – ISBN 978-966-382-189-4.

27. **Грінченко Б.** Словарь української мови: В 4-х т. – К.: Наукова думка. – Т.1. – 1996. – 496 с.; Т.2. – 1996. – 588 с.; Т.3. – 1996. – 516 с.; Т.4. – 1997. – 616 с.
28. **Губський Ю.І.** Біоорганічна хімія. – 2-ге видання. – Київ-Вінниця: Нова книга, 2007. – 432 с.
29. **Губський Ю.І.** Біологічна хімія: Підручник. – 2-ге вид. – Вінниця: Нова книга, 2009. – 664 с. – ISBN 978-966-382-186-3.
30. **Гуцол М.І., Рудик О.В.** Українсько-латинський тлумачний словник клінічних термінів: Посібник. – Івано-Франківськ: Видавець Кушнір Г.М., 2007. – 428 с. – ISBN 978-966-1521-02-4.
31. **Діденко О.** Російсько-український словник математичної термінології. – Запоріжжя, 1926.
32. **Дорошенко Т.С.** Великий комплексний словник української мови. Словник термінів: арифметика, алгебра, геометрія, біологія, хімія, географія. – Біля 160 000 слів. – Харків: Торсінг плюс, 2009. – 768 с. – ISBN 978-966-404-994-5.
33. **Дубровський В.** Російсько-український технічний словник. – К., 1926.
34. **Дяків О.Ю., Петришин М.Й.** *Lingua Latina* (посібник з латинської мови для студентів гуманітарних факультетів). – Івано-Франківськ: Гостинець, 2006. – 228 с. – ISBN 966-8207-58-0.
35. **Енциклопедія полимеров.** – В 3-х томах / Глав. ред. В.А. Каргин (Т.1); В.А. Кабанов (Т.2; Т.3). – М.: Сов. энциклопедия. – 1972. – Т.1. – 1224 стб.; 1974. – Т.2. – 1032 стб.; 1977. – Т.3. – 1152 стб.
36. **Етимологічний словник української мови:** У 7 т.-К.: Наукова думка, 1982.-Т.1.-632с.; 1985.-Т.2.-571 с.; 1989.-Т.3.-551с.; 2004.-Т.4.-655с.; 2006. – Т.5. – 704с.
37. **Загальна і біоорганічна хімія:** Підручник / О.І.Карнаухов, Д.О.Мельничук, К.О.Чеботько, В.А.Копілевич. – Вінниця: Нова книга, 2003. – 244 с.
38. **Загнітко А.П., Данилюк І.Г.** Великий сучасний англо-український українсько-англійський словник. – Донецьк: БаО, 2008. – 1008 с. – ISBN 978-966-338-299-9.
39. **Загоруйко О.Я.** Великий універсальний словник української мови: 20 словників в 1: епітетів, паронімів, омонімів, антонімів, синонімів, російсько-український та українсько-російський, орфографічний, фразеологічний, іншомовних слів, тлумачний, орфоепічний, словотворчий, етимологічний, літературознавчих термінів, мовознавчих термінів, діалектизмів, етнографічний, українських назв спорідненості та свояцтва, винятків, складних випадків перекладу з російської мови. – Харків: Торсінг плюс, 2009. – 768 с. – ISBN 978-966-404-911-2; ISBN 978-966-404-910-5.
40. **Закалюжний М.М., Янков А.В., Чолач В.В.** Латинська мова і основи медичної термінології: Підручник. – Тернопіль: Укрмедкнига, 1999. – 276 с. – Вправи, контрольні запитання: після тем. – Додатки: с. 183-274. – ISBN 966-7364-23-2.
41. **Звонська-Денисюк Л.Л.** Давньогрецька мова: Підручник. – К.: Томіріс, 1997. – 592 с. – 148 лекцій. – Розділи: Фонетика (с. 13-36); Морфологія (с. 37-331); Словотворення (с. 332-352); Синтаксис (с. 353-514); Діалектологія (с. 515-529); Метрика (с. 530-543). – Список умовних скорочень: с. 545-548. – Давньогрецько-український словник: с. 549-589. – ISBN 5-87-498-095-4.
42. **Зубков М.** Сучасний український правопис: комплексний довідник.-Х.: Торсінг, 2002.-208 с.
43. **Іваницький С., Шумлянський Ф.** Російсько-український словник. – К.: Обереги, 2006. – 528 с.
44. **Іванов С.В., Сокольський Г.В., Бережний С.О.** Хімія: Підручник. – вид. 2-ге, доопрацьоване. – К.: Вид-во нац. авіаційного ун-ту «НАУ-друку», 2009. – 348 с. (англ. мовою). – ISBN 978-966-598-484-9.
45. **Кан Р., Дермер О.** Введение в химическую номенклатуру – М.: Химия, 1983. – 224 с.
46. **Караванський Святослав.** Практичний словник синонімів української мови.-К.: Укр.-канад. спільне підприємство “Кобза”, 1993. – 472 с.
47. **Караванський С.** Російсько-український словник складної лексики. 2-ге видання, доповн. і виправ. – Львів: БаК, 2006.-562 с.
48. **Караванський С.** Російсько-український словник складної лексики. Словники ХХІ століття. – К., 1998. – 710с.
49. **Кипарисов С.С., Либенсон Г.А.** Порошковая металлургия: Учебник. – 2-е изд. – Москва: Металлургия, 1980. – 496 с.
50. **Кисільов В.** Медичний російсько-український словник. – Одеса, 1928.
51. **Ковалева Е.Н., Рахманова Н.Н., Трахтенберг Н.А.** Пособие педагогического развития навыков чтения научной литературы на английском языке. – К.: Наукова думка, 1982. – 215 с.
52. **Ковальський Іван.** Англо-німецько-французько-український хемічний словник. – У 2-х томах. – Львів-Торонто: Наук. товариство ім. Шевченка, 1999. – Т.І. – 669с.; Т.ІІ. – 387 с.
53. **Ковальчук Є.П., Решетняк О.В.** Фізична хімія: Підручник. – Львів: ВЦ Львів. нац. ун-ту ім. І. Франка, 2007. – 800 с. – Додатки: с. 753-759 (7 табл.). – Бібліогр.: с. 760-762 (53 назви). – Азбуко-іменний покажчик: с. 763-765. – Азбуко-предметний покажчик: с. 766-788. – ISBN 978-966-813-540-0.
54. **Козирський В., Шендеровський В.** Словник фізичної лексики: українсько-англійсько-німецько-російський (Ukrainian-English-German-Russian Physical Lexicon). – К.: Рада, 1996. – 30 тис. лексем. – Англ. покажчик: с. 497-633; Нім. покажчик: с. 635-789; Рос. покажчик: с. 791-932. – ISBN 966-7087-00-X.

55. **Коновалюк Дмитро.** Російсько-український технічний словник. – Луцьк: Візор, 1993.-1047 с.
56. **Коновалюк Дмитро.** Літера Г в українському слові. Навчальний посібник. – Луцьк: Луцьк. держ. техніч. ун-т, 2001.-46 с.
57. **Кононський О.І.** Біохімія тварин: Підручник. – 2-ге видання, переробл. і допов. – К.: Вища шк., 2006. – 454 с.
58. **Крамаренко В.П.** Токсикологічна хімія: Підручник / Пер. з рос. – Київ: Вища школа, 1995. – 424 с. – ISBN 5-11-004309-4.
59. **Криль Я.А., Флюнт О.Р., Криль Г.В.** Матеріалознавство: Тлумачний словник: Навчальний посібник. – У 2-х том. / За ред. Я.А. Криля. – Львів: Новий світ-2000, 2011. – Т. 1 (А-М). – 432 с. – Т. 2 (Н-Я). – 449 с. – ISBN 978-966-418-145-4.
60. **Ластухін Ю.О., Воронов С.А.** Органічна хімія: Підручник. – 2-ге вид., перероб., допов. – Львів: Центр Європи, 2001. – 864 с. – ISBN 966-7022-19-6.
61. **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. показж.: с. 470-477. – Бібліогр.: с. 478- (21 назва). – ISBN 966-03-2751-X.
62. **Левітін Є.Я., Бризицька А.М., Ключова Р.Г.** Загальна та неорганічна хімія: Підручник / Під заг. Ред. Є.Я. Левітіна. – Вінниця: Нова книга, 2003. – 468 с.: іл. (55 рис.). – Табл. 39. – Предметний показчик: с. 460-463. – ISBN 5-7766-0784-1.
63. **Литвинов В.Д.** Латинська мова: Елементарний курс. – 2-ге вид., випр. і доп. – К.: КМ Академія, 2002. – 95 с. – ISBN 966-518-014-2.
64. **Лінкевич Є. та ін.** Російсько-український словник ділової мови. – Харків, 1926.
65. **Лобода В.Б.** Фізичні основи вакуумної техніки: навчальний посібник. – Ч.І. – Суми: Університетська книга, 2011. – 253 с. – Бібліогр.: с. 250-252 (35 назв). – ISBN 978-966-680-566-2.
66. **Луцевич Д.Д.** Довідник з хімії. – Львів: НВФ «Українські технології», 2005. – 420 с.
67. **Математическая энциклопедия** / Глав. ред. И.М. Виноградов. – М.: Сов. энциклопедия. – 1977. – Т.1. – 1152 стб.; 1979. – Т.2. – 1104 стб.
68. **Медична хімія: підручник** / В.О. Калібабчук, В.І. Галинська, Л.І. Грищенко та ін.. – К.: ВСВ «Медицина», 2010. – 224 с. – ISBN 978-617-505-079-8.
69. **Миронович Л.М., Мардашко О.О.** Медична хімія: Навч. посібник. – К.: Каравела, 2008. – 165 с.: іл. (36 рис.). – Табл. 16. – 4. Фізико-хімія поверхневих явищ: с. 104-154. – Бібліогр.: с. 155 (6 назв). – Додатки: с. 156-162. – ISBN 966-8019-69-5.
70. **Михалічко Б.М.** Курс загальної хімії. Теоретичні основи: Навч. посіб. – К.: Знання, 2009. – 548 с.: іл. (255 рис.). – 24 табл. – Бібліогр.: с. 511 (21 назва). – Додатки: с. 512-542 (12 табл.). – Предмет. показчик: с. 543-548. – ISBN 978-966-346-712-2.
71. **Мороз А.С., Луцевич Д.Д., Яворська Л.П.** Медична хімія. – Вінниця: НОВА КНИГА, 2006. – 776 с. – ISBN 966-8609-53-0.
72. **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.
73. **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.
74. **Нечай С.** Російсько-український медичний словник з іншомовними назвами.-15000 слів.-К.: Укр. лікар. тов-во у Києві; Благодійний фонд «Третє тисячоліття», 2000. – 432с.
75. **Нечволод Л.І.** Сучасний словник іншомовних слів. – Харків: Торсінг-плюс, 2007. – 768 с. – ISBN 966-404-273-3; ISBN 978-966-404-277-9.
76. **Нижник В.В., Нижник Т.Ю.** Фізична хімія полімерів: Підручник. – К.: Фітосоціоцентр, 2009. – 424 с.: іл. (рис. 344). – Табл. 15. – Бібліогр.: після гл. (94 назви). – Додаток: 18 світлин. – ISBN 978-966-306-149-2.
77. **Ніжник Г.П.** Фармацевтична хімія: Підручник. – Київ: Медицина, 2010. – 352 с.: Предмет. показчик: с. 342. – Бібліогр.: С. 340–341 (16 назв). – ISBN 978-617-505-031-6.
78. **Новий англо-український медичний словник.** – Близько 75.000 термінів / перекладачі Л.І. Шевченко, О.І. Ніка, Л.В. Шулінова, О.І. Хом'як / За ред. В.Л. Ривкіна, М.С. Бенюмовича; відп. ред. Л.І. Шевченко, В.І. Шматко. – Київ: Арій, 2009. – 784 с. – ISBN 978-966-498-089-7.
79. **Оленич Роман.** Lingua Latina / Роман Оленич, Ігор Оленич, Богдан Чернюх. Вид. 2-ге, виправ. і доп. (Рекомен. Міносвіти і науки України (Лист №1/11-2060 від 23.05.2003)). – Львів: Світ, 2008. – 472 с.: іл. – ISBN 978-966-603-273-0.
80. **Опейда Й.О., Швайка О.П.** Тлумачний термінологічний словник з органічної та фізико-органічної хімії (українсько-російсько-англійський). – К.: Наукова думка, 1997. – 532 с.: 2561 терм. – Бібліогр.: с. 527-532 (96 назв). – Алфав. указ. рус. термінів: с. 438-478. – English index: p. 479-519. – Префікси

- та суфікси в хім. назовництві: с. 520-522. – Назви хім. елементів та наймен. простих речовин: с. 523-526. – ISBN 966-00-0039-1.
81. **Осипів М.** Російсько-український словник потрібних в діловодстві слів. – Харків, 1926.
 82. **Паночіні С.** Словник біологічної термінології. – Харків, 1931.
 83. **Ревак Н.Г.** Латинська мова (для неспеціальних факультетів): Підручник / Надія Ревак, Володимир Сулим. – Вінниця: Нова книга, 2009. – 440 с. – ISBN 966-8609-97-2 (вид. перше); ISBN 978-966-382-182-5 (вид. друге).
 84. **Романова Н.В.** Загальна та неорганічна хімія. – Київ: Ірпінь: ВТФ «Перун», 1998. – 480 с.
 85. **Російсько-український словник.** – У 3-х томах / Ред. колегія: Й.А.Багмут, І.К.Білодід, С.І.Головашук та ін. – К.: Наукова думка, 1970. – Т.1. – 700 с.; Т.2. – 756 с.; Т.3. – 727 с.
 86. **Російсько-українсько-англійський** словник з механіки / Уклад. В.М. Бастун, Я.М. Григоренко, В.А. Широков. – Київ: Наук. Думка, 2008. – 511 с. (Словники України). – ISBN 978-966-00-0870-8.
 87. **Російсько-Український словник** наукової термінології: Математика, фізика, техніка, науки про Землю та Космос / В.В. Гейченко, В.М. Завірюхіна, О.О. Зеленюк та ін. – Київ: Наук. Думка, 1998. – ISBN 5-12-004273-2.
 88. **Русско-английский словарь:** Ок. 55 000 слов. С приложением кратких сведений по английской грамматике и орфоэпии, сост. А.И. Смирницким / Сост. О.С. Ахманова, З.С. Выгодская, Т.П. Горбунова и др.; под общ. рук. А.И. Смирницкого. – 14-е изд., стереотип., под ред. О.С. Ахмановой. – М.: Рус. яз., 1987. – 768 с.
 89. **Саврук М.П.** Українсько-англійський науково-технічний словник. – Понад 120.000 слів та словосполучень. – К.: Наук. думка, 2008. – 912 с. – (Словники України). – ISBN 978-966-00-0803-8.
 90. **Свирижев Ю.М., Пасеков В.П.** Основы математической генетики. – Москва, Наука, 1982. – 510 с.: ил. (рис. 39). – Библиогр.: после гл.
 91. **Світлична Є.І., Толлок І.О.** Латинська мова: Підручник. – Київ: Центр учбової л-ри, 2011. – 438 с. – Лат. крилаті вислови: с. 361-366. – Алфав. список бот. назв рослин: с. 368-377. – Лат.-укр. словник: с. 378-415. – Укр.-лат. словник: 416-437. – ISBN 978-611-01-0241-4.
 92. **Сліпушко Оксана.** Новий словник іншомовних слів: Слова і словосполучення. – 20.000 слів. – К.: Аконіт, 2007. – 848 с. – ISBN 978-966-8001-31-4.
 93. **Сліпушко О.М.** Тлумачний словник чужомовних слів в українській мові. – К.: Криця, 1999. – 507с.
 94. **Словарь-справочник по трению, износу и смазке деталей машин** / Е.Л. Шведков, Д.Я. Ровинский, В.Д.Зозуля, Э.Д.Браун.-К.: Наукова думка, 1979. – 188с.
 95. **Словник іншомовних слів** / За ред. член.-кор. АН УРСР О. Мельничука. – К., 1974.
 96. **Словник української мови.** – 136.302 слів. – Т.І-ХІ. – К.: Наукова думка, 1970-1980. –Т.І-ХІ.– 8535 с.
 97. **Словник української мови.** – У 20-ти томах. – Київ: Наукова думка, 2010. – Т. 1. (А-Б) / Уклад.: Л.Л. Шевченко, В.В. Чумак, Г.М. Ярун, І.В. Шевченко, О.В. Бугаков, В.М. Білоноженко. – 912 с. – 11.530 словникових статей (А – 4388; Б - 7142). – Автор. список літерат. джерел Словника: с. 59-61. – Література: с. 63-66 (Словники: 43 назви; наук. праці: 120 назв). – Список осн. умов. скорочень: с. 61-62. – А: с. 67-297. – Б: с. 298-717. – Показчик словосполучень: с. 718-846. – Список реєстрових слів: с. 847-911. – (Наук. видання; з кінця XVIII до кінця 2010 р.). – ISBN 978-966-00-1050-5. – ISBN 978-966-00-1051-2 (Т. 1).
 98. **Словник фразеологізмів української мови** / В.М.Білоноженко, І.С.Гнатюк, В.В.Дятчук, Н.М.Неровня, Т.О.Федоренко. – К.: Наукова думка, 2003. – 1104 с.
 99. **Степаненко О.М., Рейтер Л.Г., Ледовських В.М., Іванов С.В.** Загальна та неорганічна хімія. – У 2-х ч. – К.: Педагогічна преса, 2000. – 784 с. – ISBN 955-7320-13-8.
 100. **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.
 101. **Ступин Л.П., Лапицкий А.Н.** Английский язык на конференциях. – Л.: Изд.-во ЛГУ, 1984. – 142 с.
 102. **Сучасна українська літературна мова.** – 2-ге вид. / М.Я. Плющ, С.П. Бевзенко, Н.Я. Грипас та ін. / За ред. М.Я. Плюща. – К.: Вища шк., 2000. – 432 с.
 103. **Сучасна українська літературна мова.** – 6-те вид. / Авт.: М.Я. Плющ, С.П. Бевзенко, Н.Я. Грипас та ін. / За ред. М.Я. Плюща. – К.: Вища шк., 2006. – 432 с.
 104. **Сучасна українська мова** / О.М. Григор'єв, С.С. Доломан, Ю.В. Лисенко та ін. / За ред. О.Д. Пономарева. – К.: Либідь, 1997. – 400с.
 105. **Сучасна українська літературна мова.** – 2-ге вид. / А.П. Грищенко, Л.І. Мацько, М.Я. Плющ та ін. / За ред. А.П. Грищенка. – К.: Вища шк., 1997. – 496с.
 106. **Сучасна українська мова.** – 2-ге вид. / М.Я. Плющ, С.П. Бевзенко, Н.Я. Грипас та ін. / За ред. М.Я. Плюща. – К.: Вища шк., 2000. – 432с.

107. **Сучасна українська мова:** Підручник – 3-тє вид. / О.Д. Пономарів, В.В. Різун, Л.Ю. Шевченко та ін. / За ред. О.Д. Пономаріва. – К.: Либідь, 2005. – 488 с.
108. **Сучасний словник іншомовних слів** / Укладачі: О.І. Скопненко Т.В. Цимбалюк. – К.: Довіра, 2006.-789 с.
109. **Тлумачний термінологічний словник** з органічної та фізико-органічної хімії (українсько-російсько-англійський) / Уклад. Й. Опеда, О. Швайка. – Київ: Наук. думка, 1997. – 533 с. – Алфавит. указ. рус. терминов: с. 438-478. – English index: p. 479-519. – Додатки: с. 520-526. – Бібліогр.: с. 530-532 (96 назв).
110. **Токсикологічна хімія** харчових продуктів та косметичних засобів: Підручник / С.А. Воронов, Ю.Б. Стецишин, Ю.В. Панченко, В.П. Васильєв / За ред. С.А. Воронова. – Львів: Вид-во львівської політехніки, 2010. – 316 с.: іл. – Бібліогр.: с. 287-305 (328 назв). – Термінологічний словник: с. 306-311. – Предмет. Показчик: с. 312-314. – ISBN 978-617-607-001-6.
111. **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. показчик: с. 449 – 453. – Імен. показчик: с. 454 – 457. – Бібліогр.: С. 458 – 459 (42 назви). – ISBN 966 – 7890 – 33– 3.
112. **Український правопис** / АН України, Ін-т мовознавства ім. О.О.Потебні; Ін-т української мови. 4-те вид., випр. й доп. – К.: Наукова думка, 1993. – 240с.
113. **Український правопис.** – Вид. 3-тє.- К., 1990; – Вид. 4-те. – К., 1993.
114. **Українсько-англійський словник:** Фізика, Математика, Астрономія, Хемія, Екологія. – Ч. II: українсько-англійська / Ольга Кочерга, Євген Мейнарович. – Вінниця: Нова книга, 2010. – XXXIV + 1566 с. – ISBN 978-966-382-244-0. – ISBN 978-966-382-242-6 (Серія).
115. **Фармацевтична хімія:** Навчальний посібник [перероб. і допов.] / За заг. ред. П.О. Безуглого / 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.
116. **Фізико-хімія полімерів:** Підручник / Л.Д. Масленнікова, С.В. Іванов, Ф.Г. Фабуляк, З.В. Грушак. – Київ: НАУ-друк, 2009. – 312 с. – ISBN 978-966-598-568-6. – (Серія «Сучасний університетський підручник»).
117. **Цисык А.З., Швайко Е.С.** Латинский язык с основами медицинской терминологии. – Минск: Новое знание, 2003. – 303 с. – (Медицинское образование). – ISBN 985-475-025-6.
118. **Чумак В.Л., Іванов С.В.** Фізична хімія: Підручник. – Київ: НАУ-друк, 2007. – 648 с.: іл. – Бібліогр.: с. 636 (20 назв). – ISBN 978-966-598-403-0.
119. **Чуракова Л.П.** Латинсько-український та українсько-латинський словник. – Понад 25.000 слів та словосполучень. – К.: Чумацький шлях, 2009. – 616 с. – ISBN 966-8272-15-3.
120. **Шевченко А.Ф.** Основи медичної і біологічної фізики: Підручник. – Київ: Медицина, 2008. – 656 с. + 2 с. кол. вкл. – ISBN 978-966-10-0022-2.
121. **Яковенко Н.М., Миронова В.М.** Латинська мова: Підручник. – К.: Знання, 2005. – 541 с. – (Вища освіта XXI століття). – ISBN 966-8148-73-8.
122. **Яременко Василь, Сліпушко Оксана.** Новий словник української мови у 3-х том. 200.000 слів. Видання друге, виправлене. – К.: Аконтіт, 2007. – Т.1. – 926 с. – Т.2. – 926 с. – Т.3. – 862 с.: Бібліогр.: с. 7-8. – ISBN 966-8001-10-9; ISBN 966-8001-11-7 (1 том); ISBN 966-8001-12-5 (2 том); ISBN 966-8001-13-3 (3 том).
123. **Яременко В.В., Сліпушко О.М.** Новий тлумачний словник української мови. У 3-х томах. 200 000 слів. –2006. –К.: Аконтіт. – Т.1. – 926 с.; Т.2. – 1926 с.; Т.3. – 862 с.
124. **Akhmetov N.S.** General and Inorganic Chemistry. – Moscow: Mir Publishers, 1983. – 670 p.
125. **Antos D., Kaczmariski K., Piątkowski W.** Chromatografia preparatywna jako proces rozdzielania mieszanin, 2011, WNT.
126. **Avrachova L., Palamarenko I., Jachno T.** and ets. English for Pharmacists: a textbook for students of institutions of higher pharmaceutical education / Edited by Associate Professor L. Avrachova. – Kyiv: Medicine, 2009. – 368 p. – ISBN 978-966-10-0061-1.
127. **Bartyzel A., Makarska-Białokoz M.** Chemia bionieorganiczna w ćwiczeniach laboratoryjnych. Podręcznik dla studentów chemii środków bioaktywnych i kosmetyków, 2010, UMCS.
128. **Bukowski A. (red.), Zieliński J. (red.)** Wybrane właściwości asfaltów naftowych i kompozycji asfaltowo-polimerowych. Ćwiczenia laboratoryjne, praca zbiorowa, 2007, Politechnika Warszawska.
129. **Chemia fizyczna** Tom 1. Podstawy fenomenologiczne, PWN.
130. **Chemia pierwiastków** ziem rzadkich. Materiały do ćwiczeń laboratoryjnych, 2007, UAM.
131. **Chibowski S., Grządka E., Patkowski J., Skwarek E., Wiśniewska M.** Ćwiczenia laboratoryjne z chemii jądrowej i radiometrii, 2010, UMCS.

132. **Chmielewska-Bojarska B.** Chemia analityczna. analiza jakościowa kationów i anionów, 2009, Wydawnictwo Uniwersytetu Łódzkiego.
133. **Chmielewska-Bojarska B., Kaźmierczak D.** Chemia analityczna. Analiza miareczkowa i wagowa, 2008, Wydawnictwo Uniwersytetu Łódzkiego.
134. **Clayden J.** Organic chemistry / Jonathan Clayden, Nick Greeves, Stuart Warren, Peter Wothers. – Oxford University Press, 2008. – 1515 p.: Index (p.p. 1491-1512); Abbreviations (p. 1513); Periodic tables (p.p. 1514-1515) Cover illustration. – ISBN 978-0-19-850346-0.
135. **Comprehensive Ukrainian-English Dictionary** / by Ye.F. Popov, M.I. Balla. – 2nd Rev. Edit. – Over 150.000 words and expressions. – Kyiv: Chumatskiy shliakh, 2003. – 636 p.
136. **Cox P. A.** Krótkie wykłady Chemia nieorganiczna, 2009, Wydawnictwo Naukowe PWN.
137. **Craine L.E., Hart D.J.** Chemia organiczna. Krótki kurs, 2008, PZWL.
138. **Ćwiczenia laboratoryjne z nieorganicznej chemii jakościowej.** Podręcznik dla studentów chemii, 2010, UMCS.
139. **Ćwiczenia z chemii** nieorganicznej i analitycznej, Praca zbiorowa, 2012, Wydawnictwo SGGW.
140. **Dickson T.R.** Introduction to Chemistry. – 7th edition / Thomas R. Dickson. – New York: John Wiley and Sons, Inc., 1995. – Appendix: 1. Some useful conversion factors (Ap 1.1-Ap 1.3); 2. Using a hand calculator in chemistry (Ap 2.1-Ap 2.4); 3. Using the VSEPR Theory (Ap 3.1-Ap 3.4); 4. Balancing redox equations (Ap 4.1-Ap 4.11); 5. Organic patterns (Ap 5.1-Ap 5.3); 6. Materials for activities and chemistry an action exercises (Ap 6.1-Ap 6.8); 7. Glossary (Gl. 1-Gl. 15); Answers to selected questions (An 1-An 18); Index (in 1-in 8). – ISBN 0-741-04390-7.
141. **Domka F.** Chemiczne metody analizy jakościowej, 2003, Wydawnictwo Naukowe UAM.
142. **Drapała T.** Ćwiczenia z chemii ogólnej (skrypt), Wydawnictwo SGGW.
143. **Dziegieć J., Urbaniak P., Zieliński M.** Pracownia chemii nieorganicznej i związków kompleksowych, 2010, Wydawnictwo Uniwersytetu Łódzkiego.
144. **Eames J., Peach J.M.** Stereochemia, 2008, Wydawnictwa Uniwersytetu Warszawskiego.
145. **English-Russian Technical Dictionary.** – 80.000 terms / Edited by A.E. Chernukhin. – 2nd ed. – Moscow: Soviet Encyclopedia, 1971. – 672 p. – Table: p. 647-671.
146. **English- Ukrainian Dictionary:** Physics, Mathematics, Astronomy, Chemistry, Ecology. – Part I: English-Ukrainian / Olha Kocherga, Eugen Meinarovich. - Vinnytsia: Nova Knyha. 2010. – XXXIV + 1390 p.(Part I). – Part II: Ukrainian-English Dictionary. – XXXIV + 1566 p.(Part II). – ISBN 978-966-382-243-3; (Part I). – ISBN 978-966-382-244-0 (Part II). – ISBN 978-966-382-242-6 (Ser.).
147. **Housecroft C.E.** Chemistry: An Introduction to Organic, Inorganic and Physical Chemistry. – 3rd edition / Catherine E. Housecroft, Edwin C. Constable. – Edinburg Gate (England): Pearson Education Limited, 2006. – 1285 p. (17. Thermodynamics: p. 530-574): tabl., Fig – About the authors (+ photo). – Elements Table, Periodic table. – The Nobel Foundation: p.p. 75; 82; 83; 84; 107; 178; 184; 195; 404; 413; 451; 455; 557; 585; 601; 628; 738; 813; 916; 1165. – Appendix: p.p. 1184-1220. – ISBN 0.131.27567.4.
148. **Hubicki Z.** Ćwiczenia laboratoryjne z chemii nieorganicznej. Podręcznik dla studentów chemii (red.), 2008, UMCS.
149. **Hubicki Z.** Ćwiczenia laboratoryjne z chemii nieorganicznej. Podręcznik dla studentów chemii środków bioaktywnych i kosmetyków (red.), 2008, UMCS.
150. **Hunt Andrew.** The complete A-Z chemistry handbook. – 2nd ed. – Great Britain: Hodder and Stoughton Educational, 2010. – 396 p. – ISBN 0-340-77218-2.
151. **Jaruga Z., Nowakowska M.B.** Chemia ogólna, 2008, Wydawnictwo Uniwersytetu Łódzkiego.
152. **Kiemle D.J., Silverstein R.M., Webster F.X.** Spektroskopowe metody identyfikacji związków organicznych, 2012, Wydawnictwo Naukowe PWN.
153. **Kiszy A.** Ćwiczenia laboratoryjne z chemii fizycznej (red.), 2007, Wydawnictwo Uniwersytetu Wrocławskiego.
154. **Kovalsky Ivan.** Chemical Dictionary English-German-French-Ukrainian in two volumes. – Vol. 1. – Lviv: NTSh, 1999. – 669 p. – ISBN 966-7155-45-5.
155. **Krystkowiak E.** Uwaga promieniowanie, 2012, UAM.
156. **Łangowska K.** O małej cząsteczce chemicznej niezbędnej do istnienia życia na naszej planecie, 2005, Wydawnictwo Naukowe UAM.
157. **Lewis R., Evans W.** Chemistry, 3rd Edition, 2007, Macmillan.
158. **Łyszczek R. i in.** Chemia koordynacyjna w ćwiczeniach laboratoryjnych, 2006, Wydawnictwo Uniwersytetu Marii Curie-Skłodowskiej.
159. **Majewski W.** Mechanizmy reakcji organicznych, 2012, UMCS.
160. **Marczenko Z., Minczewski J.** Chemia analityczna t.1, 2011, Wydawnictwo Naukowe PWN.
161. **Mastalerz P.** Chemia organiczna, 2000, Wydawnictwo Chemiczne.
162. **Mastalerz P.** Elementarna chemia nieorganiczna, 2006, Wydawnictwo Chemiczne.
163. **Mastalerz P.** Elementarna chemia organiczna, 1998, Wydawnictwo Chemiczne.

164. **Martin Alan, Harbison Samuel A.** An Introduction to Radiation Protection. – 3rd ed. – Published by Chapman & Hall, 2-6 Boundary Row, London, 1986. – 247 p. – ISBN 0-412-27810-3.
165. **McMurry J.** Chemia organiczna część 1, 2012, Wydawnictwo Naukowe PWN.
166. **Na pograniczu chemii i biologii t.22**, 2009, UAM.
167. **Na pograniczu chemii i biologii t.24**, 2010, UAM.
168. **Na pograniczu chemii i biologii t.25**, 2010, UAM.
169. **Ord Dennis.** Exploring chemistry. – Printed and bound in Canada by John Deyell Company, 1986. – 356 p. – ISBN 0-07-548621-0.
170. **Paderewski M.L.** Procesy adsorpcyjne w inżynierii chemicznej, 1999, WNT (Wydawnictwa Naukowo-Techniczne).
171. **Persona, J. Reszko-Zygmunt, T. Gęca,** Zbiór zadań z chemii ogólnej i analitycznej z pełnymi rozwiązaniami, 2011, Medyk.
172. **Pielichowski J., Puszyński A.** Chemia polimerów, 2004, FOSZE.
173. **Pigoń K., Ruziewicz Z.** Chemia fizyczna t.2, 2011, Wydawnictwo Naukowe PWN.
174. **Proniewicz L.M., Siemińska T., Szczeponek K., Turek A.M.** Gospodarka odczynnikami chemicznymi w placówkach naukowo-oświatowych, 2009, Wydawnictwo Uniwersytetu Jagiellońskiego.
175. **The penguin dictionary of chemistry.** – 2nd ed. / Edited by D.W.A. Sharp. – Printed in England by Clays Ltd, 1990. – 434 p. – ISBN 0-14-051232-2.
176. **Saba J.** Wybrane metody instrumentalne stosowane w chemii analitycznej, 2008, UMCS.
177. **Sarbak Z.** Podstawy techniki laboratoryjnej, 2009, FOSZE.
178. **Sirenko H.A., Yemets A.V., Kozuby V.I., Havryshkiv O.V.** English-Ukrainian Dictionary of chemistry, physics and mechanics of airtight polymers. – About 13.000 terms. – Ivano-Frankivsk: Plai, 2004. – 250 p. – ISBN 966-640-158-8.
179. **Slabaugh W.H., Parsous T.D.** General Chemistry. – USA, 1966. – 284 p.
180. **Sobkowski J., Jelińska-Kazimierczuk M.,** Chemia jądrowa, 2006, Adamantan.
181. **Szczepaniak W.** Metody instrumentalne w analizie chemicznej, 2011, Wydawnictwo Naukowe PWN.
182. **Webster's new world dictionary** of the American language. – Cleveland, New-York, 1957.–329 p.
183. **Więckowska-Bryłka E.** (red.) Eksperymentalna chemia fizyczna (podręcznik), 2007, Wydawnictwo SGGW.
184. **Witkiewicz Z.** Podstawy chromatografii, 2005, WNT (Wydawnictwa Naukowo-Techniczne).
185. **Zbiór zadań i pytań** treningowych z chemii organicznej (skrypt) Praca zbiorowa, 2007, Wydawnictwo SGGW.
186. **Zieliński J.** (red.), Wybrane właściwości poliolefin. Ćwiczenia laboratoryjne.

Укладачі:

Шийчук Олександр Васильович – доктор хімічних наук, професор катедри неорганічної та фізичної хемії.

Кузишин Ольга Василівна – викладач катедри неорганічної та фізичної хемії.

Рецензент

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

O.V. Kusyschyn, P.R. Kusyschyn

Lehrplan des Studiums «Fachsprache (Deutsch)»

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

Кузишин О.В., Кузишин П.Р. Навчальна програма вивчення курсу «Фахова іноземна мова для хеміків» (Німецька мова). – Івано-Франківськ: Прикарп. нац. ун-т ім. В. Стефаника, 2012. – 9 с.

Репрезентовано навчальну програму вивчення курсу «Фахова іноземна мова для хеміків» (Німецька мова). Теоретична частина програми містить розділи: «Allgemeine und Anorganische Chemie», «Physikalische Chemie», «Elektrochemie», «Organische Chemie», «Analytische Chemie», «Werkstoffe», «Chemie der Polymere», «Pharmazeutische Chemie». Затверджено на засіданні кафедри неорганічної та фізичної хемії 28 серпня 2012 року (протокол № 1).

Навчальна програма курсу призначена для підготовки спеціалістів зі спеціальності «Хемія» в університетах класичного типу. Літ. джерел 139.

Ключові слова: Chemie, Das Periodensystem der Elemente, Oxide, Säuren, Basen, Salze, Die chemische Bindung, Die Dissoziation, die Thermodynamik, Thermochemie, Entropie, Hybridisierung, Isomerie, Spektroskopie, Werkstoffe.

Програма постуила до редакції 10.09.2012; прийнята до друку 09.11.2012.

1. Allgemeine und Anorganische Chemie

1. Chemische Grundbegriffe. Körper und Stoff. Das Element. Das Atom. Verbindung-Molekül-Reaktion. Die Verbindung. Das Molekül. Die Reaktion.

2. Stoffklassen in der anorganischen Chemie. Oxide. Metalloxide. Nichtmetalloxide. Säuren und Basen. Herstellung der Säuren. Herstellung der Basen. Salze.

3. Anorganisch-chemische Reaktionen. Die Oxydationszahl. Reaktionstypen am Beispiel der Salzbildung.

4. Gemische. Einteilung der Gemische. Lösungen. Trennung von Gemischen

5. Periodensystem der Elemente-Atombau. Das Periodensystem der Elemente. Der Atombau. Die Elementarteilchen. Der Atomkern. Orbitale, Energieniveaus und Quantenzahlen. Der Zusammenhang zwischen dem Bau der Atome und dem Periodensystem der Elemente. Die Struktur der Atomhülle.

6. Die chemische Bindung. Grundlagen der chemischen Bindung. Arten der chemischen Bindung: die Atombindung(kovalente Bindung), die polarisierte Atombindung. Die Ionenbindung.

7. Die Dissoziation. Die thermische Dissoziation. Die elektrolytische Dissoziation. Echte Elektrotpe. Potentielle Elektrotpe. Starke und schwache Elektrotpe.

8. Der feste Aggregatzustand. Volumen- und Formbeständigkeit. Der kristalline Zustand. Der amorphe Zustand.

9. Arten der Festkörper. Elektronendichtverteilung zwischen den Teilchen. Das Ionengitter. Das Atomgitter. Das Molekülgitter. Das Metallgitter. Das kubisch-raumzentrierte Gitter. Das kubisch-flächenzentrierte Gitter. Das hexagonale Gitter. Allotropie und Polymorphie.

10. Grundlagen des chemischen Gleichgewichts. Die Umkehrbarkeit chemischer Reaktionen. Energieverhältnisse bei chemischen Reaktionen. Die Reaktionsgeschwindigkeit. Die Gleichgewichtszustand und die Gleichgewichts Lage. Merkmale des Gleichgewichtszustandes. Die Verschiebung der Gleichgewichtslage.

11. Das Massenwirkungsgesetz und seine Anwendung auf Gasreaktionen. Die kinetische Ableitung des Massenwirkungsgesetzes. Die Anwendung des Massenwirkungsgesetzes auf Gasreaktionen, homogene Gasreaktionen, heterogene Gasreaktionen.

12. Die Anwendung des Massenwirkungsgesetzes auf Ionenreaktionen. Dissoziationsgleichgewichte. Konzentration und Aktivität. Dissoziationskonstante K_D und Dissoziationsgrad α . Ostwaldsches Verdünnungsgesetz. Die stufenweise Dissoziation. Das Ionenprodukt des Wassers. Der pH-Wert. Die Hydrolyse. Das Löslichkeitsprodukt.

13. Chemisch-technische Verfahren bei der Gewinnung von Amoniak nach Haber und Bosch. Gewinnung von Synthesegas. Verfahren zur Reinigung des Synthesegases. Entstaubung. Entschwefelung. Konvertierung. Kohlendioxid-Reinigung. Kohlenmo-

noxid-Reinigung. Katalytische Feinstreinigung. Synthese von Stickstoff und Wasserstoff zum Ammoniak. Aufarbeitung des Rohprodukts zum Endprodukt.

14. Das Gibbsche Phasengesetz. Einstoffsysteme. Zweistoffsysteme.

15. Zustandsdiagramme von Zweistoffsystemen. Siedediagramme. Schmelzdiagramme. Kristallaufbau von Legierungen. Kristallgemische aus den reinen Komponenten. Mischkristalle. Kristallgemische aus Mischkristallen. Zustandsänderungen reiner Metalle. Zustandsänderung flüssig-kristallin. Zustandsänderungen im kristallinen Bereich. Zustandsdiagramme von Zweistofflegierungen. Systeme mit völliger Löslichkeit im flüssigen und völliger Unlöslichkeit im kristallinen Zustand.

II. Physikalische Chemie

Grundbegriffe der Thermodynamik. Wärme, Arbeit, innere Energie, Enthalpie und der erste Hauptsatz der Thermodynamik. Die Bedeutung von Zustandsfunktionen. Thermochemie. Entropie und der erste und zweite Hauptsatz der Thermodynamik. Chemisches Gleichgewicht. Die Eigenschaften von realen Gasen. Phasendiagramme und relative Stabilität von Feststoffen, Flüssigkeiten und Gasen. Ideale und reale Lösungen. Elektrolytlösungen. Von der klassischen Mechanik zur Quantenmechanik. Die Schrödingergleichung. Die Quantenmechanischen Postulate. Anwendung der Quantenmechanik auf einfache Systeme. Das Teilchen im Kasten und die Wirklichkeit. Kommutierende und nicht kommutierende Operatoren. Schwingung und Rotation von Molekülen. Vibrations- und Rotationsspektroskopie. Das Wasserstoffatom. Mehrelektronenatome. Beispiele der Atomspektroskopie. Chemische Bindung bei H_2^+ und H_2 . Chemische Bindung bei zweiatomigen Molekülen. Molekülstruktur und Energieniveaus vielatomiger Moleküle. Elektronenspektroskopie. Computerchemie. Molekülsymmetrie. Kernspinresonanzspektroskopie. Wahrscheinlichkeit. Die Boltzmann-Verteilung. Komplette und molekulare Zustandssummen. Statistische Thermodynamik. Kinetische Theorie der Gase. Transport-Phänomene. Grundlagen der chemischen Kinetik. Komplexe Reaktionsmechanismen.

III. Elektrochemie

1. Umwandlung chemischer Energie in elektrische Energie. Potentialbildung an Elektroden. Elektrochemische Zellen, Batterien und Brennstoffzellen. Galvanische Elemente. Standardpotentiale der Metalle. Elektrochemische Spannungsreihe der Metalle. Elektrochemische Korrosion. Korrosion durch Bildung von Lokalelementen. Korrosionsschutz.

2. Umwandlung elektrischer Energie in chemische Energie. Grundbegriffe der Elektrolyse. Schmelzflußelektrolyse von Aluminiumoxid. Elektrorefinierung von Kupfer.

3. Der Bleiakкумулятор. Bau einer Zelle. Ladung der Zelle. Entladung der Zelle.

IV. Organische Chemie

1. Überblick über Kohlenwasserstoffverbindungen. Einteilung organischer Verbindungen. No-

menklatur organischer Verbindungen. Alkane. Alkene und Alkine.

2. Bindungsverhältnisse in organischen Verbindungen. Hybridisierung des Kohlenstoffatoms. sp^3 -, sp^2 -, sp -Hybridisierung.

3. Reaktionen organischer Verbindungen. Einteilung der organischen Reaktionen nach dem Reaktionstyp, nach dem Reaktionsmechanismus. Reaktionen zur Bildung von Makromolekülen.

4. Verbindungen mit funktionellen Gruppen. Alkohole und Phenole. Aldehyde. Ketone. Carbonsäuren.

5. Isomerie. Allgemeines. Arten der Isomerie. Kettenisomerie. Stellungsisomerie. Metamerie. Isomerie durch unterschiedliche Lage von Mehrfachbindungen. Stereoisomerie.

6. Wichtige Ester. Ester anorganischer und organischer Säuren. Fette und fette Öle. Aufbau und Eigenschaften. Vorkommen, Gewinnung und Verwendung. Fetthärtung und Fettspaltung.

7. Kohlenhydrate. Monosaccharide. Allgemeines. Bedeutung und Struktur der Glucose. Fruktose. Oligosaccharide. Stärke. Cellulose.

8. Eiweißstoffe. Aminosäuren. Polypeptide. Proteine. Einteilung und Bedeutung der Eiweiße. Struktur der Proteine. Eigenschaften und Nachweis der Proteine. Proteide.

V. Analytische Chemie

1. Grundlagen der Analytischen Chemie. Gegenstand und Bedeutung in der Gesellschaft. Der analytische Prozess. Analytische Kenngrößen, statistische Bewertung und Qualitätssicherung.

2. Methoden auf der Grundlage chemischer Reaktionen. Chemische Gleichgewicht und Elektrolyte. Säure-Base-Reaktionen und Titrationen. Fällungsreaktionen für Gravimetrie, Titrimetrie und Maskierungen. Reduktions-Oxidations-Reaktionen und Redoxitrationen. Extraktion und Ionenaustausch. Kinetische Methoden. Thermische Methoden.

3. Spektroskopie. Grundlagen der Spektroskopie. Atomspektroskopie. Optische Molekülspektroskopie. Magnetische Resonanzspektroskopie. Massenspektroskopie. Radiometrische Spektroskopie.

4. Elektroanalytik. Grundlagen elektroanalytischer Verfahren. Konduktometrie. Potentiometrie. Voltammetrie. Coulometrie.

5. Chromatographie. Grundlagen chromatographischer Trennverfahren. Gaschromatographie. Flüssigchromatographie. Superkritische Flüssigchromatographie. Elektrophorese. Kopplungen von Chromatographie und Spektroskopie.

6. Chemometrie. Statistische Grundlagen. Signalanalyse. Multivariate Methoden.

7. Automatisierung und Prozessanalytik. Labormechanisierung. Chemische Sensoren. Automatische Prozesskontrolle.

8. Bioanalytik. Proteinanalytik. Nucleinsäureanalytik.

9. Umwelt- und Werkstoffanalytik. Umweltanalytik. Werkstoffanalytik.

V. Werkstoffe

1. Überblick über die metallischen Werkstoffe.

Einteilung und Bedeutung der metallischen Werkstoffe. Vorkommen der Metalle. Gewinnung von Metallen. Reduktion auf chemischem Wege. Elektrolyse von wässrigen Lösungen oder Schmelzen. Thermische Zersetzung von Verbindungen. Eigenschaften der Metalle.

2. Roheisen und Stahl. Vorkommen und Aufbereitung von Eisenerzen. Die technische Gewinnung von Roheisen und Stahl.

3. Überblick über die nichtmetallischen Werkstoffe. Silicate. Glaszustand und Silicatgläser. Keramische Werkstoffe. Plaste. Elaste.

VI. Chemie der Polymermoleküle

Polymere: Einleitung. Natürliche, synthetische polymere, Biopolymere. Kohlenwasserstoff und Polymermoleküle. Polymerisation. Homopolymer. Copolymer. Di-, Tri mer Einheiten. Molekulargewicht. Zahlenmittel des Molekulargewichts. Massegemittel-

tes Molekulargewicht. Polymerisationsgrad. Eigenschaften von Polymeren. Molekular Form (Konformation). Molekularstruktur: linearen, verzweigten, vernetzten und Netzwerk-Polymere. Isomerie. Isomeren Zustand. Stereoisomerie: isotaktischen, syndiotaktischen, ataktischen Konfiguration. Geometrische Isomerie: cis- und trans-Struktur. Size-Shape-Struktur Klassifizierung. Thermoplastische und duroplastische Polymeren. Copolymere. Statistische, alternierende, Block-, Pfropf-Copolymere. Polymer Kristallinität. Polymer-Kristallen. Polymer-Kristallen und der Grad der Kristallinität. Defekte und Diffusion in Polymeren.

VII. Pharmazeutische Chemie

Pharmakologie. Verabreichung von Medikamenten. Apotheke. Herz-Kreislauf-Medikamente. Magen-Darm-Medikamente. Medikamente gegen Infektionskrankheiten. Medikamente, Infektionen zu bekämpfen. Medikamente, die Prävention von Infektionskrankheiten. Wie AIDS wirkt auf den Körper.

Рекомендована література

1. **Бех П.О.** Англійська мова: Навч посібник. – К.: Либідь, 2001. – 320 с.
2. **Бонк Н.А., Котий Г.А., Лукьянова Н.А.** Учебник английского языка. – 1995. – Ч. 1. – 405 с. – Ч.2, 416 с.
3. **Іванов С.В., Сокольський Г.В., Бережний Є.О.** Хімія: Підручник. – Вид. 2-ге, доопрацьоване. – К.: Вид-во Національного авіаційного університету «НАУ-друку», 2009. – 348 с. (Англ. мовою). – ISBN 978-966-598-484-9.
4. **Кан Р., Дермер О.** Введение в химическую номенклатуру – М.: Химия, 1983. – 224 с.
5. **Ковалева Е.Н., Рахманова Н.Н., Трахтенберг Н.А.** Пособие педагогического развития навыков чтения научной литературы на английском языке. – К.: Наукова думка, 1982. – 215 с.
6. **Медицина хімія: підручник** / В.О. Калібабчук, В.І. Галинська, Л.І. Грищенко та ін. – К.: ВСВ «Медицина», 2010. – 224 с. – ISBN 978-617-505-079-8.
7. **Ступин Л.П., Лапицкий А.Н.** Английский язык на конференциях. – Л.: Изд-во ЛГУ, 1984. – 142 с.
8. **Erwin Riedel, Christoph Janiak.** Anorganische Chemie. – Gruyter; Auflage: 5 (2007). – ISBN-10: 3110174391; ISBN-13: 978-3110174397.
9. **Hans-Dieter Dörfler.** Grenzflächen und kolloid-disperse Systeme: Physik und Chemie [Gebundene Ausgabe] – Springer; Auflage: 1 (7. März 2002) – 989 S. – ISBN-10: 3540425470; ISBN-13: 978-3540425472.
10. **Leander Frank, Hans-Georg Jank, Inge Jank, Helmut Scholz.** Deutsch komplex: Chemie zur Studienvorbereitung für Ausländer (Aufbaukurs und Vokabelverzeichnis). – VEB Verlag Enzyklopädie Leipzig (Deutsch komplex), 1985. – 352 S.
11. **Matthias Otto.** Analytische Chemie. – Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA; Auflage: 4. überarb. u. erg. Auflage (18. April 2011). – 694 S. ISBN-10: 3527328815; ISBN-13: 978-3527328819.
12. **K. Peter C. Vollhardt, Neil E. Schore.** Organische Chemie [Gebundene Ausgabe] – Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA; Auflage: 5. Auflage (16. November 2011) – 1480 S. – ISBN-10: 3527327541; ISBN-13: 978-3527327546.
13. **Peter W. Atkins, Julio de Paula.** Physikalische Chemie: Auflage v. 4 [Gebundene Ausgabe] – Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA; Auflage: 4. vollständig überarbeitete Auflage (20. September 2006) – 1220 S. – ISBN-10: 3527315462; ISBN-13: 978-3527315468.
14. **Thomas Engel, Philip Reid.** Physikalische Chemie, 2006. – 1264 S. – ISBN: 978-3-8273-7200-0.
15. **Akhmetov N.S.** General and Inorganic Chemistry. – Moscow: Mir Publishers, 1983. – 670 p.
16. **Dickson T.R.** Introduction to Chemistry. – 7th edition / Thomas R. Dickson. – New York: John Wiley and Sons, Inc., 1995. – Appendix: 1. Some useful conversion factors (Ap 1.1-Ap 1.3); 2. Using a hand calculator in chemistry (Ap 2.1-Ap 2.4); 3. Using the VSEPR Theory (Ap 3.1-Ap 3.4); 4. Balancing redox equations (Ap 4.1-Ap 4.11); 5. Organic patterns (Ap 5.1-Ap 5.3); 6. Materials for activities and chemistry an action exercises (Ap 6.1-Ap 6.8); 7. Glossary (Gl. 1-Gl. 15); Answers to selected questions (An 1-An 18); Index (in 1-in 8). – ISBN 0-741-04390-7.

17. **Housecroft C.E.** Chemistry: An Introduction to Organic, Inorganic and Physical Chemistry. – 3rd edition / Catherine E. Housecroft, Edwin C. Constable. – Edinburg Gate (England): Pearson Education Limited, 2006. – 1285 p. (17. Thermodynamics: p. 530-574): tabl., Fig – About the authors (+ photo). – Elements Table, Periodic table. – The Nobel Foundation: p.p. 75; 82; 83; 84; 107; 178; 184; 195; 404; 413; 451; 455; 557; 585; 601; 628; 738; 813; 916; 1165. – Appendix: p.p. 1184-1220. – ISBN 0.131.27567.4.
18. **Kovalsky Ivan.** Chemical Dictionary English-German-French-Ukrainian in two volumes. – Vol. 1. – Lviv: NTSh, 1999. – 669 p. – ISBN 966-7155-45-5.
19. **Slabaugh W.H., Parsous T.D.** General Chemistry. – USA, 1966. – 284 p.
20. **The Penguin Dictionary** of Chemistry. – sec. edition. – Published by the Penguin Group.
21. **Webster's new world** dictionary of the American language. – Cleveland, New-York, 1957.–329 p.

Використані джерела інформації

1. **Аналітична хімія:** Підручник / Н.К. Федущак, Ю.І. Бідниченко, С.Ю. Крамаренко та ін. – Вінниця: Нова книга, 2012. – 640 с.: іл. – Перелік завдань для підсумк. Контролю: с. 611-619. – Довідк. табл.: с. 620-630 (6 табл.). – Бібліогр.: с. 631-633 (28 назв) – Предмет. показчик: с. 634-636. – ISBN 978-966-382-372-0.
2. **Англійська мова** для фармацевтів: підручник / Аврахова Л.Я., Паламаренко І.О., Яхно Т.В. та ін. / За ред. Л.Я. Аврахової. – Київ: Медицина, 2009. – 368 с. – Додатки: с. 215-364. – ISBN 978-966-10-0061-1.
3. **Англо-русский словарь** по химии и переработке нефти. – Изд. 2-е, перераб., доп. – Около 60.000 терминов. – Москва: Русский язык, 1975. – 768 с. – Прилож.: с. 602-759. – Библиогр.: с. 760-767 (371 назв.).
4. **Англо-русский химико-технологический словарь.** 30.000 терминов. – М.: Сов. энциклопедия, 1966. – 736с.
5. **Англо-український словник** / Гороть Є.І., Коцюк Л.М., Малімон Л.К., Павлюк А.Б. / Під заг. керівництвом Є.І. Гороть. – Вінниця: Нова Книга, 2006. – 1700 с. – ISBN 966-382-012-8.
6. **Англо-український-російський словник** усталених виразів. – Київ-Тернопіль: Укр. енциклопедія; Ной, 1992. – 493 с. – ISBN 5-88500-047-6.
7. **Англо-український словник:** У 2 т. – Близько 120 000 слів / Склав М.І. Балла. – К.: Освіта, 1996. – Т. 1. – 752 с. – ISBN 5-330-03081-1; Т. 2. – 712 с. – ISBN 5-330-03081-1.
8. **Ахметов Н.С.** Общая и неорганическая химия. Учебн. для вузов. – 4-е изд., испр. – Москва: Высш. шк., Изд. центр "Академия", 2001. – 743 с.
9. **Беженар В.П.** Процеси і апарати хімічної технології: Навчально-методичний посібник / В.П. Беженар, О.Л. Пастернак. – Івано-Франківськ – Калуш: Прикарп. нац. ун-т ім. В. Стефаника. – 2008. – 202 с.: іл., табл. – Бібліогр.: с. 189-191 (31 назва). – Предмет. показчик: с. 192-201.
10. **Бех П.О.** Англійська мова: Навч. посібник. – К.: Либідь, 2001. – 320 с.
11. **Білий О.В., Біла Л.М.** Фізична і колоїдна хемія. – Київ: Вища шк., 1981. – 128 с.
12. **Бобрівник Л.Д., Руденко В.М., Лезенко Г.О.** Органічна хімія: Підручник. – Київ-Ірпінь: Перун, 2005. – 544 с. – ISBN 966-569-132-5.
13. **Большая Медицинская Энциклопедия.** – М.: Сов. энциклопедия, 1974 – 1989. – Т.1-30.
14. **Большая Советская Энциклопедия.** – М.: Сов. энциклопедия, 1970-1978. – Т.1-50.
15. **Большой англо-русский политехнический словарь.** В 2-х том. Прибл. 200.000 терминов / С.М. Баринов, А.Б. Борковский, В.А. Владимиров и др. – М.: Рус. яз., 1991. – Т.1. – 701 с.; Т.2. –20 с.
16. **Бонк Н.А., Котий Г.А. Лукьянова Н.А.** Учебник английского языка. – 1995. – Ч. 1. – 405 с. – Ч.2, 416 с.
17. **Бурячок А.А.** Орфографічний словник. – К.: Наукова думка, 1995. – 400с.
18. **Воловенко Ю.М.** Ядерний магнітний резонанс: Підручник для студ. вищ. навч. закл.; Затвер. Мін. освіти і науки України (протокол рішення колегії №14/18-Г-1287 від 01.12.2006 р.). – К.; Ірпінь: Перун, 2007. – 476 с.: іл., табл. – Предмет. показчик: с. 463-469. – Порт. і біогр. дані авт. на обкл. – ISBN 978-966-569-246-1.
19. **Галин М.** Російсько-український медичний словник. – К., 1928.
20. **Гетьманчук Ю.П., Братичак М.М.** Хімія високомолекулярних сполук: Підручник. – Львів: Вид-во нац. ун-ту «Львівська політехніка», 2008. – 400 с. – 2.4. Швидкість радикальної полімеризації: с. 127-133; 2.5. Молекулярно-масовий розподіл під час радикальної полімеризації: с. 133-134; 2.7. Термодинаміка полімеризації: с. 138-145. – Бібліогр.: с. 456 (15 назв). – ISBN 978-966-553-807-3.
21. **Головащук С.І.** Словник-довідник з правопису та слововживання / За ред.. В.М. Русанівського. – К.: Наукова думка, 1989. – 832 с.
22. **Голоскевич Г.К.** Правописний словник. – К.: Унів. вид-во «Пультари», 2006. – 464 с.~40000 сл.-13-е вид.

23. **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.
24. **Гонський Я.І., Максимчук Т.П., Калинський М.І.** Біохімія людини: Підручник. – Тернопіль: Укрмедкнига, 2002. – 744 с. – ISBN 966-7364-17-8.
25. **Городкова Ю.И.** Латинский язык (для мед. и фарм. училищ). Изд. 3. – Ростов-на-Дону: Феникс, 2003. – 352 с. – (Серия «Учеб. для сред. профес. образ.»). – ISBN 5-222-04070-4.
26. **Гороть Є.І., Белова С.В., Малімон Л.К.** Українсько-англійський словник. – Вінниця: НОВА КНИГА, 2009. – 1040 с. – ISBN 978-966-382-189-4.
27. **Грінченко Б.** Словарь української мови: В 4-х т. – К.: Наукова думка. – Т.1. – 1996. – 496 с.; Т.2. – 1996. – 588 с.; Т.3. – 1996. – 516 с.; Т.4. – 1997. – 616 с.
28. **Губський Ю.І.** Біоорганічна хімія. – 2-ге видання. – Київ-Вінниця: Нова книга, 2007. – 432 с.
29. **Губський Ю.І.** Біологічна хімія: Підручник. – 2-ге вид. – Вінниця: Нова книга, 2009. – 664 с. – ISBN 978-966-382-186-3.
30. **Гуцол М.І., Рудик О.В.** Українсько-латинський тлумачний словник клінічних термінів: Посібник. – Івано-Франківськ: Видавець Кушнір Г.М., 2007. – 428 с. – ISBN 978-966-1521-02-4.
31. **Діденко О.** Російсько-український словник математичної термінології. – Запоріжжя, 1926.
32. **Дорошенко Т.С.** Великий комплексний словник української мови. Словник термінів: арифметика, алгебра, геометрія, біологія, хімія, географія. – Біля 160 000 слів. – Харків: Торсінг плюс, 2009. – 768 с. – ISBN 978-966-404-994-5.
33. **Дубровський В.** Російсько-український технічний словник. – К., 1926.
34. **Дяків О.Ю., Петришин М.Й.** Lingua Latina (посібник з латинської мови для студентів гуманітарних факультетів). – Івано-Франківськ: Гостинець, 2006. – 228 с. – ISBN 966-8207-58-0.
35. **Энциклопедия полимеров.** – В 3-х томах / Глав. ред. В.А. Каргин (Т.1); В.А. Кабанов (Т.2; Т.3). – М.: Сов. энциклопедия. – 1972. – Т.1. – 1224 стб.; 1974. – Т.2. – 1032 стб.; 1977. – Т.3. – 1152 стб.
36. **Етимологічний словник української мови:** У 7 т.-К.: Наукова думка, 1982.-Т.1.-632с.; 1985.-Т.2.-571 с.; 1989.-Т.3.-551с.; 2004.-Т.4.-655с.; 2006. – Т.5. – 704с.
37. **Загальна і біоорганічна хімія:** Підручник / О.І.Карнаухов, Д.О.Мельничук, К.О.Чеботько, В.А.Копілевич. – Вінниця: Нова книга, 2003. – 244 с.
38. **Загнітко А.П., Данилюк І.Г.** Великий сучасний англо-український українсько-англійський словник. – Донецьк: БаО, 2008. – 1008 с. – ISBN 978-966-338-299-9.
39. **Загоруйко О.Я.** Великий універсальний словник української мови: 20 словників в 1: епітетів, паронімів, омонімів, антонімів, синонімів, російсько-український та українсько-російський, орфографічний, фразеологічний, іншомовних слів, тлумачний, орфоепічний, словотворчий, етимологічний, літературознавчих термінів, мовознавчих термінів, діалектизмів, етнографічний, українських назв спорідненості та своєцтва, винятків, складних випадків перекладу з російської мови. – Харків: Торсінг плюс, 2009. – 768 с. – ISBN 978-966-404-911-2; ISBN 978-966-404-910-5.
40. **Закалюжний М.М., Янков А.В., Чолач В.В.** Латинська мова і основи медичної термінології: Підручник. – Тернопіль: Укрмедкнига, 1999. – 276 с. – Вправи, контрольні запитання: після тем. – Додатки: с. 183-274. – ISBN 966-7364-23-2.
41. **Звонська-Денисюк Л.Л.** Давньогрецька мова: Підручник. – К.: Томіріс, 1997. – 592 с. – 148 лекцій. – Розділи: Фонетика (с. 13-36); Морфологія (с. 37-331); Словотворення (с. 332-352); Синтаксис (с. 353-514); Діалектологія (с. 515-529); Метрика (с. 530-543). – Список умовних скорочень: с. 545-548. – Давньогрецько-український словник: с. 549-589. – ISBN 5-87-498-095-4.
42. **Зубков М.** Сучасний український правопис: комплексний довідник.-Х.: Торсінг, 2002.-208 с.
43. **Іваницький С., Шумлянський Ф.** Російсько-український словник. – К.: Обереги, 2006. – 528 с.
44. **Іванов С.В., Сокольський Г.В., Бережний Є.О.** Хімія: Підручник. – вид. 2-ге, доопрацьоване. – К.: Вид-во нац. авіаційного ун-ту «НАУ-друку», 2009. – 348 с. (англ. мовою). – ISBN 978-966-598-484-9.
45. **Кан Р., Дермер О.** Введение в химическую номенклатуру – М.: Химия, 1983. – 224 с.
46. **Караванський Святослав.** Практичний словник синонімів української мови.-К.: Укр.-канад. спільне підприємство “Кобза”, 1993. – 472 с.
47. **Караванський С.** Російсько-український словник складної лексики. 2-ге видання, доповн. і виправ. – Львів: БаК, 2006.-562 с.
48. **Караванський С.** Російсько-український словник складної лексики. Словники ХХІ століття. – К., 1998. – 710с.
49. **Кипарисов С.С., Либенсон Г.А.** Порошковая металлургия: Учебник. – 2-е изд. – Москва: Металлургия, 1980. – 496 с.
50. **Кисільов В.** Медичний російсько-український словник. – Одеса, 1928.
51. **Ковалева Е.Н., Рахманова Н.Н., Трахтенберг Н.А.** Пособие педагогического развития навыков чтения научной литературы на английском языке. – К.: Наукова думка, 1982. – 215 с.

52. **Ковальський Іван.** Англо-німецько-французько-український хемічний словник. – У 2-х томах. – Львів-Торонто: Наук. товариство ім. Шевченка, 1999. – Т.І. – 669с.; Т.ІІ. – 387 с.
53. **Ковальчук Є.П., Решетняк О.В.** Фізична хімія: Підручник. – Львів: ВЦ Львів. нац. ун-ту ім. І. Франка, 2007. – 800 с. – Додатки: с. 753-759 (7 табл.). – Бібліогр.: с. 760-762 (53 назви). – Азбуко-іменний покажчик: с. 763-765. – Азбуко-предметний покажчик: с. 766-788. – ISBN 978-966-813-540-0.
54. **Козирський В., Шендеровський В.** Словник фізичної лексики: українсько-англійсько-німецько-російський (Ukrainian-English-German-Russian Physical Lexicon). – К.: Рада, 1996. – 30 тис. лексем. – Англ. покажчик: с. 497-633; Нім. покажчик: с. 635-789; Рос. покажчик: с. 791-932. – ISBN 966-7087-00-X.
55. **Коновалюк Дмитро.** Російсько-український технічний словник. – Луцьк: Візор, 1993.-1047 с.
56. **Коновалюк Дмитро.** Літера Г в українському слові. Навчальний посібник. – Луцьк: Луцьк. держ. техніч. ун-т, 2001.-46 с.
57. **Кононський О.І.** Біохімія тварин: Підручник. – 2-ге видання, переробл. і допов. – К.: Вища шк., 2006. – 454 с.
58. **Крамаренко В.П.** Токсикологічна хімія: Підручник / Пер. з рос. – Київ: Вища школа, 1995. – 424 с. – ISBN 5-11-004309-4.
59. **Криль Я.А., Флюнт О.Р., Криль Г.В.** Матеріалознавство: Тлумачний словник: Навчальний посібник. – У 2-х том. / За ред. Я.А. Криля. – Львів: Новий світ-2000, 2011. – Т. 1 (А-М). – 432 с. – Т. 2 (Н-Я). – 449 с. – ISBN 978-966-418-145-4.
60. **Ластухін Ю.О., Воронов С.А.** Органічна хімія: Підручник. – 2-ге вид., перероб., допов. – Львів: Центр Європи, 2001. – 864 с. – ISBN 966-7022-19-6.
61. **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.
62. **Левітін Є.Я., Бризицька А.М., Ключєва Р.Г.** Загальна та неорганічна хімія: Підручник / Під заг. Ред.. Є.Я. Левітіна. – Вінниця: Нова книга, 2003. – 468 с.: іл. (55 рис.). – Табл. 39. – Предметний покажчик: с. 460-463. – ISBN 5-7766-0784-1.
63. **Литвинов В.Д.** Латинська мова: Елементарний курс. – 2-ге вид., випр. і доп. – К.: КМ Академія, 2002. – 95 с. – ISBN 966-518-014-2.
64. **Лінкевич Є. та ін.** Російсько-український словник ділової мови. – Харків, 1926.
65. **Лобода В.Б.** Фізичні основи вакуумної техніки: навчальний посібник. – Ч.І. – Суми: Університетська книга, 2011. – 253 с. – Бібліогр.: с. 250-252 (35 назв). – ISBN 978-966-680-566-2.
66. **Луцевич Д.Д.** Довідник з хімії. – Львів: НВФ «Українські технології», 2005. – 420 с.
67. **Математическая энциклопедия** / Глав. ред. И.М. Виноградов. – М.: Сов. энциклопедия. – 1977. – Т.1. – 1152 стб.; 1979. – Т.2. – 1104 стб.
68. **Медична хімія: підручник** / В.О. Калібабчук, В.І. Галинська, Л.І. Грищенко та ін.. – К.: ВСВ «Медицина», 2010. – 224 с. – ISBN 978-617-505-079-8.
69. **Миронович Л.М., Мардашко О.О.** Медична хімія: Навч. посбник. – К.: Каравела, 2008. – 165 с.: іл. (36 рис.). – Табл. 16. – 4. Фізико-хімія поверхневих явищ: с. 104-154. – Бібліогр.: с. 155 (6 назв). – Додатки: с. 156-162. – ISBN 966-8019-69-5.
70. **Михалічко Б.М.** Курс загальної хімії. Теоретичні основи: Навч. посіб. – К.: Знання, 2009. – 548 с.: іл. (255 рис.). – 24 табл. – Бібліогр.: с. 511 (21 назва). – Додатки: с. 512-542 (12 табл.). – Предмет. покажчик: с. 543-548. – ISBN 978-966-346-712-2.
71. **Мороз А.С., Луцевич Д.Д., Яворська Л.П.** Медична хімія. – Вінниця: НОВА КНИГА, 2006. – 776 с. – ISBN 966-8609-53-0.
72. **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.
73. **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.
74. **Нечай С.** Російсько-український медичний словник з іншомовними назвами.-15000 слів.-К.: Укр. лікар. тов-во у Києві; Благодійний фонд «Третє тисячоліття», 2000. – 432с.
75. **Нечволод Л.І.** Сучасний словник іншомовний слів. – Харків: Торсінг-плюс, 2007. – 768 с. – ISBN 966-404-273-3; ISBN 978-966-404-277-9.
76. **Нижник В.В., Нижник Т.Ю.** Фізична хімія полімерів: Підручник. – К.: Фітосоціоцентр, 2009. – 424 с.: іл. (рис. 344). – Табл. 15. – Бібліогр.: після гл. (94 назви). – Додаток: 18 світлин. – ISBN 978-966-306-149-2.
77. **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.

78. **Новий англо-український медичний словник.** – Близько 75.000 термінів / перекладачі Л.І. Шевченко, О.І. Ніка, Л.В. Шулінова, О.І. Хом'як / За ред. В.Л. Ривкіна, М.С. Бенюмовича; відп. ред. Л.І. Шевченко, В.І. Шматко. – Київ: Арій, 2009. – 784 с. – ISBN 978-966-498-089-7.
79. **Оленич Роман.** *Lingua Latina* / Роман Оленич, Ігор Оленич, Богдан Чернюх. Вид. 2-ге, виправ. і доп. (Рекомен. Міністерства освіти і науки України (Лист №1/11-2060 від 23.05.2003)). – Львів: Світ, 2008. – 472 с.: іл. – ISBN 978-966-603-273-0.
80. **Опейда Й.О., Швайка О.П.** Тлумачний термінологічний словник з органічної та фізико-органічної хімії (українсько-російсько-англійський). – К.: Наукова думка, 1997. – 532 с.: 2561 терм. – Бібліогр.: с. 527-532 (96 назв). – Алфав. указ. рус. термінів: с. 438-478. – English index: p. 479-519. – Префікси та суфікси в хім. назовництві: с. 520-522. – Назви хім. елементів та наймен. простих речовин: с. 523-526. – ISBN 966-00-0039-1.
81. **Осипів М.** Російсько-український словник потрібних в діловодстві слів. – Харків, 1926.
82. **Паночіні С.** Словник біологічної термінології. – Харків, 1931.
83. **Ревак Н.Г.** Латинська мова (для неспеціальних факультетів): Підручник / Надія Ревак, Володимир Сулим. – Вінниця: Нова книга, 2009. – 440 с. – ISBN 966-8609-97-2 (вид. перше); ISBN 978-966-382-182-5 (вид. друге).
84. **Романова Н.В.** Загальна та неорганічна хімія. – Київ: Ірпінськ: ВТФ «Перун», 1998. – 480 с.
85. **Російсько-український словник.** – У 3-х томах / Ред. колегія: Й.А.Багмут, І.К.Білодід, С.І.Головащук та ін. – К.: Наукова думка, 1970. – Т.1. – 700 с.; Т.2. – 756 с.; Т.3. – 727 с.
86. **Російсько-українсько-англійський словник з механіки** / Уклад. В.М. Бастун, Я.М. Григоренко, В.А. Широков. – Київ: Наук. Думка, 2008. – 511 с. (Словники України). – ISBN 978-966-00-0870-8.
87. **Російсько-Український словник наукової термінології:** Математика, фізика, техніка, науки про Землю та Космос / В.В. Гейченко, В.М. Завірюхіна, О.О. Зеленюк та ін. – Київ: Наук. Думка, 1998. – ISBN 5-12-004273-2.
88. **Русско-английский словарь:** Ок. 55 000 слов. С приложением кратких сведений по английской грамматике и орфоэпии, сост. А.И. Смирницким / Сост. О.С. Ахманова, З.С. Выгодская, Т.П. Горбунова и др.; под общ. рук. А.И. Смирницкого. – 14-е изд., стереотип., под ред. О.С. Ахмановой. – М.: Рус. яз., 1987. – 768 с.
89. **Саврук М.П.** Українсько-англійський науково-технічний словник. – Понад 120.000 слів та словосполучень. – К.: Наук. думка, 2008. – 912 с. – (Словники України). – ISBN 978-966-00-0803-8.
90. **Свирижев Ю.М., Пасеков В.П.** Основы математической генетики. – Москва, Наука, 1982. – 510 с.: ил. (рис. 39). – Библиогр.: после гл.
91. **Світлична Є.І., Толлок І.О.** Латинська мова: Підручник. – Київ: Центр учбової л-ри, 2011. – 438 с. – Лат. крилаті вислови: с. 361-366. – Алфав. список бот. назв рослин: с. 368-377. – Лат.-укр. словник: с. 378-415. – Укр.-лат. словник: 416-437. – ISBN 978-611-01-0241-4.
92. **Сліпушко Оксана.** Новий словник іншомовних слів: Слова і словосполучення. – 20.000 слів. – К.: Аконті, 2007. – 848 с. – ISBN 978-966-8001-31-4.
93. **Сліпушко О.М.** Тлумачний словник чужомовних слів в українській мові. – К.: Криця, 1999. – 507с.
94. **Словарь-справочник по трению, износу и смазке деталей машин** / Е.Л. Шведков, Д.Я. Ровинский, В.Д.Зозуля, Э.Д.Браун.-К.: Наукова думка, 1979. – 188с.
95. **Словник іншомовних слів** / За ред. член.-кор. АН УРСР О. Мельничука. – К., 1974.
96. **Словник української мови.** – 136.302 слів. – Т.І-ХІ. – К.: Наукова думка, 1970-1980. –Т.І.-ХІ.– 8535 с.
97. **Словник української мови.** – У 20-ти томах. – Київ: Наукова думка, 2010. – Т. 1. (А-Б) / Уклад.: Л.Л. Шевченко, В.В. Чумак, Г.М. Ярун, І.В. Шевченко, О.В. Бугаков, В.М. Білоноженко. – 912 с. – 11.530 словникових статей (А – 4388; Б - 7142). – Автор. список літерат. джерел Словника: с. 59-61. – Література: с. 63-66 (Словники: 43 назви; наук. праці: 120 назв). – Список осн. умов. скорочень: с. 61-62. – А: с. 67-297. – Б: с. 298-717. – Показчик словосполучень: с. 718-846. – Список реєстрових слів: с. 847-911. – (Наук. видання; з кінця XVIII до кінця 2010 р.). – ISBN 978-966-00-1050-5. – ISBN 978-966-00-1051-2 (Т. 1).
98. **Словник фразеологізмів української мови** / В.М.Білоноженко, І.С.Гнатюк, В.В.Дятчук, Н.М.Неровня, Т.О.Федоренко. – К.: Наукова думка, 2003. – 1104 с.
99. **Степаненко О.М., Рейтер Л.Г., Ледовських В.М., Іванов С.В.** Загальна та неорганічна хімія. – У 2-х ч. – К.: Педагогічна преса, 2000. – 784 с. – ISBN 955-7320-13-8.
100. **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.
101. **Ступин Л.П., Лапицкий А.Н.** Английский язык на конференциях. – Л.: Изд.-во ЛГУ, 1984. – 142 с.
102. **Сучасна українська літературна мова.** – 2-ге вид. / М.Я. Плющ, С.П. Бевзенко, Н.Я. Грипас та ін. / За ред. М.Я. Плюща. – К.: Вища шк., 2000. – 432 с.

103. **Сучасна українська літературна мова.** – 6-те вид. / Авт.: М.Я. Плющ, С.П. Бевзенко, Н.Я. Грипас та ін. / За ред. М.Я. Плюща. – К.: Вища шк., 2006. – 432 с.
104. **Сучасна українська мова** / О.М. Григор'єв, С.Є. Долومان, Ю.В. Лисенко та ін. / За ред. О.Д. Пономарева. – К.: Либідь, 1997. – 400с.
105. **Сучасна українська літературна мова.** – 2-ге вид. / А.П. Грищенко, Л.І. Мацько, М.Я. Плющ та ін. / За ред. А.П. Грищенка. – К.: Вища шк., 1997. – 496с.
106. **Сучасна українська мова.** – 2-ге вид. / М.Я. Плющ, С.П. Бевзенко, Н.Я. Грипас та ін. / За ред. М.Я. Плюща. – К.: Вища шк., 2000. – 432с.
107. **Сучасна українська мова: Підручник** – 3-тє вид. / О.Д. Пономарів, В.В. Різун, Л.Ю. Шевченко та ін. / За ред. О.Д. Пономаріва. – К.: Либідь, 2005. – 488 с.
108. **Сучасний словник іншомовних слів** / Укладачі: О.І Скопненко Т.В. Цимбалюк. – К.: Довіра, 2006. -789 с.
109. **Тлумачний термінологічний словник** з органічної та фізико-органічної хімії (українсько-російсько-англійський) / Уклад. Й. Опєда, О. Швайка. – Київ: Наук. думка, 1997. – 533 с. – Алфавит. указ. рус. терминів: с. 438-478. – English index: р. 479-519. – Додатки: с. 520-526. – Бібліогр.: с. 530-532 (96 назв).
110. **Токсикологічна хімія** харчових продуктів та косметичних засобів: Підручник / С.А. Воронов, Ю.Б. Стецишин, Ю.В. Панченко, В.П. Васильєв / За ред. С.А. Воронова. – Львів: Вид-во львівської політехніки, 2010. – 316 с.: іл. – Бібліогр.: с. 287-305 (328 назв). – Термінологічний словник: с. 306-311. – Предмет. Показчик: с. 312-314. – ISBN 978-617-607-001-6.
111. **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. показчик: с. 449 – 453. – Імен. показчик: с. 454 – 457. – Бібліогр.: С. 458 – 459 (42 назви). – ISBN 966 – 7890 – 33– 3.
112. **Український правопис** / АН України, Ін-т мовознавства ім. О.О.Потебні; Ін-т української мови. 4-те вид., випр. й доп. – К.: Наукова думка, 1993. – 240с.
113. **Український правопис.** – Вид. 3-тє.- К., 1990; – Вид. 4-тє. – К., 1993.
114. **Українсько-англійський словник:** Фізика, Математика, Астрономія, Хемія, Екологія. – Ч. II: українсько-англійська / Ольга Кочерга, Євген Мейнарович. – Вінниця: Нова книга, 2010. – XXXIV + 1566 с. – ISBN 978-966-382-244-0. – ISBN 978-966-382-242-6 (Серія).
115. **Фармацевтична хімія:** Навчальний посібник [перероб. і допов.] / За заг. ред. П.О. Безуглого / 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.
116. **Фізико-хімія полімерів:** Підручник / Л.Д. Масленнікова, С.В. Іванов, Ф.Г. Фабуляк, З.В. Грушак. – Київ: НАУ-друк, 2009. – 312 с. – ISBN 978-966-598-568-6. – (Серія «Сучасний університетський підручник»).
117. **Цисык А.З., Швайко Е.С.** Латинский язык с основами медицинской терминологии. – Минск: Новое знание, 2003. – 303 с. – (Медицинское образование). – ISBN 985-475-025-6.
118. **Чумак В.Л., Іванов С.В.** Фізична хімія: Підручник. – Київ: НАУ-друк, 2007. – 648 с.: іл. – Бібліогр.: с. 636 (20 назв). – ISBN 978-966-598-403-0.
119. **Чуракова Л.П.** Латинсько-український та українсько-латинський словник. – Понад 25.000 слів та словосполучень. – К.: Чумацький шлях, 2009. – 616 с. – ISBN 966-8272-15-3.
120. **Шевченко А.Ф.** Основи медичної і біологічної фізики: Підручник. – Київ: Медицина, 2008. – 656 с. + 2 с. кол. вкл. – ISBN 978-966-10-0022-2.
121. **Яковенко Н.М., Миронова В.М.** Латинська мова: Підручник. – К.: Знання, 2005. – 541 с. – (Вища освіта ХХІ століття). – ISBN 966-8148-73-8.
122. **Яременко Василь, Сліпушко Оксана.** Новий словник української мови у 3-х том. 200.000 слів. Видання друге, виправлене. – К.: Аконт, 2007. – Т.1. – 926 с. – Т.2. – 926 с. – Т.3. – 862 с.: Бібліогр.: с. 7-8. – ISBN 966-8001-10-9; ISBN 966-8001-11-7 (1 том); ISBN 966-8001-12-5 (2 том); ISBN 966-8001-13-3 (3 том).
123. **Яременко В.В., Сліпушко О.М.** Новий тлумачний словник української мови. У 3-х томах. 200 000 слів. –2006. –К.: Аконт. – Т.1. – 926 с.; Т.2. – 1926 с.; Т.3. – 862 с.
124. **Akhmetov N.S.** General and Inorganic Chemistry. – Moscow: Mir Publishers, 1983. – 670 p.
125. **Avrachova L., Palamarenko I., Jachno T.** and ets. English for Pharmacists: a textbook for students of institutions of higher pharmaceutical education / Edited by Associate Professor L. Avrachova. – Kyiv: Medicine, 2009. – 368 p. – ISBN 978-966-10-0061-1.
126. **Clayden J.** Organic chemistry / Jonathan Clayden, Nick Greeves, Stuart Warren, Peter Wothers. – Oxford University Press, 2008. – 1515 p.: Index (p.p. 1491-1512); Abbreviations (p. 1513); Periodic tables (p.p. 1514-1515) Cover illustration. – ISBN 978-0-19-850346-0.

127. **Comprehensive Ukrainian-English Dictionary** / by Ye.F. Popov, M.I. Balla. – 2nd Rev. Edit. – Over 150.000 words and expressions. – Kyiv: Chumatskiy shliakh, 2003. – 636 p.
128. **Dickson T.R.** Introduction to Chemistry. – 7th edition / Thomas R. Dickson. – New York: John Wiley and Sons, Inc., 1995. – Appendix: 1. Some useful conversion factors (Ap 1.1-Ap 1.3); 2. Using a hand calculator in chemistry (Ap 2.1-Ap 2.4); 3. Using the VSEPR Theory (Ap 3.1-Ap 3.4); 4. Balancing redox equations (Ap 4.1-Ap 4.11); 5. Organic patterns (Ap 5.1-Ap 5.3); 6. Materials for activities and chemistry an action exercises (Ap 6.1-Ap 6.8); 7. Glossary (Gl. 1-Gl. 15); Answers to selected questions (An 1-An 18); Index (in 1-in 8). – ISBN 0-741-04390-7.
129. **English-Russian Technical Dictionary.** – 80.000 terms / Edited by A.E. Chernukhin. – 2nd ed. – Moscow: Soviet Encyclopedia, 1971. – 672 p. – Table: p. 647-671.
130. **English- Ukrainian Dictionary:** Physics, Mathematics, Astronomy, Chemistry, Ecology. – Part I: English-Ukrainian / Olha Kocherga, Eugen Meinarovich. - Vinnytsia: Nova Knyha. 2010. – XXXIV + 1390 p.(Part I). – Part II: Ukrainian-English Dictionary. – XXXIV + 1566 p.(Part II). – ISBN 978-966-382-243-3; (Part I). – ISBN 978-966-382-244-0 (Part II). – ISBN 978-966-382-242-6 (Ser.).
131. **Housecroft C.E.** Chemistry: An Introduction to Organic, Inorganic and Physical Chemistry. – 3rd edition / Catherine E. Housecroft, Edwin C. Constable. – Edinburg Gate (England): Pearson Education Limited, 2006. – 1285 p. (17. Thermodynamics: p. 530-574): tabl., Fig – About the authors (+ photo). – Elements Table, Periodic table. – The Nobel Foundation: p.p. 75; 82; 83; 84; 107; 178; 184; 195; 404; 413; 451; 455; 557; 585; 601; 628; 738; 813; 916; 1165. – Appendix: p.p. 1184-1220. – ISBN 0.131.27567.4.
132. **Hunt Andrew.** The complete A-Z chemistry handbook. – 2nd ed. – Great Britain: Hodder and Stoughton Educational, 2010. – 396 p. – ISBN 0-340-77218-2.
133. **Kovalsky Ivan.** Chemical Dictionary English-German-French-Ukrainian in two volumes. – Vol. 1. – Lviv: NTSh, 1999. – 669 p. – ISBN 966-7155-45-5.
134. **Martin Alan, Harbison Samuel A.** An Introduction to Radiation Protection. – 3rd ed. – Published by Chapman & Hall, 2-6 Boundary Row, London, 1986. – 247 p. – ISBN 0-412-27810-3.
135. **Ord Dennis.** Exploring chemistry. – Printed and bound in Canada by John Deyell Company, 1986. – 356 p. – ISBN 0-07-548621-0.
136. **The penguin dictionary of chemistry.** – 2nd ed. / Edited by D.W.A. Sharp. – Printed in England by Clays Ltd, 1990. – 434 p. – ISBN 0-14-051232-2.
137. **Sirenko H.A., Yemets A.V., Kozuby V.I., Havryshkiv O.V.** English-Ukrainian Dictionary of chemistry, physics and mechanics of aintifricion polumers. – About 13.000 terms. – Ivano-Frankivsk: Plai, 2004. – 250 p. – ISBN 966-640-158-8.
138. **Slabaugh W.H., Parsous T.D.** General Chemistry. – USA, 1966. – 284 p.
139. **Webster's new world dictionary** of the American language. – Cleveland, New-York, 1957.–329 p.

Укладачі:

Кузишин Ольга Василівна – викладач кафедри неорганічної та фізичної хемії.

Кузишин Павло Романович – студент 1-го курсу Інституту історії, політології та міжнародних відносин.

Рецензент

Шийчук О.В. – доктор хімічних наук, професор кафедри неорганічної та фізичної хемії Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника.

НАВЧАЛЬНІ ПРОГРАМИ З ХЕМІЇ

УДК [621.1.016+536.2](075.8)+536.7

Г.О. Сіренко, Л.В. Базюк, Л.М. Солтис

Навчальна програма поглибленого вивчення спеціального курсу «Тепло- і масообмін у хемічній техноло́гії»

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

Сіренко Г.О., Базюк Л.В., Солтис Л.М. Навчальна програма поглибленого вивчення спеціального курсу «Тепло- і масообмін у хемічній техноло́гії». – Методична розробка. – Івано-Франківськ: Прикарп. нац. ун-т ім. В.Стефаника, 2012. – 4 с.

Репрезентовано навчальну програму поглибленого вивчення спеціального курсу «Тепло- і масообмін у хемічній техноло́гії». Програма містить розділи: «Прикладна термодинаміка», «Теплопередача», «Тепло- і масообмін», «Теплообмінні апарати». Затверджено на засіданні кафедри неорганічної та фізичної хемії 29 серпня 2012 року (протокол № 1).

Навчальна програма призначена для підготовки студентів за спеціальністю «Хемія» в університетах класичного типу. Літ. джерел 24.

Ключові слова: теплопередача, термодинаміка, теплообмінні апарати.

Програма посту́пила до редакції 19.09.2012; прийнята до друку 09.11.2012.

Теоретична частина

I. Прикладна термодинаміка

1. Цикли паросилових устав. Основні поняття про працездатність паросилових устав. Цикл Карно для водяної пари. Цикл Ренкіна. Вплив основних параметрів на к.к.д. циклу Ренкіна. Цикл з вторинним перегрівом пари. Цикл регенеративної паросилової устав. Цикл бінарної паросилової устав. Парогазовий цикл. Цикл устав з магнітогідродинамічним генератором.

2. Цикли холодникових устав. Основні поняття про працездатність холодникових устав. Холодоагенти. Вимоги до них. Цикли одноступеневої та двоступеневої парових компресійних холодникових устав. Цикл пароежекторної холодникової устав. Цикл абсорбційної холодникової устав. Цикл наднизького охолодження.

II. Теплопередача

1. Загальні означення. Види теплообміну: теплопровідність, конвекція, теплове випромінювання. Конвективно-кондуктивний, радіаційно-кондуктивний та радіаційно-конвективний теплообмін. Тепломасообмін.

2. Теплопровідність.

2.1. Загальні означення. Температурне поле. Термічний потенціал. Стаціонарне і нестаціонарне

поле. Одно-, дво- і тривимірне поле. Градієнт температур і температурний градієнт. Тепловий потік. Поверхнева та об'ємна густина теплового потоку.

2.2. Рівняння теплопровідності Фур'є. Коефіцієнт теплопровідності. Фізичний зміст і розмірність коефіцієнта теплопровідності. Інтегральне рівняння для витрати тепла.

2.3. Диференціальне рівняння теплопровідності. Коефіцієнти теплопровідності і температуропровідності. Фізичний зміст та розмірність коефіцієнтів теплопровідності і температуропровідності. Рівняння Кірхгофа-Фур'є, Пуассона і Лапласа.

2.4. Залежність теплопровідності від температури для газів, рідин та твердих тіл.

2.5. Рівняння тепловіддачі Ньютона-Ріхмана. Коефіцієнт тепловіддачі, його фізичний зміст і розмірність.

2.6. Теплопровідність при стаціонарному режимі.

2.6.1. Теплопровідність через одношарову плоску стінку. Коефіцієнт теплопровідності і термічний опір.

2.6.2. Теплопровідність через багатошарову плоску стінку. Коефіцієнт теплопровідності і термічний опір.

2.6.3. Теплопередача через одношарову плоску стінку. Коефіцієнт теплопередачі і термічний опір.

2.6.4. Теплопередача через багатошарову плоску стінку. Коефіцієнт теплопередачі і термічний опір.

2.6.5. Теплопровідність через одношарову і багатошарову циліндричну стінку. Лінійний коефіцієнт теплопровідності і лінійний термічний опір.

2.6.6. Теплопередача через одношарову і багатошарову циліндричну стінку.

2.6.7. Теплоізоляція. Критичний діаметр циліндричної стінки.

2.6.8. Шляхи інтенсифікації теплопередачі.

3. Конвективний теплообмін в однорідному середовищі.

3.1. *Основні положення і означення* конвективного теплообміну. Густина теплового потоку при конвективному теплообміні. Конвективна тепловіддача. Масові (об'ємні) і примусові сили, що діють на шари рідини. Вільна і примусова конвекція. Фізичні властивості рідин: кінематичний і динамічний коефіцієнти в'язкості, коефіцієнт стисливості, температурний коефіцієнт теплового розширення.

3.2. *Залежність коефіцієнта тепловіддачі* від причин виникнення руху рідини, режиму течії, властивостей рідини, розмірів і стану поверхні твердого тіла, температури рідини і стінки, стану межового шару Прандтля тощо. Гідродинамічний і тепловий межеві шари.

3.3. *Подібність і моделювання процесів* конвективного теплообміну. Одиночні явища, група і клас явищ. Елементи теорії подібності. Множини подібності. Числа подібності і критеріальні рівняння (рівняння подібності). Теореми подібності Кірпічова.

3.4. *Диференціальні рівняння конвективного теплообміну*. Гідродинамічна подібність процесів. Гідродинамічні числа подібності: гомохронності, Фруда, Ейлера, Рейнольдса.

3.5. *Теплова подібність процесів* теплопровідності і тепловіддачі. Теплові числа подібності: гомохронності, Фур'є, Пекле, Нуссельта. Безрозмірний коефіцієнт тепловіддачі. Система рівнянь конвективного теплообміну для тривимірної течії.

3.6. *Теплообмін під час вільної конвекції*. Число подібності Грасгофа. Критеріальні рівняння.

3.7. *Примусовий конвективний теплообмін*.

3.8. *Процедура критеріальної обробки* експериментальних даних під час моделювання конвективного теплообміну. Вибір визначальних параметрів.

4. Теплообмін випромінюванням.

4.1. *Опис процесу*. Основні означення. Види променистих потоків. Спектральне та інтегральне випромінювання. Спектральний та інтегральний потік випромінювання. Поверхнева густина потоку інтегрального випромінювання. Спектральна густина потоку випромінювання. Кутова густина потоку випромінювання. Інтенсивність (яскравість) випромінювання. Ізотропне та дифузне

випромінювання. Власне випромінювання тіла. Класифікація потоків та тіл за випромінюванням і поглинанням. Коефіцієнти поглинання, відбивання та пропускання. Абсолютно чорне, дзеркальне і прозоре тіла. Сірі і кольорові тіла.

4.2. *Основний закон поглинання*. Залежність спектрального коефіцієнта поглинання від коефіцієнта абсорбції та товщини прозорого шару тіла.

4.3. *Закони теплового випромінювання*. Закон Планка. Закон Релея–Джинса. Закон зміщення Віна. Закон Планка в безрозмірних координатах. Закон Стефана–Больцмана. Спектральна та інтегральна ступені чорноти сірого тіла. Закон Кірхгофа. Радіаційна, кольорова та яскрава чорні температури.

4.4. *Розподіл теплових потоків*. Ефективне випромінювання. Потік результуючого випромінювання.

4.5. *Теплообмін випромінюванням* між твердими тілами, що розділені прозорим середовищем. Методи дослідження променистого теплообміну. Теплообмін випромінюванням у системі тіл з плоскопаралельними поверхнями: без екранів і при наявності екранів.

4.6. *Складний теплообмін*.

III. Тепло- і масообмін

1. Диференціальні рівняння тепло- і масообміну: рівняння енергії, рівняння масообміну. Тепло- і масовіддача. Троїста аналогія. Тепло- і масообмін під час конденсації пари з парогазової суміші. Тепло- і масообмін під час випаровування рідини у парогазове середовище.

2. Тепло- і масообмін під час хемічних перетворень. Основне рівняння тепло- і масообміну під час хемічних перетворень. Число Льюїса–Семенова. Теплообмін між сумішшю газів та поверхнею розділу фаз.

3. Тепло- і масопереніс у вологих тілах. Основні закономірності тепло- і масопереносу. Зв'язок вологості з матеріалом. Хемічно, абсорбційно та осмотично зв'язана волога. Капілярно-пористі, колоїдні та колоїдно-капілярно-пористі вологі тіла. Основні закономірності переносу тепла і маси речовини в колоїдних капілярно-пористих тілах. Коефіцієнти дифузії. Масовий потік вологості.

4. Числа подібності тепло- і масопереносу: Фур'є, Ликова, Поснова, Кірпічова, Прандтля, Нуссельта, Гухмана. Критеріальні рівняння. Зовнішній тепло- і масопереніс. Критеріальні рівняння. Коефіцієнти тепла і речовини.

IV. Теплообмінні апарати

1. Тепловий розрахунок теплообмінних апаратів. Класифікація теплообмінних апаратів: рекуперативні і регенеративні теплообмінні апарати. Апарати змішування. Теплообмінники з внутрішніми джерелами енергії.

2. Основні положення і рівняння теплового розрахунку. Проектні (конструктивні) теплові розрахунки. Перевірочні теплові розрахунки.

3. Рівняння теплового балансу і теплопередачі: схема руху теплоносіїв в апаратах прямого току, протитічних, перехресного току, зі складним напрямком руху теплоносіїв (змішаного току). Характер зміни температури теплоносіїв під час прямиотічного і протитічного руху теплоносіїв. Характер зміни температур теплоносіїв вздовж поверхні теплообміну. Середня різниця температур і методи її розрахунку.

4. Розрахунок кінцевих температур робочих рідин: середній температурний напір і тепла виробність; кінцеві температури під час прямиотічної та протитічної схем руху теплоносіїв; порівняння прямиотічної з протитічною схемою руху теплоносіїв.

5. Метод визначення температур поверхні теплообміну. Тепловий розрахунок регенеративних теплообмінних апаратів.

Практичні заняття

1. Паросилова устава (цикл Ренкіна): опис принципової схеми, зображення циклу в $p-v$, $T-s$ і $h-s$ координатах. Розрахунки термічного

коефіцієнта корисної дії та питомої втрати пари.

2. Паросилова устава з вторинним перегрівом пари: опис принципової схеми, зображення циклу в $p-v$, $T-s$ і $h-s$ координатах.

3. Регенеративна паросилова устава: опис принципової схеми, зображення циклу в $p-v$, $T-s$ і $h-s$ координатах.

4. Бінарна паросилова устава: опис принципової схеми, зображення циклу в $p-v$, $T-s$ і $h-s$ координатах.

5. Парогазова устава: зображення циклу в $p-v$, $T-s$ і $h-s$ координатах.

6. Устава з магнітогідродинамічним генератором: опис принципової схеми, зображення циклу в $p-v$, $T-s$ і $h-s$ координатах.

7. Парова компресійна холодильникова устава (одноступенева та двоступенева): зображення циклу в $p-v$, $T-s$ і $h-s$ координатах.

8. Пароежекторна холодильникова устава: опис принципової схеми, зображення циклу в $p-v$, $T-s$ і $h-s$ координатах.

9. Абсорбційна холодильникова устава: опис принципової схеми, зображення циклу в $p-v$, $T-s$ і $h-s$ координатах.

10. Устава наднизького охолодження (кріогенний цикл): опис принципової схеми, зображення циклу в $p-v$, $T-s$ і $h-s$ координатах.

Рекомендована література

1. **Исаченко В.П., Осипова В.А., Сукомел А.С.** Теплопередача. – Москва: Энергия, 1975. – 448 с.
2. **Нащокин В.В.** Техническая термодинамика и теплопередача. – Москва: Высш. шк., 1980. – 469 с.

Використані джерела інформації

1. **Алексеев Г.Н.** Общая теплотехника. – Москва: Высшая школа, 1980. – 552 с.
2. **Бондарев В.А., Гринкевич Р.Н., Процкий А.Е.** Общая теплотехника. – Минск: Вышэйша шк., 1967. – 320 с.
3. **Жуковский В.С.** Техническая термодинамика. – Київ: Держтехвидав, 1953. – 442 с.
4. **Жуовицкий А.А., Шварцман Л.А.** Кратный курс физической химии. – Москва: Металлургия, 1979. – 368 с.
5. **Исаченко В.П., Осипова В.А., Сукомел А.С.** Теплопередача. – Москва: Энергия, 1975. – 448 с.
6. **Кирилин В.А., Сычев В.В., Шейндлин А.Е.** Техническая термодинамика. – Москва: Энергия, 1968. – 472 с.
7. **Костенко Г.М.** Техническая термодинамика. – Київ: Держтехвидав, 1958. – 420 с.
8. **Костерев Ф.М., Кушнырев В.И.** Теоретические основы теплотехники. – Москва: Энергия, 1978. – 360 с.
9. **Кузовлев В.А.** Техническая термодинамика и основы теплопередачи / Под ред. Л.Р. Стоцкого. – Москва: Высш. шк., 1975. – 303 с.
10. **Лариков Н.Н.** Теплотехника. – Москва: Стройиздат, 1985. – 432 с.
11. **Нащокин В.В.** Техническая термодинамика и теплопередача. – Москва: Высш. шк., 1980. – 469 с.
12. **Недужий И.А., Алабовский А.Н.** Техническая термодинамика и теплопередача. – Киев: Высш. шк., 1978. – 224 с.
13. **Поршаков Б.П., Романов Б.А.** Основы термодинамики и теплотехники. – Москва: Недра, 1988. – 300 с.
14. **Спэрроу Э.М., Сесс Р.Д.** Теплообмен излучением / Пер. с англ. С.З. Сориц, Л.М. Сорокопуда. – Ленинград: Энергия, 1971. – 295 с.
15. **Теплотехника** / А.М. Архаров, С.И. Исаев, И.А. Кожин и др.; под общ. ред. В.И. Крутова. – Москва: Машиностроение, 1986. – 432 с.

16. **Теплотехника** / Б.И. Бахмачевский, В.Г. Зах, Г.П. Лызо и др.; под ред. А.А. Щукина, И.Н. Сушкина. – Москва: Металлургиздат, 1963. – 605 с.
17. **Теплотехника** / И.Т. Швець, В.И. Толубинский, А.И. Алабовский и др. – Киев: Высш. шк., 1976. – 518 с.
18. **Теплотехніка** / І.Т. Швець, В.І. Голубінський, М.Ф. Кіраковський та ін. – Київ: Вища шк., 1969. – 588 с.
19. **Теплотехника** / М.М. Хазен, Г.А. Матвеев, М.Е. Грицевский, Ф.П. Казакевич; под ред. Г.А. Матвеева. – Москва: Высш. шк., 1981. – 480 с.
20. **Теплотехника** / А.А. Щукин, И.Н. Сушкин, Р.Г. Зах и др. – Москва: Металлургия, 1973. – 480 с.
21. **Техническая термодинамика** / Е.В. Дрыжаков, Н.П. Козлов, Н.К. Корнейчук и др.; под ред. В.И. Крутова. – Москва: Высш. шк., 1971. – 472 с.
22. **Техническая термодинамика** / Под ред. В.И. Крутова. – Москва: Высш. шк., 1981. – 439 с.
23. **Техническая термодинамика** / Под ред. А.С. Телегина. – Москва: Металлургия, 1992. – 240 с.
24. **Юдаев Б.Н.** Техническая термодинамика и теплопередача. – Москва: Высш. шк., 1988. – 479 с.

Укладачі:

Сіренко Геннадій Олександрович – доктор технічних наук, професор, завідувач катедри неорганічної та фізичної хемії.

Базюк Лілія Володимирівна – викладач катедри неорганічної та фізичної хемії.

Солтис Любов Михайлівна – провідний інженер катедри неорганічної та фізичної хемії.

Рецензент

Мідак Л.Я. – кандидат хімічних наук, доцент катедри неорганічної та фізичної хемії Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника.

ХЕМІЧНІ НОВИНИ

Т.Р. Татарчук, Г.О. Сіренко

Нові хемічні первні внесено до Періодичної таблиці: № 114 – Флеровій (Fl) та № 116 – Ліверморій (Lv)

Міжнародний союз теоретичної і прикладної хемії (IUPAC) офіційно затвердив назви для первнів з атомними номерами 114 та 116 Періодичної таблиці – *Флеровій* та *Ліверморій* відповідно. Прес-реліз з'явився на сайті IUPAC 30 травня 2012 року [1], а офіційні рекомендації опубліковано у липневому номері журналу IUPAC «Pure and Applied Chemistry» [2]. Пріоритет у відкритті первнів з атомними номерами 114 і 116 був встановлений спільною робочою групою (JWP), що складається з незалежних експертів і сформована Міжнародними союзами теоретичної і прикладної хемії (IUPAC) і теоретичної та при-

кладної фізики (IUPAP). Доповідь цієї групи опублікована у липні 2011 року в журналі IUPAC [3]. Пріоритет у відкритті визнаний за Об'єднаним інститутом ядерних досліджень (ОІЯД, м. Дубна, Росія) та Ліверморською національною лабораторією імені Е. Лоуренса (англ. Lawrence Livermore National Laboratory, LLNL; Лівермор, штат Каліфорнія, США) (рис. 1). Спільна група вчених запропонувала назвати первні на честь двох лабораторій, які брали участь у дослідженнях [4]. Експерименти проводилися під керівництвом академіка РАН Юрія Оганесяна.



Press Release 30.05.2012 21:27

Element 114 is Named Flerovium and Element 116 is Named Livermorium

IUPAC has officially approved the name **flerovium**, with symbol **Fl**, for the element of atomic number **114** and the name **livermorium**, with symbol **Lv**, for the element of atomic number **116**.

Priority for the discovery of these elements was assigned to the collaboration between the Joint Institute for Nuclear Research (Dubna, Russia) and the Lawrence Livermore National Laboratory (Livermore, California, USA).

The name **flerovium** will honor the Flerov Laboratory of Nuclear Reactions where superheavy elements are synthesised. Georgiy N. Flerov (1913 – 1990) – was a renowned physicist, author of the discovery of the spontaneous fission of uranium, pioneer in heavy-ion physics, and founder in the Joint Institute for Nuclear Research the Laboratory of Nuclear Reactions (1957).

The name **livermorium** honors the Lawrence Livermore National Laboratory. A group of researchers of this Laboratory with the heavy element research group of the Flerov Laboratory of Nuclear Reactions took part in the work carried out in Dubna on the synthesis of superheavy elements including element 116.

Рис. 1. Прес-реліз IUPAC щодо офіційного затвердження назв для 114-го та 116-го первнів.



Академік РАН Юрій Оганесян
(Фото: Nanonews)

Юрій Цолакович Оганесян (нар. 14 квітня 1933, Ростов-на-Дону) – російський вчений (1956), фахівець в галузі експериментальної ядерної фізики, академік РАН (з 2003 р.), науковий керівник лабораторії ядерних реакцій ім. Г.М. Фльорова в Об'єднаному інституті ядерних досліджень в м. Дубна (Російська Федерація).

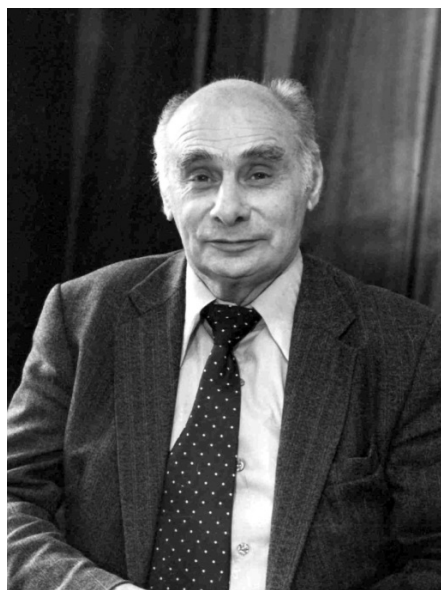
Ю.Ц. Оганесян є співавтором відкриття важких первнів Періодичної таблиці: 104-го первня – Резерфордiю, 105-го первня – Дубнiю, 106-го первня – Сиборгiю, 107-го первня – Борiю, що було визнано як наукові відкриття і занесено до Державного реєстру відкриттів ССРСР.

Флеровiй



Флеровiй (лат. *Flerovium*, Fl) раніше мав тимчасову назву Унунквадiй (лат. *Ununquadium*, Uuq), яка утворена з коренів латинських числівників, яка дослівно означала одно-одно-четвертiй. Використовувалась і неофіційна назва *ека-плумбум*. Флеровiй – це хімічний первень з порядковим номером 114, який розміщений у 14 групі (за іншою класифікацією – у А підгрупі IV групи), 7-му періоді Періодичної системи хімічних первнів.

Флеровiй отримав свою назву на честь Лабораторії ядерних реакцій імені Георгія Миколайовича Фльорова, в якій даний первень був синтезований. **Г.М. Фльоров** (1913-1990) – це відомий фізик, академік, автор відкриття спонтанного поділу ядер Урану (1940 р., спільно із К.А. Петржаком), піонер у галузі фізики важких йонів, а також засновник у Об'єднаному інституті ядерних досліджень Лабораторії ядерних реакцій (1957 р.). Вибір назви є особливо вдалим, оскільки в 1991 р. лабораторія, в якій був синтезований новий



Георгій Миколайович Фльоров
(1913 – 1990)

первень, була названа його іменем. Професор Г.М. Фльоров відомий також своїми фундаментальними роботами в різних галузях фізики, які призвели до відкриттів нових властивостей і явищ під час взаємодій атомних ядер, і зіграли визначальну роль у становленні та розвитку багатьох напрямків майбутніх досліджень. Завдяки ідеям Фльорова в ОІЯД був отриманий цілий ряд хімічних первнів [4].

Вперше первень №114 був отриманий в Об'єднаному інституті ядерних досліджень (Дубна, Росія) спільно з Ліверморською національною лабораторією (Лівермор, США) в грудні 1998 року шляхом синтезу ізотопів через реакцію злиття ядер Кальцію з ядрами Плутонію [5]:



Отримання первня було підтверджене у 2004 [6] та 2006 [7] роках ОІЯД, а також у 2009 році в Національній лабораторії імені Лоуренса в Берклі (США) [8].

Для синтезу нового первня використовувався газонаповнений сепаратор (Gas-filled Separator) у 88-дюймовому циклотроні. Циклотрон (прискорювач заряджених елементарних частинок, який має особливу конструкцію) дозволяє розганяти ядра хімічних первнів до великих швидкостей, потрібних для досліду, а сепаратор дає можливість розділити продукти фізичної взаємодії і виявити в них нові первні. Розігнавши йони Кальцію ^{48}Ca , в ядрах якого 20 протонів і 28 нейтронів, вчені влаштували зіткнення цього променя з мішенню, яка складається з оксиду плутонію ^{242}Pu , що включає в себе 94 протона і 148 нейтронів. Мішень розташовувалася на колесі з діаметром 9,5 см, яке

оберталося зі швидкістю 12-14 оборотів у секунду, щоб розсіяти тепло, яке виділялося при зіткненні.

У досліді американських вчених з Берклі утворилися два ядра 144-го первня, що вірізняються числом нейтронів і масою. Один з них – $^{286}_{114}$ – включав у себе 114 протонів і 172 нейтрона, інший – $^{287}_{114}$ – 114 протонів і 173 нейтрони [8]:



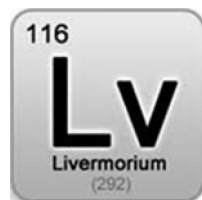
Атом $^{286}_{114}$ розпався приблизно через 0,1 с після створення, випустивши альфа-частинку – ядро атома Гелію, що складається з двох протонів і двох нейтронів. У результаті утворився 112-й хемічний первень, який в свою чергу розділився на менші ядра. Атом $^{287}_{114}$ проіснував близько півсекунди, а потім послідовно випустив дві альфа-частинки. Утворився спочатку 112-й первень, потім 110-й, який уже розвалився на менші ядра.

Отримавши 114-й первень, вони розвіяли усілякі сумніви щодо досягнень вчених з Дубни. Однак американські фахівці відзначають, що деякі їхні дані відрізняються від отриманих російськими вченими. Сюрпризом стало те, що ядро 114-го первня виявилося менше у поперечному перерізі, ніж те, про яке повідомили вчені з Дубни.

У жовтні 2010 року група фізиків із Берклі повідомила про отримання ще одного ізотопу Флеровія з масовим числом 285 [9]:



Ліверморій



Ліверморій (лат. **Livermorium**, Lv) – це 116-й хемічний первень, розміщений у VIA групі та 7 періоді Періодичної системи хемічних первнів. До цього використовувалася тимчасова назва Унунгексій (лат.

Ununhexium, Uuh), яка утворена з коренів латинських числівників, що дослівно означає одно-одностій. Раніше був відомий як *ека-полоній*.

Вчені ОІЯД пропонували для 116 первня назву Московій – на честь Московської області [10]. Проте американські партнери ОІЯД з Ліверморської національної лабораторії запропонували назвати 114-й або 116-й первень на честь живописця і винахідника епохи Відродження Леонардо да Вінчі, фізика та астронома Галілео Галілея, або в честь Ліверморської національної лабораторії імені Е. Лоуренса [11]. Після погоджувальних процедур між російськими та американськими вченими у грудні 2011 в комісію по номенклатурі хемічних сполук ІЮПАК було направлено пропозицію назвати 116-й первень Ліверморій, і 30 травня 2012 року назва була затверджена [1].

Ліверморська національна лабораторія імені Е. Лоуренса заснована у 1952 році і розташована у м. Лівермор (штат Каліфорнія, США). Група дослідників з цієї лабораторії вже більше 20 років спільно з групою дослідників важких первнів з Фльоровської лабораторії ядерних реакцій бере участь у роботах, що виконуються в Дубні з синтези надважких первнів, включаючи первень № 116. Протягом багатьох років вчені з Лівермора досліджують різні галузі ядерної фізики: поділ важких первнів, включаючи бімодальний поділ, випускання миттєвих гамма-квантів зі скалок, які супроводжують поділ, дослідження ізомерів та ізомерних станів, а також хемічних властивостей найбільш важких первнів.

Ліверморська національна лабораторія імені Е. Лоуренса (англ. Lawrence Livermore National Laboratory, LLNL) – національна лабораторія Міністерства енергетики США в Ліверморі, штат Каліфорнія. Входить до структури Каліфорнійського університету. Поряд з національною лабораторією в Лос-Аламосі є однією з двох лабораторій у США, основним завданням яких є розробка ядерних технологій. За офіційним веб-сайтом Ліверморської лабораторії, вона є «головною науково-дослідною та дослідно-конструкторською організацією для вирішення проблем національної безпеки». Вона відповідає за «безпеку і надійність» ядерної зброї США, застосовуючи в її розробках досягнення сучасної науки і техніки. Також лабораторія займається дослідженнями в галузі наук, не пов'язаних з оборонною діяльністю, таких як енергетика, екологія та біологія (у тому числі біоінженерія) [16].

Саме в Ліверморській лабораторії було зроблено більшість суперкомп'ютерів, включаючи найшвидший суперкомп'ютер у світі (з 2004 до 2008 р.) – Blue Gene/L. Сам термін «суперкомп'ютер» було створено фахівцями з Ліверморської лабораторії Дж. Мішелем і С. Фернбахом.

Ліверморій відкритий шляхом синтези ізотопів у 2000 р. в Об'єднаному інституті ядерних досліджень (Дубна, Росія) у співпраці з Ліверморською національною лабораторією (США), Науково-дослідним інститутом атомних реакторів (Димитровград, Російська Федерація) і «Електрохімпрібором» (Лесной, Російська Федерація). 19 липня 2000 року вперше спостерігався α -розпад ядра 116-го первня, отриманого в результаті бомбардування мішені з Кюрію йонами Кальцію. Результати експерименту були вперше опубліковані 6 грудня 2000 року [12] (рукопис отриманий журналом 2 жовтня 2000 року). Хоча в цій роботі стверджувалося про синтезу ізотопу ^{292}Lv , в подальших роботах колаборації дану подію було співвіднесено з ізотопом ^{293}Lv [13]. Пізніше в тому ж Об'єднаному інституті ядерних досліджень синтеза ізотопів первня була підтверджена хемічною ідентифікацією кінцевого продукту його розпаду [14].



Вигляд на лабораторію з повітря

Ізотопи Ліверморію були отримані в результаті таких ядерних реакцій [13]:



а також у результаті α -распаду ${}^{294}\text{Uuo}$ [15]:



Окрім Флеровія та Ліверморія у ОІЯД у різний час були отримані також первні з порядковими номерами 104, 113, 115, 117 та 118. На сьогоднішній день нова робоча група, затверджена президентами IUPAC і IUPAP, приступила до роботи по встановленню пріоритетів у відкритті первнів 113, 115, 117 та 118. Офіційно визнані першовідкривачі отримають право запропонувати для них назви.

Література

1. <http://www.iupac.org/news/news-detail/article/element-114-is-named-flerovium-and-element-116-is-named-livermorium.html>
2. **Loss R.D., Corish J.** Names and symbols of the elements with atomic numbers 114 and 116 (IUPAC Recommendations 2012) // Pure Appl. Chem. – 2012. – Vol. 84, No. 7. – P. 1669-1672.
3. **Discovery of the elements** with atomic numbers greater than or equal to 113 (IUPAC Technical Report) / R.C. Barber, P.J. Karol, H. Nakahara, E. Vardaci and E.W. Vogt // Pure Appl. Chem. – 2011. – Vol. 83, No. 7. – P. 1485-1498.
4. <http://science-tv.jinr.ru> (офіційний сайт Об'єднаного інституту ядерних досліджень).
5. **Synthesis of Superheavy Nuclei in the ${}^{48}\text{Ca} + {}^{244}\text{Pu}$ Reaction** / Yu. Ts. Oganessian et al. // Physical Review Letters. – 1999. – Vol. 83, No 16. – P. 3154-3157.
6. **Measurements of cross sections and decay properties of the isotopes of elements 112, 114, and 116 produced in the fusion reactions ${}^{233,238}\text{U}$, ${}^{242}\text{Pu}$, and ${}^{248}\text{Cm} + {}^{48}\text{Ca}$** / Yu.Ts. Oganessian, V.K. Utyonkov, Yu.V. Lobanov et al. // Phys. Rev. C. – 2004. – V.70, Issue 6. – P. 064609 (14 pages).
7. **Oganessian Yu.Ts.** et al. Synthesis of the isotopes of elements 118 and 116 in the ${}^{249}\text{Cf}$ and ${}^{245}\text{Cm} + {}^{48}\text{Ca}$ fusion reactions // Physical Review C. – 2006. – V. 74. – C. 044602.
8. **Independent Verification of Element 114 Production in the ${}^{48}\text{Ca} + {}^{242}\text{Pu}$ Reaction** / L. Stavsetra, K.E. Gregorich, J. Dvorak, P.A. Ellison, I. Dragojević, M.A. Garcia, and H. Nitsche // Phys. Rev. Lett. – 2009. – V. 103, Issue 13. – P. 132502-132505.

9. **New Superheavy Element** Isotopes: $^{242}\text{Pu}(^{48}\text{Ca},5n)^{285}114$ / P.A. Ellison, K.E. Gregorich, J.S. Berryman et al. // Phys. Rev. Lett. – 2010. – V. 105, Issue 18. – P. 182701 (4 pages).
10. **Российские физики** предложат назвать 116 химический элемент москвием, РИА Новости (26 марта 2011). <http://ria.ru/science/20110326/358081075.html>.
11. **Новые химические элементы** могут назвать в честь да Винчи и Галилея, РИА Новости (14 октября 2011). <http://www.ria.ru/science/20111014/458531663.html>.
12. **Observation of the decay** of $^{292}116$ / Yu.Ts. Oganessian, V.K. Utyonkov, Yu.V. Lobanov et al. // Phys. Rev. C. – 2000. – V.63, Issue 1. – P. 011301 (2 pages).
13. **Oganessian Y.Ts.** Superheavy elements // Pure Appl. Chem. – 2004. – V. 76, № 9. – P. 1715-1734.
14. **Confirmation of the Decay** of $^{283}112$ and First Indication for Hg-like Behavior of Element 112 / R. Eichler, N.V. Aksenov, A.V. Belozero, et al. // Nuclear Physics A. – 2007. – V. 787, № 1-4. – P. 373-380.
15. **Oganessian Yu. Ts.** et al. Synthesis of the isotopes of elements 118 and 116 in the ^{249}Cf and $^{245}\text{Cm}+^{48}\text{Ca}$ fusion reactions // Physical Review C. – 2006. – V. 74, № 4. – P. 044602 (9 pages).
16. <https://www.llnl.gov>.

Татарчук Тетяна Романівна – кандидат хімічних наук, доцент катедри неорганічної та фізичної хемії.

Сіренко Геннадій Олександрович – доктор технічних наук, професор, завідувач катедри неорганічної та фізичної хемії.

Рецензент

Мідак Л.Я. – кандидат хімічних наук, доцент катедри неорганічної та фізичної хемії Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника.

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 примірники 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 намен.), с. 222 (9 намен.). – 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.: іл., 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. Тетушкина; 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 навчальн. 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. указані на обороті 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. Калішченко 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 – Х.
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). – Бібліогр.: 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. – Чорнобиль : 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. показж. 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. показж.: 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 показники

1. Куц О.С. Бібліографічний показник 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 показник 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 Шуін. Проблеми психологічної підготовки в системі біологічної освіти / Ма Шуін // Теорія та методика біологічних досліджень. – 2007. – № 5. – С. 12 – 14. – Бібліогр.: с. 14.
5. Регіональні особливості смертності населення України / Л. А. Чепелевська, Р. О. Моїсєненко, 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: (нарис 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: 36. 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. Сви́дeрский, 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 «GroosBeeXXI» 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-КЗЮ: 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 Н03К7/02 / В.Г.Петров. –№4653428/21; Заявл. 23.03.92; Оpubл. 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; Оpubл. 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; Оpubл. 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 (а) і гамма-розподіл (б) 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

ФІЗИЧНІ МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ РЕЧОВИН

Я.С. Криворучко, Л.Б. Лерман. Визначення ефективної діелектричної проникності, коефіцієнтів відбиття та прозорості електромагнітного випромінювання армованими полімерами.....	4
--	---

ФІЗИКА ТА ХЕМІЯ ПОВЕРХНІ ТВЕРДОГО ТІЛА

Я.С. Криворучко. Поширення електромагнітних хвиль у шаруватих і пористих середовищах: прямі та обернені завдання.....	9
А.С. Курепа. Механізми процесів акумулювання електричної енергії на межі розділу фаз «активований вуглецевий матеріал – електроліт».....	21
О.З. Гарпуль, В.М. Пилипів. Структурне і магнітне розупорядкування приповерхневих шарів плівок ферум-ітрієвого гранату, імплантованих йонами силіцію.....	32
І.П. Яремій. Вплив одно- та двократної імплантації йонів бору на приповерхневі шари монокристалів гадоліній-галієвого гранату $Gd_3Ga_5O_{12}$ та Ві-заміщених плівок ферит-гранатів.....	43
В.І. Кравець. Структура імплантованих ферит-гранатових плівок йонами неону, нітрогену, кисню та арсену.....	51
У.О. Томин. Врахування анізотропних ефектів в орієнтації радіаційних дефектів під час розрахунку статичного чинника Дебая-Валлера.....	57

ФІЗИКА ТА ХЕМІЯ КОЛОЇДНИХ СИСТЕМ

І.В. Мазепа, Н.В. Олянюк, М.А. Мазепа. Методичні підходи до формування стабільних рідких наночастинок із заданими параметрами.....	63
--	----

НЕОРГАНІЧНА ХЕМІЯ

Н.М. Муць, Л.Г. Аксельруд, Р.Є. Гладішевський. Надструктура сполуки $(Tb_{0,70}Zr_{0,30})(Al_{0,17}Si_{0,83})$	68
--	----

ОРГАНІЧНА ХЕМІЯ

Ю.П. Кудюков, К.Ю. Кудюков. Взаємодія ангідридів з α -нафтиламином.....	73
Ю.П. Кудюков, К.Ю. Кудюков. Взаємодія фталевого ангідриду з ароматичними амінами.....	76

ФІЗИЧНА ХЕМІЯ

Т.О. Паращук, В.М. Чобанюк, Н.Д. Фреїк, В.М. Бойчук. Термодинамічні потенціали сфалеритних кристалів цинк сульфід.....	79
--	----

БІОЛЬОГІЧНА ХЕМІЯ

О.Г. Сіренко. Вплив біопрепаратів на проростання насіння та ріст кипарисовика Лавсона.....	88
--	----

ЕЛЕКТРОХЕМІЯ

В.І. Мандзюк, І.Ф. Миронюк, В.В. Гуменяк. Електрохімічна інтеркаляція йонів літію в композиційний матеріал Al_2O_3 – графен.....	95
О.В. Морушко, М.Я. Сегін, І.М. Будзуляк, І.А. Климишин, Р.В. Ільницький, Л.С. Яблонь, Т.Л. Потапенко. Термічна модифікація TiO_2 : вплив на структуру та параметри інтеркаляційного струмоутворення.....	102

ХЕМІЯ МАСТИЛЬНИХ МАТЕРІЯЛІВ

О.В. Кузишин, Г.О. Сіренко. Дослідження властивостей полігліколевих мастил для етиленових компресорів високого тиску.....	107
Г.О. Сіренко, О.В. Кузишин, Р.В. Гриневич. Дослідження антифрикційних властивостей полігліколей.....	121

ФАХОВА ІНОЗЕМНА МОВА ДЛЯ ХЕМІКІВ

М.І. Мартинюк, О.В. Кузишин. Навчальна програма вивчення курсу «Фахова іноземна мова для хеміків» (Французька мова).....	135
О.В. Кузишин, Г.О. Сіренко. Навчальна програма вивчення курсу «Фахова іноземна мова для хеміків» (Англійська мова).....	146
О.В. Шийчук, О.В. Кузишин. Навчальна програма вивчення курсу «Фахова іноземна мова для хеміків» (Польська мова).....	157
О.В. Кузишин, П.Р. Кузишин. Навчальна програма вивчення курсу «Фахова іноземна мова для хеміків» (Німецька мова).....	168

НАВЧАЛЬНІ ПРОГРАМИ З ХЕМІЇ

Г.О. Сіренко, Л.В. Базюк, Л.М. Солтис. Навчальна програма поглибленого вивчення спеціального курсу «Тепло- і масообмін у хемічній технології».....	177
--	-----

ХЕМІЧНІ НОВИНИ

Т.Р. Татарчук, Г.О. Сіренко. Нові хемічні первні внесено до Періодичної таблиці: № 114 – Флеровій (Fl) та № 116 – Ліверморій (Lv).....	181
ПРАВИЛА ДЛЯ АВТОРІВ	186

CONTENT

PHYSICAL METHODS OF RESEARCH OF SUBSTANCES

Ya.S. Kryvoruchko, L.B. Lerman. Determination of effective permeability and absorption of the reinforced polymers.....	4
--	---

PHYSICS AND CHEMISTRY OF SURFACE OF SOLID STATE

Ya.S. Kryvoruchko. Electromagnetic waves propagation in the layered and porous media: straight and inverse problems.....	9
A.S. Kurepa. Mechanisms of the processes of electrical energy accumulation at the interface of the activated carbon with the electrolyte.....	21
O.Z. Garpul, V.M. Pylypiv. Structural and magnetic disordering of surface layers of yttrium iron garnet films implanted with silicon ions.....	32
I.P. Yaremiy. Influence of one and double boron implantation on superficial layers of monocrystals GGG and Bi-doped garnet films.....	43
V.I. Kravets. X-ray structural investigation of implanted ferrite-garnet films pattern.....	51
U.O. Tomyń. Taking into account the anisotropic effects in the radiation defects orientation in the calculation of the static Debye-Waller factor.....	57

PHYSICS AND CHEMISTRY OF COLLOIDAL SYSTEMS

I.V. Mazepa, N.V. Olyanyuk, M.A. Mazepa. Methodological approaches to the formation of stable liquid nanoparticles with desired parameters.....	63
---	----

INORGANIC CHEMISTRY

N.M. Muts, L.H. Akselrud, R.E. Gladyshevskii. Superstructure of the compound $(\text{Tb}_{0.70}\text{Zr}_{0.30})(\text{Al}_{0.17}\text{Si}_{0.83})$	68
---	----

ORGANIC CHEMISTRY

Yu.P. Kudyukov, K.Yu. Kudyukov. Reactions of anhydrides with α -naphthylamine.....	73
Yu.P. Kudyukov, K.Yu. Kudyukov. The reaction of phthalic anhydride with aromatic amines.....	76

PHYSICAL CHEMISTRY

T.O. Parashchuk, V.M. Chobanyuk, N.D. Freik, V.M. Boychuk. Thermodynamic potentials of sphalerite zinc sulfide crystals.....	79
--	----

BIOLOGICAL CHEMISTRY

O.H. Sirenko. Effects of biologicals on germination seeds and growth of chameacyparys Lawsoniana.....	88
---	----

ELECTROCHEMISTRY

V.I. Mandzyuk, I.F. Myronyuk, V.V. Gumenyak. Electrochemical intercalation of lithium ions into composite material Al_2O_3 – graphene.....	95
O.V. Morushko, M.Ya. Sehin, I.M. Budzulyak, I.A. Klymyshyn, R.V. Ilnytsky, L.S. Yablon, T.L. Potapenko. Thermal modification of TiO_2 : impact on the structure and parameters of intercalation formation current.....	102

CHEMISTRY OF LUBRICANTS

O.V. Kuzyshyn, H.O. Sirenko. Investigation of properties of polyglycol lubricants for ethylene high-pressure compressors.....	107
H.O. Sirenko, O.V. Kuzyshyn, R.V. Hrynevych. Investigation of antifriction properties of polyglycols.....	121

PROFESSIONAL FOREIGN LANGUAGE FOR CHEMISTS

M.I. Marteniouk, O.V. Kuzyshyn. Curriculum de Cours de «La Langue Étrangère Professionnelle» (Le Français).....	135
O.V. Kuzyshyn, H.O. Sirenko. Curriculum of Course of «Professional English (Foreign Language)».....	146
O.V. Shyichuk, O.V. Kuzyshyn. Program Przedmiotu «Fachowa Terminologia Chemiczna w Języku Polskim».....	157
O.V. Kusyschyn, P.R. Kusyschyn. Lehrplan des Studiums «Fachsprache (Deutsch)».....	168

CURRICULUMS OF CHEMISTRY

H.O. Sirenko, L.V. Bazyuk, L.M. Soltys. Curriculum of deep study of special course “Heat- and masstransfer in chemical technology”.....	177
---	-----

CHEMICAL NEWS

T.R. Tatarchuk, H.O. Sirenko. New chemical elements added to the Periodic table: № 114 – Flerovium (Fl) and № 116 – Livermorium (Lv).....	181
RULES FOR AUTHORS	186