

Взаимодействие кварцевого стекла с расплавом высокочистого кремния [Текст] : автореферат диссертации на соискание ученой степени канд. хим. наук: 02.00.01 / А. Ю. Львов. - Н. Новгород, 1993. - 22 с. : ил В надзаг.: Рос. АН, Ин-т химии высокочистых веществ. Библиогр.: с.19-20 (18 назв.), с.21-22 (5 назв.). **10. Глазов, В. М.** Физико-химические основы легирования полупроводников [Текст] / В. М. Глазов, В. С. Земсков ; АН СССР, Ин-т металлургии им. А. А. Байкова. - М. : Наука, 1967. - 371 с. : ил. - Библиогр.: с. 353-364 (638 назв.). - Предм. указ.: с. 365-367. **11. Лякишев, Н. П.** Диаграммы состояния двойных металлических систем [Текст] : справ.: В 3-х т. / Под общ. ред. Н.П. Лякишева. - М. : Машиностроение, Т. 1 / Н. П. Лякишев, О. А. Банных, Л. Л. Рохлин и др. - 1996. - 992 с. : ил. - Библиогр. в конце ст. - ISBN 5-217-02688-X. **12. Бабич, В. М.** Кислород в монокристаллах кремния [Текст]: монография / В. М. Бабич, Н. И. Блецкан, Е. Ф. Венгер. - Киев : Интерпрес, 1997. - 239 с. : ил. - Библиогр.: с. 223-239 (317 назв.). - ISBN 966-501-021-2

Bibliography (transliterated): **1. Chervonij, I. F. Kucova, V. Z., Pozhuev, V. I., Shvec, E. Ya., Nosko, O. A., Egorov, S. G., Volyar, R. M.** (2009). Napivprovidnikovij kremnij: teoriya i tehnologiya virobnictva : monografiya. *Pid zag. red. I. F. Chervonogo. Vid. 2-e, dopr. i perer. Zaporizhzhya: Vidavnistvo ZDIA*, 488. **2. Gasik, M. I., Gasik, M. M.** (2011). Elektrotermiya kremniya (fizikoximiya, tehnologiya). *Dnepropetrovsk: Nac. metalurg. akad. Ukrainy*, 486. **3. Batenkov, V. A.** (2002). Elektroximiya poluprovodnikov: ucheb. posobie Izd. 2-e, dopol. *Barnaul: Izd-vo Alt. n-ta*, 162. **4. Falkevich, E. S., Pulner, E. O., Chervonyj, I. F. i dr.** (1992). Tehnologiya poluprovodnikovogo kremniya. *Pod red. E.S. Falkevicha. Moscow: Metallurgiya*, 406. **5. Medvedev, S. A.** (1970). Vvedenie v tehnologiyu poluprovodnikovyx materialov: *Ucheb. posobie dlya vuzov. Moscow: Vyssh. shk.*, 503. **6. Nashelskij, A. Ya.** (1989). Proizvodstvo poluprovodnikovyx materialov: ucheb. posobie dlya podgot. rabochix i masterov na pr-ve. 2-e izd., *pererb. i dop.* - *Moscow: Metallurgiya*, 269. **7. Kritskaya, T. V., Kuzmin, P. V.** (2014). Sovremennye tehnologii kvarcevyx tiglej dlya metallurgii monokristallicheskogo kremniya. *Metalurgiya, 1*, 136-142. **8. Vlasov, O. A.** (2014). Sposob naneseniya zashhitnogo pokrytiya na vnutrennyuyu poverkhnost kvarceвого tiglya : pat. 2527790 Ros. *Federaciya: MPK C30B 15/10 C30B 29/06 / zayavitel i patentoobladatel Federalnoe gosudarstvennoe avtonomnoe obrazovatelnoe uchrezhdenie vysshego professionalnogo obrazovaniya Sibirskij federalnyj universitet*", 25, 6. **9. Lvov, A. Yu.** (1993). Vzaimodejstvie kvarceвого стекла s rasplavom vysokochistogo kremniya: avtoreferat dissertacii na soiskanie uchenoj stepeni kand. xim. nauk: 02.00.01. *N. Novgorod*, 22. **10. Glazov, V. M., Zemskov, V. S.** (1967). Fiziko-ximicheskie osnovy legirovaniya poluprovodnikov. *AN SSSR, In-t metallurgii im. A. A. Bajkova.* - *Moscow: Nauka*, 371. **11. Lyakishev, N. P., Bannyx, O. A., Roxlin, L. L. i dr.** (1996). Diagrammy sostoyaniya dvojnux metallicheskich sistem: sprav.: *V 3-x t. Pod obshh. red. N. P. Lyakisheva. Moscow : Mashinostroenie*, V1, 992. **12. Babich, V. M., Blecckan, N. I., Venger, E. F.** (1997). Kislород v monokristallax kremniya: monografiya. *Kyiv: Interpres*, 239.

Надійшла (received) 18.02.2015

УДК 66:661.49

О. В. СЕРГЕЕВА, канд. техн. наук, доц., ГВУЗ УДХТУ, Днепропетровск;
А. А. ПИВОВАРОВ, д-р техн. наук, проф., зав. каф., ГВУЗ УДХТУ,
Днепропетровск

НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ ОКСИДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ МЕТАЛЛОВ ПРИ ПЛАЗМОХИМИЧЕСКОЙ ОБАБОТКЕ РАСТВОРОВ

В данной работе рассмотрены вопросы получения оксидных соединений металлов из водных сред при плазмохимической обработке в системе газ-жидкость. Выяснено, что в результате действия контактной низкотемпературной неравновесной плазмы на раствор выявлено значительно большее число факторов, благоприятствующих получению оксидных соединений металлов, чем при химических методах получения.

Ключевые слова: контактная низкотемпературная неравновесная плазма, заряженные частицы, гидроксиды, плазмохимическая обработка жидкости.

© О. В. СЕРГЕЕВА, А. А. ПИВОВАРОВ, 2015

Введение. Оксидные соединения металлов (преимущественно d-элементов) размерностью от нескольких микрометров до нанометров, часто используют для изготовления катализаторов, адсорбентов, для получения прессованных материалов, пигментов и т. п. [1, 2]. При этом процессы получения объектов близких к ультра- и наноразмерным можно подразделить в зависимости от агрегатного состояния среды, в которой образуются их структуры, на синтез в плазме, газе, жидкости, сверхкритической среде и в твердых матрицах. Принимая во внимание, что ультра- или нано- система может иметь несколько энергетически выгодных состояний, существует проблема точного массового воспроизведения структур. Ее решением является поиск путей оптимизации воздействий (химические, механические, тепловые, электромагнитные и т. д.), вид и интенсивность которых определяется при изучении процессов, их организации и самоорганизации [2].

Привлекательность использования плазмы для получения новых соединений, обработки различных сред, с целью изменения свойств, их улучшения или активации обрабатываемых веществ, привела к образованию целого пласта исследований, посвященных изучению свойств плазменного разряда и его воздействия на обрабатываемый материал [3]. Исследования затрагивают в первую очередь саму плазму, ее характеристики, состав, скорость расхода компонентов и выход образующихся веществ в гомогенной среде, и степень воздействия на обрабатываемый материал в случае гетерогенных сред. При рассмотрении плазмохимических процессов, протекающих в системе газ-жидкость, возникают проблемы, из-за необходимости рассматривать все процессы, протекающие в ней комплексно.

Анализ исследований и публикаций. Рассмотрим процесс плазмовимической обработки жидкости при пониженном давлении и возникновении столба контактной неравновесной плазмы при выведенном в газовую фазу аноде и катоде, заглубленном в жидкость. Стадии процесса: откачка газовой фазы из ректора до заранее заданного давления (обычно $(1-2) \times 10^4$ Па); подключение электродов и подача высокого напряжения; поджиг; непосредственно плазмохимическая обработка.

Рассмотрим более детально каждую стадию.

1. В реакторе обычно находится тот же воздух, что и в помещении. Т.о. при обычной откачке газа его состав остается прежним толь более разряженным. В жидкости при понижении давления происходит уменьшение количества растворенного в ней газа [4].

2. При подключении электродов в системе возникает электрическое поле высокого напряжения. Согласно результатов выполненных рядом исследователей работ по контактной и безконтактной активации жидкости (БАЖ) [5,6] при помещении жидкости или приложении к ней электрического или магнитного полей происходит ее активация, заключающаяся в получении термодинамических неравновесных жидкостей с микрокластерными структурами с измененным окислительно-восстановительным потенциалом (ОВП) практически без изменения их рН и химического состава. Возврат в исходное состояние: после прекращения воздействия наблюдается релаксация параметров БАЖ к равновесным значениям [5,6]. Автор работы [5] объясняет такую активацию возникновением вблизи анода

и катода устойчивых высокоэнергетических резонансных систем из осциллирующих диполей (два и более) – воды, OH^- [6]. В статике такие системы из диполей неустойчивы (эффект коллапса), но в динамике при резонансе проявляется эффект динамической стабилизации неустойчивых состояний [5]. Переменное электромагнитное поле от резонансной системы двух синхронно-осциллирующих диполей (СОД) [6] имеет узкий спектр частот (резонансный эффект) и быстро убывает $\sim 1/r^n$ (где $n > 3$). Таким образом, предполагается, что происходит распад более крупных кластеров, из которых состоит вода, на более мелкие кластеры. Согласно работе [5] максимум спектра излучений от СОД предположительно приходится на диапазон частот СВЧ, так как для OH^- характерные частоты вращательных переходов ~ 2 ГГц (длина волны $\lambda_0 = 18$ см). По данным, относящимся к классической кинетической теории Семенова–Хиншельвуда [7] при высоких напряженностях электрического поля в среде воздуха могут осуществляться реакции диссоциации O_2 , N_2 , а также рекомбинации $\text{O} + \text{O}_2 = 3\text{O}$ и $\text{N} + \text{N}_2 = 3\text{N}$. При этом соответствующие цепи могут разветвляться, т.е. при простом бимолекулярном столкновении, сопровождающемся исчезновением одной активной частицы, возникает несколько новых активных частиц атомов кислорода или азота.

3. Поджиг. Согласно [8] для тлеющего разряда выражение напряжения пробоя можно представить в виде:

$$Un = PL / \left(\frac{1}{D} \cdot \ln \left[\frac{CPL}{\ln \left(\frac{1}{\gamma} + 1 \right)} \right] \right) \quad (1)$$

где P – давление в газоразрядном промежутке, L – соответственно длина разрядного промежутка; C , D – константы уравнения ударной ионизации; γ – коэффициент вторичной ионизации

При этом в момент поджига наблюдается яркая вспышка, соответствующая реакции горения. Химические превращения в подобных неравновесных (в некоторых случаях взрывных) реакциях осуществляются двумя последовательными процессами, в каждом из которых образуется молекула продукта, а временно исчезнувший один из активных центров замещается дополняющим его центром. При этом, если скорость, с которой образуются активные частицы, превышает скорость их исчезновения, то концентрация активных частиц возрастает экспоненциально со временем, вплоть до достижения определенного стационарного значения.

4. Плазмохимическая обработка

Механизм образования частиц оксидов металлов включает бимолекулярные реакции мономерных ионов металлов или их кластеров [9] с образованием частиц критического размера. Скорость образования первичных частиц может быть описана уравнением Аррениуса [10]. Размер частиц оксидов металлов зависит как от исходной концентрации водорастворимых солей металлов, рН среды, так и от свойств среды, в которой образуются эти частицы [11]. Физические свойства границы плазма-раствор и характер активации химических процессов в растворе в сильной степени зависят от полярности электрода, расположенного в газовой фазе. В случае электролитного катода падение потенциала у поверхности раствора выше и более эффективно протекают окислительные процессы [12]. Воздействие

плазмы на поверхность жидкости осуществляется в результате ряда сложных, взаимосвязанных процессов энергетического, массового и зарядового обменов частиц плазмы с молекулами и частицами обрабатываемой жидкости. Результатом таких взаимодействий являются десорбция атомов и молекул с поверхности, распыление и испарение частиц жидкости, изменения структуры и фазового состояния. При плазменной обработке происходит взаимодействие жидкости с активными и неактивными частицами плазмы, имеющими высокую кинетическую или потенциальную энергию. Различают физическое и химическое взаимодействия частиц. При физическом взаимодействии частицы обладают в основном кинетической энергией, которая может превышать тепловую на несколько порядков величин. Заряженные частицы имеют также высокую потенциальную энергию – энергию рекомбинации. В связи с этим частицы приобретают способность при соударении с поверхностью жидкости физически выбивать ее частицы, молекулы и ионы. При химическом взаимодействии активные частицы имеют высокую потенциальную энергию, определяемую наличием ненасыщенных химических связей. Взаимодействие таких частиц с жидкостью ведет к формированию химических соединений [13].

Измерения катодного падения потенциала в тлеющем разряде с электролитным катодом дают значения от 200 - 400 В при больших токах и до 800 В при малых токах. Это превышает обычные значения нормального катодного падения потенциала в тлеющем разряде пониженного давления. Величина анодного падения может достигать 200 В, что значительно больше соответствующих значений для тлеющего разряда с металлическими электродами [14]. Бомбардировка поверхности раствора ионами, ускоренными в области приповерхностного скачка потенциала, вызывает образование химически активных частиц по механизму, сходному с радиационно-химическим. В случае водных растворов основными первичными активными частицами являются радикалы H^+ , OH^- и сольватированные электроны. Ионы, инжектируемые из зоны плазмы могут рекомбинировать с ионами растворителя, приводя к образованию радикалов. Возможность этого процесса определяется энергетической эффективностью сольватации инжектированных ионов. Выход сольватированных электронов и радикалов OH^- при действии тлеющего разряда на воду и водные растворы равен согласно [15] 3,3 моль/Фарадей и (6,5 – 9,4) моль/Фарадей, соответственно. Основным устойчивым окислителем, генерируемым в водных и смешанных растворах электролитов под действием плазмы разных типов разряда как при атмосферном, так и при пониженном давлении является пероксид водорода H_2O_2 . Выходы по току кислорода и водорода, наблюдавшиеся в тлеющем и контактном разрядах при всех условиях значительно превышают единицу.

В спектре излучения плазмы разряда с жидкостными электродами при всех условиях наблюдаются линии атомов водорода, полосы радикалов OH^- , молекулярного азота и NO (при использовании воздуха в качестве исходного плазмообразующего газа). При использовании растворов солей в спектре излучения появляются линии атомов соответствующих металлов [16]. Плазма разряда неоднородна в осевом направлении. Компонентный состав плазмы у катода и анода сильно различен. В процессе обработки полностью разделить физическое и химическое взаимодействия, указать какой-либо один процесс,

отвечающий за эффект плазменного воздействия, невозможно. Каждый из процессов несет в себе элементы другого. Результат обработки, обусловлен одновременным воздействием на жидкость различных факторов и определяется параметрами создаваемой плазмы. Однако в реальных процессах плазменной обработки можно выделить преимущественный механизм, определяющий эффективность их протекания. Например: пероксид водорода образуется в результате димеризации радикалов OH^\cdot в количестве пропорциональном прошедшему количеству электричества. При его накоплении в растворе протекают реакции разложения, что приводит к установлению стационарной концентрации H_2O_2 .

Целью данной работы является оценка процессов протекающих при плазмохимической обработке жидких сред в процессе получения оксидных соединений металлов в виде частиц ультра- и нано- размерностей.

Анализ физико-химических процессов, протекающих при плазмохимической обработке металлосодержащих растворов. При получении ультра- и наночастиц необходимо учитывать их неустойчивость и высокую реакционную способность, которые могут привести к агрегации частиц, потере необходимых свойств при взаимодействии с окружающей средой, изменить их структуру. Это может понизить уровень качества эксплуатационных характеристик.

При получении частиц оксидов металлов (преимущественно d-элементов) из водного раствора большое значение играет рН среды. Например, для меди характерно образование аквакомплексов, которые мало растворимы в воде и выпадают из раствора в виде поликомплексов с различным содержанием координированных молекул воды в них, которое в значительной мере зависит от рН среды. Концентрация ионов меди в растворе в равновесии с осадком зависит от степени гидратированности ионов меди в осадке и для гидроксида меди (II) может быть описана выражениями [7]:

$$\lg[\text{Cu}^{2+}] = 9.21 - 2\text{pH} \quad (3)$$

$$\lg[\text{HCuO}_2^-] = -17.52 + \text{pH} \quad (4)$$

$$\lg[\text{CuO}_2^{2-}] = -30.67 + 2\text{pH} \quad (5)$$

Данные выражения позволяют рассчитать концентрацию гидроксиокомплексов меди, в зависимости от рН среды, как в водном растворе, так и в частицах дисперсии, выпавших из него. При этом на первой стадии образования частиц гидроксида или оксида меди происходит формирование растворимых или малорастворимых полиионов гидроксида меди. Для ионов серебра, образующих в водных растворах устойчивые долго сохраняющие стабильность гидратированные ионы: $\text{Ag}[(\text{H}_2\text{O})_2]^+ = 2\text{H}^+ + (\text{Ag}^+ + 2\text{OH}^-)$, что обусловлено свойством полярных молекул воды взаимодействовать друг с другом за счет межмолекулярных, диполь-дипольных взаимодействий и водородных связей. В результате, молекулы воды формируют вокруг ионов Ag^+ гидратированный водный слой, способный экранировать противоположно заряженные ионы от взаимодействия, поэтому они приобретают повышенную устойчивость в водных растворах. При плазмохимической обработке водных растворов наночастицы получают восстановлением катионов металлов в растворе, в условиях, благоприятствующих последующему формированию малых металлических кластеров или агрегатов. В общем виде уравнение реакции восстановления ионов металлов может быть записано в виде:



где, M^{n+} – ион металла, $[Red]$ – восстановитель, M_0 – нуль-валентный металл, $[Ox]$ – продукт окисления восстановителя.

Поведение металлической частицы в растворе в общем случае определяется разностью ΔE окислительно-восстановительного потенциала частицы и соответствующего потенциала раствора. Когда $\Delta E > 0$ наблюдается рост частиц, при $\Delta E < 0$ – их растворение, а при $\Delta E = 0$ - состояние неустойчивого равновесия. Чем правее в ряду напряжения находится металл и чем выше электрохимический потенциал восстановителя, тем легче и быстрее протекает реакция. Восстановление зависит от условий проведения реакции: подбор пары окислитель-восстановитель и их концентраций, температуры, pH среды, также существенное влияние оказывают диффузионные и сорбционные характеристики. Таким образом, установлена последовательность физико-химических процессов, протекающих при плазмохимической обработке металлосодержащих растворов:

1. Электрический пробой межфазного промежутка с образованием электропроводящего канала и выделением доли энергии на поверхности жидкости. Часть энергии идет на разложение воды, при котором образуются радикалы-окислители (O, OH). Основная энергия идет на образование и переход в газовую фазу частиц-носителей заряда, УФ-излучение и активацию частиц и молекул.

2. Частицы металла реагируют с водой и радикалами – окислителями с образованием высших и низших гидроксидов. Параллельно происходят процессы взаимодействия частиц металла с анионами и катионами соли по реакциям, зависящим от природы иона и металла. Далее происходят вторичные процессы: окисление гидроксидов растворенным кислородом; гидролиз ионов с образованием соответствующих оксидов и гидроксидов; адсорбция отрицательно заряженных ионов на поверхности продуктов окисления металлов; выделение водорода на металлической поверхности катода; восстановление металлов из гидроксидов до оксидов и металлов; образование пероксидных соединений в результате димеризации радикалов OH и восстановление металлов пероксидными соединениями.

Выводы

1. Выяснено, что в результате плазмохимической обработки действует значительно большее число факторов, благоприятствующих получению оксидных соединений металлов, чем при химических методах получения.

2. Систематизация процессов плазмохимического синтеза, изучение механизмов реакций даёт возможность решить многие проблемы, связанные с моделированием, проектированием технологических процессов и созданием материалов с заданными свойствами.

Список литературы: 1. Шахнов, В. А. Наноразмерные структуры: классификация, формирование и исследование [Текст] / В. А. Шахнов, Ю. В. Панфилов, А. П. Власов [и др.] // – М.: МГТУ им. Н. Э. Баумана, 2008. – 100 с. 2. Власов, А. И. Основы моделирования микро- и наносистем [Текст] / А. И. Власов, А. В. Назаров // – М. : МГТУ им. Н. Э. Баумана, 2011. - 142 с. 3. Кутепов, А. М. Растворы и плазма [Текст] / А.М. Кутепов, А.Г. Захаров, А. И Максимов // Наука в России, №5(107), 1998, С. 11-13. 4. Евстратова, К. И. Физическая и коллоидная химия [Текст] /

К. И. Евстратова // – М.: Высш. шк., 1990. – 487с. **5.** Широносков, В. Г. Резонанс в физике, химии и биологии [Текст] / В. Г. Широносков // Ижевск.: «Удмуртский университет», – 2000. – 92 с. **6.** Широносков, В. Г. Задача двух магнитных диполей с учетом уравнений движений их спинов [Текст] / В. Г. Широносков // Изв. вузов Физика, – 1985. – т. 28, № 7. – С. 74 – 78. **7.** Кисленко, В. Н. Формирование частиц оксида меди в водном растворе поливинилпирролидона [Текст] / В. Н. Кисленко, Л. П. Олейник // Укр. хим. журн. 2008. Т. 74, № 4 С. 67-70. **8.** Максимов, А. М. Свойства катодной области низковольтных разрядов атмосферного давления с электролитными электродами [Текст] / А. М. Максимов, А. В. Хлюстова // Химия высоких энергий, – 2009. – т. 43, № 6. – С. 562 – 565. **9.** Larson, M. A. Solute clustering in supersaturated solutions [Text] / M. A. Larson, J. Garside // - Chem. Eng. Sci., 1986, Vol. 41, № 5, pp. 1285-1289. **10.** Mullin, J. W. Crystallization [Text] / J. W. Mullin // Ed. G. Butterworth-Heinemann. - Oxford, 1993. - Ch. 5. - P. 172. **11.** Кисленко, В. Н. Кинетика растворения меди в растворе полиакриловой кислоты и пероксида водорода [Текст] / В. Н. Кисленко, Р. М. Верлинская // Коллоид. журн. - 2003. - Т. 65, № 3. - С. 356-359. **12.** Димитров, В. И. Простая кинетика [Текст] / В. И. Димитров // Новосибирск, 1982.- 438с. **13.** Артамонов, А. Г. Математическое моделирование и оптимизация плазмохимических процессов [Текст] / А. Г. Артамонов, В. М. Володин, В. Г. Авдеев // - М.: Химия, 1989.- 224с. **14.** Beckstedte, M. Density functional theory calculations for poly-atomic systems: electronic structure, static and elastic properties and ab initio molecular dynamics [Text] / M. Beckstedte, A. Kley, J. Neugebauer, M. Scheffler // Comp. Phys. Commun. 1997. V. 107. - P. 187-205. **15.** Baldereschi, A. Mean-value point in the Brillouin zone [text] / A. Baldereschi // Phys. Rev. 1973. - P. 5212-5215. **16.** Fuchs, M. Ab initio pseudopotentials for electronic structure calculations of poly-atomic systems using density-functional theory [Text] / M. Fuchs, M. Scheffler // Computer Physics Communications, 1999, 119, P. 67-98.

Bibliography (Transliterated): **1.** Shachnow, C. A., Panfilov Y. C., Vlasov A. P. [and others] (2008). Nanoscale structures: classification, formation and research. *Moscow state technical University*, 100. **2.** Vlasov, A. I., Nazarov A. C. (2011). Fundamentals of modeling of micro - and nanosystems. - M.: *Moscow state technical University*, 142. **3.** Kutepov, A. M., Zakharov A., Maximov A. I. (1998) Solutions and Plasma. *Science in Russia*, №5 (107), 11-13. **4.** Evstratova, K. I. (1990). Physical and colloid chemistry.- M: *The High. HQ.*, 487. **5.** Shironosov V. G. (2000). Resonance in physics, chemistry and biology. *Izhevsk.: "Udmurt University,"* 92. **6.** Shironosov, V. G. (1985). The Goal of two magnetic dipoles considering the equations of motions of their spins. *WPI. universities Physic*, 28, 7, 74 - 78. **7.** Kislenco, C. N., Oleinik, L. P. (2008). The formation of particles of copper oxide in an aqueous solution of polyvinylpyrrolidone. *RBM. chem. Journe*, 4, 67-70. **8.** Maksimov, A. M., Khlystova, A. C. (2009). Properties of the cathode region of the low-voltage discharges in atmospheric pressure with an electrolytic electrodes. *High energy chemistry*, 43, 6, 562 - 565. **9.** Larson, M. A., Garside, J. (1986). Solute clustering in supersaturated solutions. *Chem. Eng. Sci.*, 41, 5, 1285-1289. **10.** Mullin, J. W. (1993). Crystallization. *Ed. G. Butterworth-Heinemann. - Oxford*, 5, 172. **11.** Kislenco, C. N., Verlinsky, R. M. (2003). The kinetics of dissolution of copper in the solution of polyacrylic acid and hydrogen peroxide. *Colloid. Journe*, 65, 3, 356-359. **12.** Dimitrov, V. I. (1982). Simple kinetics Novosibirsk, 438. **13.** Artamonov, A. G., Volodin, V. M., Avdeev, V. G. (1989). Mathematical modeling and optimization of chemical processes. M.: *Chemistry*, 224. **14.** Beckstedte, M., Kley, A., Neugebauer, J. and Scheffler, M. (1997). Density functional theory calculations for poly-atomic systems: electronic structure, static and elastic properties and ab initio molecular dynamics. *Comp. Phys. Commun*, 107, 187-205. **15.** Baldereschi, A. (1973). Mean-value point in the Brillouin zone. *Phys. Rev.* 7, 5212-5215. **16.** Fuchs, M., Scheffler, M. (1999). Ab initio pseudopotentials for electronic structure calculations of poly-atomic systems using density-functional theory. *Computer Physics Communications*, 119, 67-98.

Надійшла (received) 21.02.2015