УДК 541.1+541.01+54-31+541.5

Yurii K. Undalov[1], Eugenii.I. Terukov[2], Alexander V. Bobyl[3]

HOMOLOGOUS SERIES OF CHEMICAL COMPOUNDS OF SYSTEM (Y^{3+}- Ba^{2+}- Cu^{2+}- Cu^{3+}- O^{2-})

Ioffe Institute, Russian Academy of Sciences, 26, Politeknicheskaya str., St. Petersburg, 194021, Russia
e-mail: undalov@mail.ioffe.ru

The method of calculation of homological series (HS) of five-component systems of chemical elements (CE) was developed on the basis of known chemical compound (CC) ($YBa_2Cu_3O_7$ = $Y_2Ba_4Cu^{2+}{}_4$ $Cu^{3+}{}_2O_{14}$). The system (Y^{3+} – Ba^{2+} – Cu^{2+} – Cu^{3+} – O^{2-}) is represented as a triangular pyramid with a top O^{2-} and a base in two corners of which two cations are placed, and in the third corner there is a two-component charged cluster (ChCl) consisting of up to five CE missing. The formation of a HS is characterized by a chain of alternating interactions of complex atomic clusters (ChCl and ChCl) with ions of elementary substances of the system. The change in the composition of the members in each particular HS occurs naturally. All graphically revealed directions of interaction of system components are unambiguously described by equations of chemical reactions. That description allows defining the scheme of formation of HS. The calculation method is quite simple and can be used to search for new materials in other five-component systems.

Key words: homological series, chemical compounds, system (Y^{3+} – Ba^{2+} – Cu^{2+} – Cu^{3+} – O^{2-}), calculation.

Ю.К. Ундалов[1], Е.И. Теруков[2], А.В. Бобыль[3]

ГОМОЛОГИЧЕСКИЕ СЕРИИ ХИМИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В СИСТЕМЕ (Y^{3+}- Ba^{2+}- Cu^{2+}- Cu^{3+}- O^{2-})

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук, 194021 Санкт-Петербург, ул. Политехническая, д. 26. e-mail: undalov@mail.ioffe.ru

На базе известного химического соединения (ХС) ($YBa_2Cu_3O_7$ = $Y_2Ba_4Cu^{2+}{}_4$ $Cu^{3+}{}_2O_{14}$) разработан способ расчета гомологических серий ХС пятикомпонентных систем химических элементов (ХЭ). Система (Y^{3+} – Ba^{2+} – Cu^{2+} – Cu^{3+} – O^{2-}) представлена треугольной пирамидой с вершиной O^{2-} и основанием, в двух углах которого помещены по катиону, а в третьем углу – двух компонентный заряженный кластер (ЗК), состоящий из недостающих до пяти ХЭ. Формирование ГС характеризуется цепью чередующихся взаимодействий сложных атомных кластеров (ХС и ЗК) с ионами элементарных веществ системы. Изменение состава членов в каждой конкретной ГС происходит закономерно. Все графически выявленные направления взаимодействия компонентов системы однозначно описываются уравнениями химических реакций, что позволяет определить схему формирования ГС. Способ расчета достаточно прост и может быть использован при поиске новых материалов в других пятикомпонентных системах.

Ключевые слова*:* гомологические серии, химические соединения, система (Y^{3+} – Ba^{2+} – Cu^{2+} – Cu^{3+} – O^{2-}), расчет.

Введение

Химическое соединение $YBa_2Cu_3O_7$, которое является высоко температурным сверхпроводником (ВТСП), до сих пор представляет большой практический интерес и широко изучается [1, 2]. Многочисленные исследования системы элементов Y – Ba – Cu – O, стимулированные открытием высокотемпературной сверхпроводимости (ВТСП) в керамике $YBa_2Cu_3O_7$, в частности, показали следующее:

1) один из основных механизмов, определяющих ВТСП, тесно связан с локальной структурой окружения ионов меди и кислорода [3, 4];

2) ВТСП в $YBa_2Cu_3O_7$ объясняется частичным диспропорционированием ионов меди $Cu^{2+} \rightarrow Cu^{+}$ или $Cu^{3+} \rightarrow Cu^{2+}$ [5];

3) вследствие этого существуют химические соединения (ХС), принадлежащие разным системам химических элементов (ХЭ). Одна система содержит ионы Cu^{2+} и Cu^{+} [6-9], а другая – ионы Cu^{3+} и Cu^{2+} [8, 10-12];

4) на соотношение ионов меди в различных валентных состояниях в каждой системе влияют условия получения и содержание кислорода в кристаллической решетке керамики [5, 13-15].

1. Ундалов Юрий Константинович, канд. техн. наук, ст. науч. сотр., лаб. «Физико-химические свойства полупроводников», e-mail: undalov@mail.ioffe.ru
Yurii K. Undalov, PhD (Eng.), Senior Researcher, lab. "Physics and chemistry of semiconductors
2. Теруков Евгений Иванович, д-р техн. наук, профессор, зав. лабораторией, e-mail: eug.terukov@mail.ioffe.ru
Evgenii I. Terukov, Dr Sci. (Eng.), Professor, Head of laboratory, "Physics and chemistry of semiconductors
3. Бобыль Александр Васильевич, д-р физ.-мат. наук, профессор, вед. науч. сотр, e-mail: bobyl@theory.ioffe.ru
Alexander V, Bobyl, Dr Sci. (Phys.-math.), Leading Scientist, Professor, lab. "Physics and Chemistry of Semiconductors»

Дата поступления – 8 февраля 2019 года

Опытным путем показано, что в системах (Y^{3+} – Ba^{2+} – Cu^{+} – Cu^{2+} – O^{2-}) и (Y^{3+} – Ba^{2+} – Cu^{2+} – Cu^{3+} – O^{2-}), которые являются пятикомпонентными, существуют гомологические серии (ГС) химических соединений [16-20]. Известно, что существование какого-либо ХС в многокомпонентной системе химических элементов предполагает его членство в нескольких ГС в зависимости от количества ХЭ. Количество гомологов в разных ГС одной системы различается ($n \geq 1$). В ряду таких ГС фундаментальные свойства гомологов изменяются закономерно. У исследователей это вызывает большой интерес. Для реализации своих идей по поиску новых ХС – гомологов необходимо знать правила формирования ГС. Экспериментальным путем решить эту задачу в общем виде невозможно из-за отсутствия достаточно надежных данных в большом количестве и для разных систем ХЭ.

Применение же для поиска новых ХС квантово-химического метода, например, метода Хартри – Фока – Рутаана или Хартри – Фока – Слейтера [21-23] требует учета множества физических явлений, что приводит к слишком сложным расчетам. По этой причине решение соответствующих электронных уравнений, используемых в квантово-химических расчетах, возможно лишь приближенно. К тому же эти расчеты достаточно сложны и требуют специальных знаний в области математического программирования. Более того, с помощью этих методов, не зная правила формирования ГС химических соединений, нельзя в принципе рассчитать формулы ГС.

Однако, решение этой задачи можно значительно упростить следующим образом:

1) создать соответствующее графическое представление системы ХЭ, которое могло бы позволить конкретизировать расположение той или иной ГС химических соединений;

2) в зависимости от количества ХЭ такая система может быть представлена геометрической фигурой в виде треугольника [24-26] – трехкомпонентная система, или треугольной пирамиды [27] – четырехкомпонентная система. В углах этих фигур помещаются ионы, которые могут вступать в химическое взаимодействие друг с другом и с более сложными заряженными (ЗК) или возбужденными (ХС) атомными кластерами системы. Продуктом такого взаимодействия будут являться также сложные ЗК и (или) ХС. Системы, представленные выше перечисленными фигурами (треугольником или треугольной пирамидой), дают возможность выявить направление взаимодействия, например, двух каких–либо химических индивидов (ХИ) в виде отрезка прямой линии (химическими индивидами в данном случае считаются ионы, заряженные или возбужденные сложные атомные кластеры). Продукты химического взаимодействия этих ХИ будут располагаться на этом отрезке. Взаимодействие двух каких-либо ХИ протекает по законам, которые, в частности, определяются валентным состоянием ХЭ и их соотношением в реагирующих сложных ХИ. В этом случае, если рассматривается взаимодействие двух различных пар реагентов, изображаемое, например, двумя пересекающимися отрезками, то в точке пересечения должно находиться новое ХС, отличное по составу от ограничивающих эти пересекающиеся отрезки пары реагентов. Такой вывод исходит из того, что в точке пересечения не могут одновременно существовать два различных закона химического взаимодействия, формально определяемых различным сочетанием состава и валентного состояния ХЭ [24-27];

3) для решения задачи по поиску ГС в заданной геометрической фигуре (в треугольнике или в треугольной пирамиде), представленной ионами, необходимо выявить такую подсистему ХИ, которая бы содержала гомологи искомой ГС, связанные химическим взаимодействием друг с другом и с ХИ, ограничивающими эту подсистему. Как сказано выше, такая задача решена для трех- и четырехкомпонентных систем ХЭ [24-27]: на базе уже известного ХС сначала графически определяется расположение ГС, которым принадлежит это ХС. Затем, используя заключения вышеприведенного п. 2, рассчитываются формулы искомых ГС путем составления соответствующих последовательно протекающих реакций химического взаимодействия [24-27].

Как говорилось выше, в химических соединениях $YBa_2Cu_3O_7$ медь присутствует в двух различных валентных состояниях, Cu^{+} и Cu^{2+}, или Cu^{2+} и Cu^{3+} в зависимости от условий синтеза. Так как каждый из приведенных ионов меди ведет себя при химическом взаимодействии по–разному, то их следует считать ХИ, а системы (Y^{3+} – Ba^{2+} – Cu^{+} – Cu^{2+} – O^{2-}) и (Y^{3+} – Ba^{2+} – Cu^{2+} – Cu^{3+} – O^{2-}) – пятикомпонентными и разными. Как нами выяснилось, для пятикомпонентных систем решить задачу по определению формулы ГС на основе заданного ХС путем изображения системы, например, четырехугольной пирамидой, в углах которой находятся только ионы ХЭ невозможно. Однако, эту задачу можно решить, если пятикомпонентную систему представить треугольной пирамидой, в двух углах основания которой находятся ионы ХЭ, а в третьем углу основания – двухкомпонентный заряженный атомный кластер, состоящий из двух недостающих до пяти ХЭ. Анион находится в вершине пирамиды. В таком случае, для системы (Y^{3+} – Ba^{2+} – Cu^{2+} – Cu^{3+} – O^{2-}) мы будем иметь дело с шестью подсистемами, представленными в основании пирамиды различным сочетанием ионов и двухкомпонентными ЗК (таблица 1).

Таблица 1. Перечень подсистем в системе (Y^{3+} – Ba^{2+} – Cu^{2+} – Cu^{3+} – O^{2-}), для которых рассчитаны формулы ГС.

№	Система
1	Y^{3+} – Cu^{3+} – $[Ba_4Cu^{2+}_4]^{16+}$ – O^{2-}
2	Y^{3+} – Ba^{2+} – $[Cu^{2+}_4Cu^{3+}_2]^{14+}$ – O^{2-}
3	Y^{3+} – Cu^{2+} – $[Ba_4Cu^{3+}_2]^{14+}$ – O^{2-}
4	Ba^{2+} – Cu^{2+} – $[Y_2Cu^{3+}_2]^{12+}$ – O^{2-}
5	Ba^{2+} – Cu^{3+} – $[Y_2Cu^{2+}_4]^{14+}$ – O^{2-}
6	Cu^{3+} – Cu^{2+} – $[Y_2Ba_4]^{14+}$ – O^{2-}

Цель настоящей работы – на примере системы (Y^{3+} – Ba^{2+} – Cu^{2+} – Cu^{3+} – O^{2-}) разработать способ расчета ГС пятикомпонентных химических соединений, основанных известным соединением ($YBa_2Cu_3O_7 = Y_2Ba_4Cu^{2+}_4Cu^{3+}_2O_{14}$).

Обоснование схемы расчета ГС системы (Y^{3+} – Ba^{2+} – Cu^{2+} – Cu^{3+} – O^{2-})

Пятикомпонентная система (Y^{3+} – Ba^{2+} – Cu^{2+} – Cu^{3+} – O^{2-}) может быть представлена шестью разными подсистемами, в каждой из которых существует соединение ($Y_2Ba_4Cu^{2+}_4Cu^{3+}_2O_{14}$ = т. 1) как член ГС всех шести подсистем (таблица 1). Как сказано выше, для того, чтобы выполнить условие «пяти компонентов» под-

системы с помощью треугольной пирамиды, один из углов ее основания представлен двухкомпонентным заряженным атомным кластером, содержащим недостающие до пяти ХЭ данной подсистемы. Если в двух углах основания пирамиды расположены Y^{3+} и Cu^{3+}, то, следовательно, в состав этого двухкомпонентного ЗК должны входить Ba^{2+} и Cu^{2+}. На примере одной из этих подсистем, (Y^{3+} – Cu^{3+} – $[Ba_4Cu^{2+}{}_4]^{16+}$ – O^{2-}), продемонстрируем схему поиска трех ГС, членом которых является ($Y_2Ba_4Cu^{2+}{}_4$ $Cu^{3+}{}_2O_{14}$ = т. 1). Для остальных подсистем в работе представлены только окончательные результаты расчета (таблица 2). Считается, что кристаллическая решетка ХС совершенна. Общий вид изучаемой подсистемы (Y^{3+} – Cu^{3+} – $[Ba_4Cu^{2+}{}_4]^{16+}$ – O^{2-}) с указанием трех ГС, развивающихся в сторону Y_2O_3, $Ba_4Cu^{2+}{}_4O_8$ и Cu_2O_3 представлен на рис. 1 – 4 (все рисунки выполнены в произвольном масштабе). Определение состава кластеров $Ba_4Cu^{2+}{}_4O_8$ и $[Ba_4Cu^{2+}{}_4]^{16+}$ будет приведено ниже.

Таблица 2. Список формул ГС, принадлежащих подсистемам, приведенным в таблице 1.

№ ГС	Формула ГС системы (Y^{3+} – Ba^{2+} – Cu^{2+} – Cu^{3+} – O^{2-})	Система по табл.1	Отрезок, на котором находится ГС
1	$Y_{6\,+\,22(n\,-\,1)}Ba_{12}Cu^{2+}{}_{12}Cu^{3+}{}_6O_{9\,+\,33n}$	1, 2, 3	Y_2O_3 – (X_1 = $Ba_4Cu^{2+}{}_4Cu^{3+}{}_2O_{11}$)
2	$Y_8Ba_{4\,+\,12(n\,-\,1)}Cu^{2+}{}_{4\,+\,12(n\,-\,1)}Cu^{3+}{}_8O_{8\,+\,24n}$	1	$Ba_4Cu^{2+}{}_4O_8$[28] – (X_2 = $Y_2Cu^{3+}{}_2O_6$)[29]
3	$Y_6Ba_{12}Cu^{2+}{}_{12}Cu^{3+}{}_{6\,+\,22(n\,-\,1)}O_{9\,+\,33n}$	1, 5 6	Cu_2O_3 – (X_3 = $Y_2Ba_4Cu^{2+}{}_4O_{11}$) Cu_2O_3 – (X_3 = $Y_2Ba_4Cu^{2+}{}_4O_{11}$)
4	$Y_2Ba_{4+\,10(n\,-\,1)}Cu^{2+}{}_4Cu^{3+}{}_2O_{4\,+\,10n}$	2 4, 5	BaO – $Y_2Cu^{2+}{}_4Cu^{3+}{}_2O_{10}$ BaO – $Y_2Cu^{2+}{}_4Cu^{3+}{}_2O_{10}$
5	$Y_2Ba_4Cu^{2+}{}_{4\,+\,10(n\,-\,1)}Cu^{3+}{}_2O_{4\,+\,10n}$	3, 4, 6	CuO – $Y_2Ba_4Cu^{3+}{}_2O_{10}$
6	$Y_2Ba_{4\,+\,4(n\,-\,1)}Cu^{2+}{}_4Cu^{3+}{}_{2\,+\,2(n\,-\,1)}O_{7\,+\,7n}$	3	$Ba_4Cu^{3+}{}_2O_7$ – $Y_2Cu^{2+}{}_4O_7$
7	$Y_{2\,+\,2(n\,-\,1)}Ba_{4\,+\,4(n\,-\,1)}Cu^{2+}{}_4Cu^{3+}{}_2O_{7\,+\,7n}$	6	$Y_2Ba_4O_7$[30] – $Cu^{2+}{}_4Cu^{3+}{}_2O_7$
8	$Y_{6+\,8(n\,-\,1)}Ba_{12}Cu^{2+}{}_{12}Cu^{3+}{}_{6+\,8(n\,-\,1)}O_{18\,+\,24n}$	4	$Y_2Cu^{3+}{}_2O_6$[29] – $Ba_4Cu^{2+}{}_4O_8$)[28]
9	$Y_2Ba_4Cu^{2+}{}_{4\,+\,4(n\,-\,1)}Cu^{3+}{}_{2\,+\,2(n\,-\,1)}O_{7\,+\,7n}$	2	$Cu^{2+}{}_4Cu^{3+}{}_2O_7$ - $Y_2Ba_4O_7$)[30]
110	$Y_{2\,+\,2(n\,-\,1)}Ba_4Cu^{2+}{}_{4\,+\,4(n\,-\,1)}Cu^{3+}{}_2O_{7\,+\,7n}$	5	$Y_2Cu^{2+}{}_4O_7$ – $Ba_4Cu^{3+}{}_2O_7$

Примечание: В четвертом столбце таблицы 2 указаны отрезки, на которых располагаются ГС, описанные во втором столбце таблицы 2 {X_1, X_2, X_3 – взяты из (2)}.

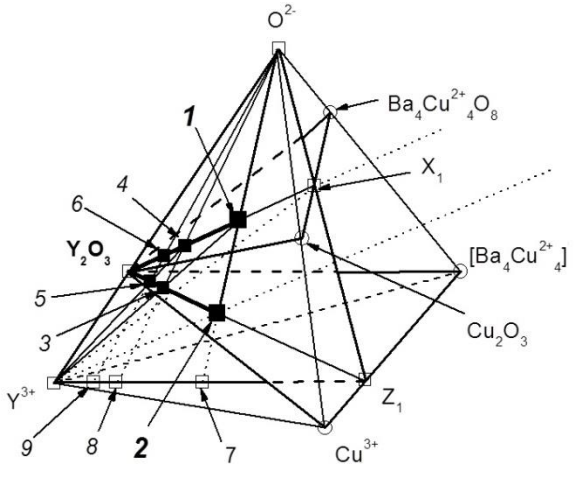


Рисунок 1. Подсистема (Y^{3+}– Cu^{3+} – $[Ba_4Cu^{2+}{}_4]^{16+}$– O^{2-}). Ветви ХС и ЗК в ГС–1, развивающиеся в сторону Y_2O_3, расположены на отрезках (X_1 – Y_2O_3) и (Z_1 – Y_2O_3). Члены ГС–1 имеют состав: т. 1 = $Y_6Ba_{12}Cu^{2+}{}_{12}Cu^{3+}{}_6O_{42}$ (n = 1), т. 2 = $[Y_6Ba_{12}Cu^{2+}{}_{12}Cu^{3+}{}_6O_9]^{66+}$ (n = 1), т. 3 = $([Y_{28}Ba_{12}Cu^{2+}{}_{12}Cu^{3+}{}_6O_{42}]^{66+}$ (n = 2), т. 4 = $Y_{28}Ba_{12}Cu^{2+}{}_{12}Cu^{3+}{}_6O_{75}$ (n = 2), т. 5 = $([Y_{50}Ba_{12}Cu^{2+}{}_{12}Cu^{3+}{}_6O_{75}]^{66+}$ (n = 3), т. 6 = $Y_{50}Ba_{12}Cu^{2+}{}_{12}Cu^{3+}{}_6O_{108}$ (n = 3), т. 7 = $[Y_2Ba_4Cu^{2+}{}_4Cu^{3+}{}_2]^{28+}$, X_1 = $Ba_4Cu^{2+}{}_4Cu^{3+}{}_2O_{11}$, Z_1 = $([Ba_4Cu^{2+}{}_4Cu^{3+}{}_2]^{22+}$.

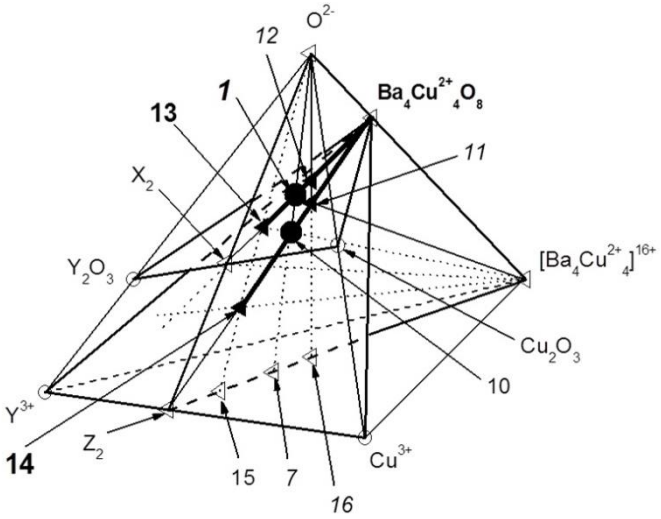


Рисунок 2. Подсистема (Y^{3+} – Cu^{3+} – $[Ba_4Cu^{2+}{}_4]^{16+}$ – O^{2-}). Ветви ХС и ЗК в ГС–2, развивающиеся в сторону $Ba_4Cu^{2+}{}_4O_8$, расположены на отрезках (X_2 – $Ba_4Cu^{2+}{}_4O_8$) и (Z_2 – $Ba_4Cu^{2+}{}_4O_8$). Члены ГС–2 имеют состав: т. 13 = $Y_8Ba_4Cu^{2+}{}_4Cu^{3+}{}_8O_{32}$ (n = 1), т. 14 = $[Y_8Ba_4Cu^{2+}{}_4Cu^{3+}{}_8O_8]^{48+}$ (n = 1), т. 1 = $Y_8Ba_{16}Cu^{2+}{}_{16}Cu^{3+}{}_8O_{56}$ (n = 2), т. 10 = $[Y_8Ba_{16}Cu^{2+}{}_{16}Cu^{3+}{}_8O_{32}]^{48+}$ (n = 2), т. 11 = $([Y_8Ba_{28}Cu^{2+}{}_{28}Cu^{3+}{}_8O_{56}]^{48+}$ (n = 3), т. 12 = $Y_8Ba_{28}Cu^{2+}{}_{28}Cu^{3+}{}_8O_{80}$ (n = 3), X_2 = $Y_2Cu^{3+}{}_2O_6$, Z_2 = $([Y_2Cu^{3+}{}_2]^{12+}$.

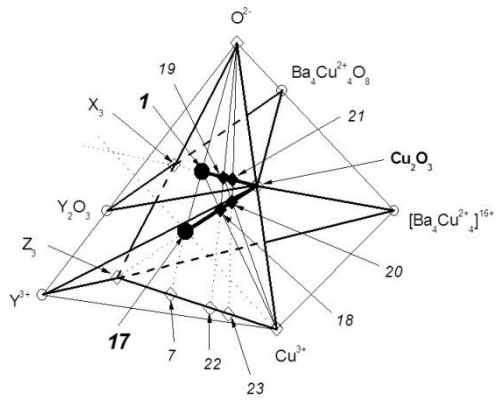


Рисунок 3. Подсистема (Y^{3+} – Cu^{3+} – $[Ba_4Cu^{2+}_4]^{16+}$ – O^{2-}). Ветви ХС и ЗК в ГС–3, развивающиеся в сторону Cu_2O_3, расположены на отрезках (X_3 – Cu_2O_3) и (Z_3 – $Ba_4Cu^{2+}_4O_8$). Члены ГС–3 имеют состав: т. 1 = $Y_6Ba_{12}Cu^{2+}_{12}Cu^{3+}_6O_{42}$ (n = 1), т. 17 = $[Y_6Ba_{12}Cu^{2+}_{12}Cu^{3+}_6O_9]^{66+}$ (n = 1), т. 18 = $([Y_6Ba_{12}Cu^{2+}_{12}Cu^{3+}_{28}O_{42}]^{66+}$ (n = 2), т. 19 = $Y_6Ba_{12}Cu^{2+}_{12}Cu^{3+}_{28}O_{75}$ (n = 2), т. 20 = $([Y_6Ba_{12}Cu^{2+}_{12}Cu^{3+}_{50}O_{75}]^{66+}$ (n = 3), т. 21 = $Y_6Ba_{12}Cu^{2+}_{12}Cu^{3+}_{50}O_{108}$ (n = 3), $X_3 = Y_2Ba_4Cu^{2+}_4O_{11}$, $Z_3 = ([Y_2Ba_4Cu^{2+}_4]^{22+}$.

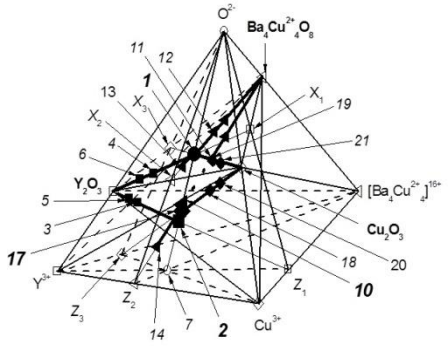


Рисунок 4. Система (Y^{3+} – Ba^{2+} – Cu^{2+} – Cu^{3+} – O^{2-}). Формулы атомных кластеров приведены в тексте и в подписям к рисункам 1-3.

1) Как видно на рисунках 1-4, боковые стороны пирамиды (Y^{3+} – Cu^{3+} –$[Ba_4Cu^{2+}_4]^{16+}$ – O^{2-}), а именно – (Y^{3+} – O^{2-}) и (Cu^{3+} – O^{2-}), содержат кластеры Y_2O_3 и Cu_2O_3, а сторона ($[Ba_4Cu^{2+}_4]^{16+}$ – O^{2-}) – кластер $Ba_4Cu^{2+}_4O_8$. Стороны основания пирамиды (Y^{3+} – $[Ba_4Cu^{2+}_4]^{16+}$) и (Cu^{3+} – $[Ba_4Cu^{2+}_4]^{16+}$) содержат трехкомпонентные ЗК, а сторона (Y^{3+} – Cu^{3+}) – двух компонентные ЗК.

2) Треугольник (Y_2O_3 – $Ba_4Cu^{2+}_4O_8$ – Cu_2O_3) включая его стороны содержит возбужденные ХС (рисунки 1-4). Сторона (Y_2O_3 – Cu_2O_3) этого треугольника содержит трех компонентные ХС, а стороны (Y_2O_3 – $Ba_4Cu^{2+}_4O_8$) и ($Ba_4Cu^{2+}_4O_8$ – Cu_2O_3) – четырех компонентные ХС. Пятикомпонентные гомологи ветви ХС располагаются внутри этого треугольника. Базовое (или исходное) ХС ($Y_2Ba_4Cu^{2+}_4Cu^{3+}_2O_{14}$ = т. 1) также располагается внутри него.

3) В треугольниках (Cu^{3+} – Y_2O_3 – $[Ba_4Cu^{2+}_4]^{16+}$), (Y^{3+} – $Ba_4Cu^{2+}_4O_8$ – Cu^{3+}) и (Y^{3+} – Cu_2O_3 – $[Ba_4Cu^{2+}_4]^{16+}$) стороны (Cu^{3+} – Y_2O_3) и (Y^{3+} – Cu_2O_3) содержат трех компонентные ЗК, а стороны (Y^{3+} – $Ba_4Cu^{2+}_4O_8$), (Y_2O_3 – $[Ba_4Cu^{2+}_4]^{16+}$), (Cu^{3+} – $Ba_4Cu^{2+}_4O_8$) и (Cu_2O_3 – $[Ba_4Cu^{2+}_4]^{16+}$) – четырех компонентные ЗК – (рисунки 1-4). Во внутренних областях треугольников (Cu^{3+} – Y_2O_3 – $[Ba_4Cu^{2+}_4]^{16+}$), (Y^{3+} – $Ba_4Cu^{2+}_4O_8$ – Cu^{3+}) и (Y^{3+} – Cu_2O_3 – $[Ba_4Cu^{2+}_4]^{16+}$) находятся пяти компонентные ЗК, являющиеся гомологами ветвей ЗК в ГС. Эти треугольники характеризуются разным направлением развития ветви ГС пяти компонентных ЗК, т. е. развитием в сторону Y_2O_3, или $Ba_4Cu^{2+}_4O_8$, или Cu_2O_3.

4) Следовательно, в пирамиде можно найти такие плоскости, которые рассекая перечисленные выше треугольники (включающие ХС и ЗК) могут выявить искомые ГС. Очевидно, что ветви ХС и ЗК одной отдельно взятой ГС должны быть направлены в одну свойственную им обоим сторону развития, т. е. в сторону Y_2O_3, или $Ba_4Cu^{2+}_4O_8$, или Cu_2O_3 (рисунки 1-4). Согласно [24-27] члены любой какой-либо ГС должны удовлетворять следующему условию:

$$(ЗК_n + O^{2-} = ХС_n \quad (1),$$

где n – порядковый номер атомного кластера в одной и той же ГС.

Для решения поставленной задачи необходимо рассмотреть плоскости, содержащие внутри себя как возбужденные пятикомпонентные ХС – это треугольник (Y_2O_3 – Cu_2O_3 – $Ba_4Cu^{2+}_4O_8$), так и пятикомпонентные ЗК – это треугольники (Cu^{3+} – Y_2O_3 – $[Ba_4Cu^{2+}_4]^{16+}$), (Y^{3+} – $Ba_4Cu^{2+}_4O_8$ – Cu^{3+}) и (Y^{3+} – Cu_2O_3 – $[Ba_4Cu^{2+}_4]^{16+}$) (рисунки 1-4). Если указанные треугольники рассечь соответствующими плоскостями (Z_1 – Y^{3+} – O^{2-}), (Z_2 – $[Ba_4Cu^{2+}_4]^{16+}$ – O^{2-}) и (Z_3 – Cu^{3+} – O^{2-}), то в рассекаемых фигурах можно увидеть пары отрезков (X_1 – Y_2O_3) и (Z_1 – Y_2O_3), (X_2 – $Ba_4Cu^{2+}_4O_8$) и (Z_2 – $Ba_4Cu^{2+}_4O_8$), а также (X_3 – Cu_2O_3) и (Z_3 – Cu_2O_3), каждая из которых содержит пятикомпонентные ХС включая ($Y_2Ba_4Cu^{2+}_4Cu^{3+}_2O_{14}$ = т. 1) и ЗК, соответственно.

Состав двух компонентного ЗК $[Ba_4Cu^{2+}_4]^{16+}$, формула кластера $Ba_xCu^{2+}_yO_z$, являющегося одним из углов треугольника (Y_2O_3 – Cu_2O_3 – $Ba_xCu^{2+}_yO_z$), содержащего внутри себя пяти компонентные ХС, а также формулы некоторых других атомных кластеров (X_1, X_2 и X_3), необходимых для расчета искомых ГС, определятся реакциями, продуктом которых является базовое (или исходное) ХС ($Y_2Ba_4Cu^{2+}_4Cu^{3+}_2O_{14}$ = т. 1):

($Ba_4Cu^{2+}_4O_8$ + Cu_2O_3 = **$Ba_4Cu^{2+}_4Cu^{3+}_2O_{11}$** = **$X_1$**) + +$Y_2O_3$ = (Y_2O_3 + Cu_2O_3 = **$Y_2Cu^{3+}_2O_6$ = X_2**) + +**$Ba_4Cu^{2+}_4O_8$** = (**$Ba_4Cu^{2+}_4O_8$** + Y_2O_3 = **$Y_2Ba_4Cu^{2+}_4O_{11}$ = X_3**) + Cu_2O_3 = ($Y_2Ba_4Cu^{2+}_4Cu^{3+}_2O_{14}$ = т. 1) (2).

где n - порядковый номер кластера в ГС.

Как видно из рисунков 1-4, на отрезках (X_1 – Y_2O_3), (X_2 – $Ba_4Cu^{2+}_4O_8$) и (X_3 – Cu_2O_3) располагаются ХС, принадлежащие трем ГС. Ветви ХС в этих ГС развиваются в сторону Y_2O_3, или $Ba_4Cu^{2+}_4O_8$, или Cu_2O_3. Зная из выражения (2) состав (ХС = $Ba_xCu^{2+}_yO_z$ = $Ba_4Cu^{2+}_4O_8$), можно в соответствии с (1) для подсистемы конкретизировать состав заряженного двух компонентного кластера, расположенного в углу основания пирамиды (рисунки 1-4):

$[Ba_4Cu^{2+}_4]^{16+}$ + $8O^{2-}$ = $Ba_4Cu^{2+}_4O_8$. (3).

Выражение (1) также говорит о том, что кластеры X_1, X_2 и X_3 химически связаны с соответствующими заряженными кластерами Z_1, Z_2 и Z_3, расположенными на сторонах основания пирамиды, следующим образом:

($2Cu^{3+}$ + $[Ba_4Cu^{2+}_4]^{16+}$ = **$[Ba_4Cu^{2+}_4Cu^{3+}_2]^{22+}$ = Z_1**) + +$11O^{2-}$ = ($Ba_4Cu^{2+}_4Cu^{3+}_2O_{11}$ = X_1). (4),

($2Y^{3+}$ + $2Cu^{3+}$ = **$[Y_2Cu^{3+}_2]^{12+}$ = Z_2**) + $6O^{2-}$ = =($Y_2Cu^{3+}_2O_6$ = X_2) (5),

$(2Y^{3+} + [Ba_4Cu^{2+}_4]^{16+} = \mathbf{[Y_2Ba_4Cu^{2+}_4]^{22+} = Z_3}) + 11O^{2-} =$
$= (Y_2Ba_4Cu^{2+}_4O_{11} = X_3)$ (6).

Если соединить кластеры Z_1, Z_2 и Z_3 с противолежащим каждому углом основания пирамиды, то можно увидеть, что в плоскости образовавшихся треугольников ($Z_1 – Y^{3+} – O^{2-}$), ($Z_2 – [Ba_4Cu^{2+}_4]^{16+} – O^{2-}$) и ($Z_3 – Cu^{3+} – O^{2-}$) располагаются отрезки ($X_1 – Y_2O_3$), ($X_2 – Ba_4Cu^{2+}_4O_8$) и ($X_3 – Cu_2O_3$), соответственно (рисунки 1-4). Эти отрезки являются линиями пересечения плоскости ($Y_2O_3 – Ba_4Cu^{2+}_4O_8 – Cu_2O_3$) и треугольников ($Z_1 – Y^{3+} – O^{2-}$), ($Z_2 – [Ba_4Cu^{2+}_4]^{16+} – O^{2-}$) и ($Z_3 – Cu^{3+} – O^{2-}$), соответственно. Характерно, что отрезки ($Z_1 – Y^{3+}$), ($Z_2 – [Ba_4Cu^{2+}_4]^{16+}$) и ($Z_3 – Cu^{3+}$) пересекаются в одной точке, т. 7, основания пирамиды, что подтверждается следующим выражением:

$([Ba_4Cu^{2+}_4Cu^{3+}_2]^{22+} = Z_1) + 2Y^{3+} = ([Y_2Cu^{3+}_2]^{12+} = Z_2) +$
$+ [Ba_4Cu^{2+}_4]^{16+} = ([Y_2Ba_4Cu^{2+}_4]^{22+} = Z_3) + 2Cu^{3+} =$
$=(\mathbf{[Y_2Ba_4Cu^{2+}_4Cu^{3+}_2]^{28+} = т.\ 7}\ )$ (7).

Следует также обратить внимание на связь кластеров т. 1, т. 7 и O^{2-} как это предсказывает выражение (1):

$([Y_2Ba_4Cu^{2+}_4Cu^{3+}_2]^{28+}$ **=** т. 7) + $14O^{2-} =$
$=(Y_2Ba_4Cu^{2+}_4Cu^{3+}_2O_{14} =$ т. 1) (8).

Система реакций (8) говорит о принадлежности кластеров т. 1, т. 7 и O^{2-} одному отрезку (т. 7– O^{2-}) и треугольникам ($Z_1 – Y^{3+} – O^{2-}$), ($Z_2–[Ba_4Cu^{2+}_4]^{16+}– O^{2-}$) и ($Z_3 – Cu^{3+} – O^{2-}$) (рисунки 1-4).

С другой стороны, треугольники ($Z_1–Y^{3+}–O^{2-}$) и ($Cu^{3+} – Y_2O_3 – [Ba_4Cu^{2+}_4]^{16+}$) пересекаются по отрезку ($Z_1–Y_2O_3$)–рис.1,4, а треугольники ($Z_2–[Ba_4Cu^{2+}_4]^{16+}–O^{2-}$) и ($Y^{3+} – Ba_4Cu^{2+}_4O_8 – Cu^{3+}$) пересекаются по отрезку ($Z_2 – Ba_4Cu^{2+}_4O_8$) (рисунки 2, 4), а треугольники ($Z_3 – Cu^{3+} – O^{2-}$) и ($Y^{3+} – Cu_2O_3 – [Ba_4Cu^{2+}_4]^{16+}$) пересекаются по отрезку ($Z_3 – Cu_2O_3$) (рисунки 3, 4). Причем, отрезки ($X_1 – Y_2O_3$) и ($Z_1 – Y_2O_3$) находятся в одной плоскости, т. е. в плоскости ($Z_1 – Y^{3+} – O^{2-}$) (рисунки 1, 4), а отрезки ($X_2 – Ba_4Cu^{2+}_4O_8$) и ($Z_2 – Ba_4Cu^{2+}_4O_8$) – в плоскости ($Z_2 – [Ba_4Cu^{2+}_4]^{16+}–O^{2-}$) (рисунки 2, 4), а отрезки ($X_3 – Cu_2O_3$) и ($Z_3 – Cu^{3+}$) находятся в плоскости ($Z_3 – Cu^{3+} – O^{2-}$) (рисунки 3, 4). Это говорит о том, что отрезки ($X_1 – Y_2O_3$) и ($Z_1 – Y_2O_3$) связаны в соответствии с реакцией (1). Аналогичное имеет место в случае других пар отрезков ($X_2 – Ba_4Cu^{2+}_4O_8$) и ($Z_2 – Ba_4Cu^{2+}_4O_8$), а также отрезков ($X_3 – Cu_2O_3$) и ($Z_3 – Cu^{3+}$).

Треугольник ($Cu^{3+} – Y_2O_3 – [Ba_4Cu^{2+}_4]^{16+}$) ограничен сторонами ($Cu^{3+} – Y_2O_3$), ($Y_2O_3 – [Ba_4Cu^{2+}_4]^{16+}$) и ($Cu^{3+} – [Ba_4Cu^{2+}_4]^{16+}$) (рисунки 1, 4); а треугольник ($Y^{3+} – [Ba_4Cu^{2+}_4]^{16+} – Cu^{3+}$) ограничен сторонами ($Y^{3+} – [Ba_4Cu^{2+}_4]^{16+}$), ($[Ba_4Cu^{2+}_4]^{16+} – Cu^{3+}$) и ($Y^{3+} – Cu^{3+}$) (рисунки 2, 4); треугольник ($Y^{3+} – [Ba_4Cu^{2+}_4]^{16+} – Cu_2O_3$) – сторонами ($Y^{3+} – Cu_2O_3$), ($[Ba_4Cu^{2+}_4]^{16+} – Cu_2O_3$) и ($Y^{3+} – [Ba_4Cu^{2+}_4]^{16+}$) (рисунки 3, 4). Треугольники ($Cu^{3+} – Y_2O_3 – [Ba_4Cu^{2+}_4]^{16+}$), ($Y^{3+} – [Ba_4Cu^{2+}_4]^{16+} –Cu^{3+}$) и ($Y^{3+}–[Ba_4Cu^{2+}_4]^{16+} – Cu_2O_3$), включая их стороны, содержат ЗК. Причем, на сторонах этих треугольников находятся двух- или трех компонентные ЗК. Внутри треугольников ($Cu^{3+} – Y_2O_3 – [Ba_4Cu^{2+}_4]^{16+}$), ($Y^{3+} – [Ba_4Cu^{2+}_4]^{16+} – Cu^{3+}$) и ($Y^{3+} – [Ba_4Cu^{2+}_4]^{16+} – Cu_2O_3$) находятся пяти компонентные ЗК. Очевидно, отрезки ($Z_1 – Y_2O_3$), ($Z_2 – Ba_4Cu^{2+}_4O_8$) и ($Z_3 – Cu_2O_3$) также должны содержать пяти компонентные ЗК (рисунки 1-4).

Графически (рисунки 1-4) нетрудно определить, что отрезок (т. 7 – O^{2-}) пересекается с отрезками ($Z_1 – Y_2O_3$), ($Z_2 – Ba_4Cu^{2+}_4O_8$) и ($Z_3 – Cu_2O_3$) в т. 2 (рисунки 1, 4), в т. 10 (рисунки 2, 4) и в т. 17 (рисунки 3, 4), что подтверждается следующими реакциями:

$\{Y_2O_3 + ([Ba_4Cu^{2+}_4Cu^{3+}_2]^{22+} = Z_1) =$
$=(\mathbf{[Y_2Ba_4Cu^{2+}_4Cu^{3+}_2O_3]^{22+} = т.\ 2})\} + 11O^{2-} =$
$=\{(Z_2 = ([Y_2Cu^{3+}_2]^{12+}) + Ba_4Cu^{2+}_4O_8 =$
$=(\mathbf{[Y_2Ba_4Cu^{2+}_4Cu^{3+}_2O_8]^{12+} = т.\ 10})\} + 6O^{2-} =$
$=(Z_3 = ([Y_2Ba_4Cu^{2+}_4]^{22+}) + Cu_2O_3 =$
$=(\mathbf{[Y_2Ba_4Cu^{2+}_4Cu^{3+}_2O_3]^{22+} = т.\ 17})\} + 11O^{2-} =$
$=(Y_2Ba_4Cu^{2+}_4Cu^{3+}_2O_{14} =$ т. 1) (9).

Так как на отрезках ($X_1 – Y_2O_3$), ($X_2 – Ba_4Cu^{2+}_4O_8$) и ($X_3 – Cu_2O_3$) находятся возбужденные ХС включая ($Y_2Ba_4Cu^{2+}_4Cu^{3+}_2O_{14}$ = т. 1), принадлежащего ветвям ХС всех трех ГС, а на отрезках ($Z_1 – Y_2O_3$), ($Z_2 – Ba_4Cu^{2+}_4O_8$) и ($Z_3 – Cu^{3+}$) располагаются заряженные кластеры (ЗК), то учитывая их взаимное расположение в плоскостях ($Z_1 – Y^{3+} – O^{2-}$), ($Z_2 – [Ba_4Cu^{2+}_4]^{16+} – O^{2-}$) и ($Z_3 – Cu^{3+} – O^{2-}$), соответственно, можно подтвердить химическую взаимосвязь возбужденных ХС и заряженных кластеров в соответствии с выражением (1).

Итак, отрезки (т. 1 – Y_2O_3) и (т. 2 – Y_2O_3), (т. 1 – $Ba_4Cu^{2+}_4O_8$) и (т. 10 – $Ba_4Cu^{2+}_4O_8$), а также (т. 1 – Cu_2O_3) и (т. 17 – Cu_2O_3) принадлежат ветвям ГС и ЗК тех ГС, которые располагаются в треугольниках ($Z_1 – Y^{3+} – O^{2-}$), ($Z_2 –[Ba_4Cu^{2+}_4]^{16+}–O^{2-}$) и ($Z_3–Cu^{3+}– O^{2-}$), соответственно (рисунки 1-4). Взаимодействия ХИ, определяющие составы гомологов всех трех ГС, будут разыгрываться именно в этих треугольниках.

Расчет ГС–1, развивающейся в направлении Y_2O_3 (рисунки 1, 4)

Формула заряженного кластера ($ЗК_n$ = т. 2 = $[3Y_2Ba_4Cu^{2+}_4Cu^{3+}_2O_3]^{22+} = [Y_6Ba_{12}Cu^{2+}_{12}Cu^{3+}_6O_9]^{66+}$), связанного с ($XC_n$ = т. 1 = $3Y_2Ba_4Cu^{2+}_4Cu^{3+}_2O_{14} =$ $=Y_6Ba_{12}Cu^{2+}_{12}Cu^{3+}_6O_{42}$) реакцией (1), определена системой (9).

В данном случае, все процессы химических взаимодействий, определяющих составы членов обеих ветвей ГС–1 "разыгрываются" в треугольнике ($Z_1 – Y^{3+}– O^{2-}$) (рисунки 1, 4). Краткая запись схемы химических взаимодействий в этой подсистеме будет выглядеть так:

$\{(Z_1 + Y_2O_3 = ЗК_n) + x\cdot O^{2-}\} = (X_1 + Y_2O_3) = XC_n$ (10),

$(XC_n + Y^{3+}) = (Z_1 + Y_2O_3 = ЗК_{n+1})$ (11),

$ЗК_{n+1} + x\cdot O^{2-} = (X_1 + Y_2O_3 = XC_{n+1})$ (12),

где n - порядковый номер кластера в ГС.

Рассматривая треугольник ($Z_1 – Y^{3+} – O^{2-}$) (рисунки 1, 4) можно заметить, что кластер ($Y_6Ba_{12}Cu^{2+}_{12}Cu^{3+}_6O_{42}$ = т. 1) может химически взаимодействовать с ионом Y^{3+}. Так как отрезок (т. 1 - Y^{3+}), отражающий это взаимодействие, пересекается с отрезком ($Z_1 – Y^{3+}$), который характеризует взаимодействие кластера Z_1 и Y_2O_3, то согласно вышеизложенному в точке пересечения должен находиться новый пяти компонентный ЗК в виде т. 3. Состав этого $ЗК_{n+1}$, находящегося на соответствующей ветви ГС–1 ($Z_1 – Y_2O_3$), определится так:

$22Y^{3+} + (Y_6Ba_{12}Cu^{2+}_{12}Cu^{3+}_6O_{42} =$ т. 1) = $\{14Y_2O_3 +$
$(3[Ba_4Cu^{2+}_4Cu^{3+}_2]^{22+} = Z_1)$
$=(\mathbf{[Y_{28}Ba_{12}Cu^{2+}_{12}Cu^{3+}_6O_{42}]^{66+} = т.\ 3 = ЗК_{n+1}})\}$ (13).

В свою очередь, кластер ($[Y_{28}Ba_{12}Cu^{2+}_{12}Cu^{3+}_6O_{42}]^{66+}$ = т. 3), взаимодействуя с O^{2-} создаст продукт в виде т. 4, находящегося также на отрезке ($X_1 – Y_2O_3$), который, в свою очередь, характеризует взаимодействие кластеров X_1 и Y_2O_3. Кластер, соответствующий т. 4, являющийся следующим

членом ветви $ХС_{n+1}$ в ГС–1 после кластера в виде т. 1, определится следующим образом:

$([Y_{28}Ba_{12}Cu^{2+}{}_{12}Cu^{3+}{}_6O_{42}]^{66+}$ = т. 3) + $33O^{2-}$ = {$14Y_2O_3$ + $3(Ba_4Cu^{2+}{}_4Cu^{3+}{}_2O_{11}$ = X_1) = (**$Y_{28}Ba_{12}Cu^{2+}{}_{12}Cu^{3+}{}_6O_{75}$ = т. 4 = $ХС_{n+1}$**) (14).

Таким же образом можно определить составы других членов обеих ветвей ГС–1. Анализ показал следующее:

1) величина положительного заряда у $ЗК_{n \geq 2}$ не изменяется и соответствует 66. Следовательно у ($ЗК_n$ = т. 2) его величина также должна быть равной 66, а формулы $ЗК_n$ = т. 2 и $ХС_n$ = т. 1 такими: – **(т. 2 = $[Y_6Ba_{12}Cu^{2+}{}_{12}Cu^{3+}{}_6O_9]^{66+}$)**, а (**т.1 = $Y_6Ba_{12}Cu^{2+}{}_{12}Cu^{3+}{}_6O_{42}$**).

2) составы членов каждой ветви ГС–1 изменяются закономерно с одинаковой разницей состава ближайших членов каждой ветви. В данном случае составы кластеров, соответствующих (т. 1 = $Y_6Ba_{12}Cu^{2+}{}_{12}Cu^{3+}{}_6O_{42}$) и (т. 4 = $Y_{28}Ba_{12}Cu^{2+}{}_{12}Cu^{3+}{}_6O_{75}$), а также т. 2 и т. 3 отличаются на Δ = $Y_{22}O_{33}$. Для того, чтобы определить искомую формулу ГС, необходимо знать формулу первого члена этой ГС, т. е. $ХС_{n=1}$ и $ЗК_{n=1}$. Так как положение исходного ХС в искомой ГС неизвестно, то для определения его положения необходимо из рассчитанной формулы $ХС_n$ с наименьшим содержанием компонент Y^{3+} и O^{2-} вычитать компоненты, входящие в состав Δ, до тех пор, пока формула ХС перестанет быть пяти компонентной. Следовательно, последняя (после вычитания Δ) формула ХС, оставаясь еще пяти компонентной, в искомой ГС будет первой (n = 1). В частности, если для случая с ГС–1 из исходной формулы (т. 1 = $ХС_n$ = $Y_6Ba_{12}Cu^{2+}{}_{12}Cu^{3+}{}_6O_{42}$) с наименьшим содержанием Y^{3+} и O^{2-}, входящих в состав Δ, вычесть $Y_{22}O_{33}$, то полученная таким образом формула не будет принадлежать пятикомпонентной системе. Следовательно, в ГС–1 исходная формула (т. 1 = $Y_6Ba_{12}Cu^{2+}{}_{12}Cu^{3+}{}_6O_{42}$) будет соответствовать первому ее члену, т.е. $ХС_{n=1}$. При этом, согласно (1) и (9) формула кластера ($[Y_6Ba_{12}Cu^{2+}{}_{12}Cu^{3+}{}_6O_9]^{66+}$ **=** т. 2) в соответствующей ветви ЗК в ГС–1 также окажется первой, т. е. $ЗК_{n=1}$. Несмотря на то, что рисунок 1 выполнен в произвольном масштабе, из-за случайного совпадения сказанное подтверждается пересечением продолжения отрезка (Y^{3+}–т.2) не с отрезком (Y_2O_3–X_1), а с его продолжением (лучи состоят из точек).

Учитывая периодичность изменения состава ХС и ЗК в ГС–1, которая характеризуется величиной Δ = $Y_{22}O_{33}$, можно определить формулы обеих ветвей, т. е. ветви ХС и ветви ЗК. Для определения формулы ветви ХС в ГС–1 необходимо к компонентам Y^{3+} и O^{2-} в формуле ($ХС_{n=1}$ = т. 1) прибавить (n – 1)Δ = (n – 1)$Y_{22}O_{33}$:

$Y_{6+22(n-1)}Ba_{12}Cu^{2+}{}_{12}Cu^{3+}{}_6O_{42+33(n-1)}$ = $=Y_{12+22n}Ba_{12}Cu^{2+}{}_{12}Cu^{3+}{}_6O_{9+33n}$ (15).

В соответствии с (1) составы $ХС_n$ и $ЗК_n$ по кислороду отличаются. Следовательно, при определении формулы ветви ЗК в ГС–1 следует в формуле ($ЗК_{n=1}$ = т. 2) к концентрационному параметру компонента Y^{3+} прибавить

22(n – 1), а компонента O^{2-} – прибавить 33(n – 1):

$[Y_{6+22(n-1)}Ba_{12}Cu^{2+}{}_{12}Cu^{3+}{}_6O_{9+33(n-1)}]^{66+}$ = = **$[Y_{12+22n}Ba_{12}Cu^{2+}{}_{12}Cu^{3+}{}_6O_{24+33n}]^{66+}$** (16).

Расчет ГС–2, развивающийся в направлении $Ba_4Cu^{2+}{}_4O_8$ (рисунки 2, 4)

В данном случае, все процессы химических взаимодействий, определяющих составы членов обеих ветвей ГС–2 "разыгрываются" в треугольнике (Z_2 – $[Ba_4Cu^{2+}{}_4]^{16+}$ – O^{2-}) (рисунки 2, 4). Краткая запись схемы химических взаимодействий в этой подсистеме будет выглядеть так:

$\{(Z_2 + Ba_4Cu^{2+}{}_4O_8 = ЗК_n) + x\cdot O^{2-}\}$ = = ($X_2 + Ba_4Cu^{2+}{}_4O_8$) = $ХС_n$ (17),

($ХС_n$ + $[Ba_4Cu^{2+}{}_4]^{16+}$) = (Z_2 + $Ba_4Cu^{2+}{}_4O_8$ = $ЗК_{n+1}$) (18),

$ЗК_{n+1} + x\cdot O^{2-}$ = (X_2 + $Ba_4Cu^{2+}{}_4O_8$ = $ХС_{n+1}$) (19).

Формула заряженного кластера ($ЗК_n$ = т. 10 = $[4Y_2Ba_4Cu^{2+}{}_4Cu^{3+}{}_2O_8]^{12+}$ = =$[Y_8Ba_{16}Cu^{2+}{}_{16}Cu^{3+}{}_8O_{32}]^{48+}$), связанного с ($ХС_n$= т. 1 = $4Y_2Ba_4Cu^{2+}{}_4Cu^{3+}{}_2O_{14}$ =$Y_8Ba_{16}Cu^{2+}{}_{16}Cu^{3+}{}_8O_{56}$) реакцией (1), определяется системой (9).

Однако, все же, приведем реакции взаимодействия, описывающие происходящие в этой подсистеме химические процессы, как и в случае ГС–1, но без дополнительных пояснений (рисунок 2):

{($4[Y_2Cu^{3+}{}_2]^{12+}$ = Z_2) + $4Ba_4Cu^{2+}{}_4O_8$ = (**$[Y_8Ba_{16}Cu^{2+}{}_{16}Cu^{3+}{}_8O_{32}]^{48+}$ = т. 10 = $ЗК_n$**)} + +$24O^{2-}$ = ($Y_8Ba_{16}Cu^{2+}{}_{16}Cu^{3+}{}_8O_{56}$ = т. 1 = $ХС_n$) (20),

($Y_8Ba_{16}Cu^{2+}{}_{16}Cu^{3+}{}_8O_{56}$ = т. 1) + $3[Ba_4Cu^{2+}{}_4]^{16+}$ = ={($4[Y_2Cu^{3+}{}_2]^{12+}$ = Z_2) + $7Ba_4Cu^{2+}{}_4O_8$ = =(**$[Y_8Ba_{28}Cu^{2+}{}_{28}Cu^{3+}{}_8O_{56}]^{48+}$ = т. 11= $ЗК_{n+1}$**)} (21),

($[Y_8Ba_{28}Cu^{2+}{}_{28}Cu^{3+}{}_8O_{56}]^{48+}$= т. 11) + $24O^{2-}$ = ={($4(Y_2Cu^{3+}{}_2O_6$ = X_2) + $7Ba_4Cu^{2+}{}_4O_8$ = =(**$Y_8Ba_{28}Cu^{2+}{}_{28}Cu^{3+}{}_8O_{80}$ = т. 12 = $ХС_{n+1}$**)} (22).

Анализ показал следующее: величина положительного заряда у $ЗК_n$ = т. 10 и $ЗК_{n+1}$ = т. 11 не изменяется и соответствует 48. Следовательно, формулы ($ЗК_n$ = т. 10 и $ХС_n$ = т. 1) соответствуют записанному в выражении (20).

В случае ГС–2 разница составов ближайших кластеров в каждой ветви в ГС–2 такова: Δ = $Ba_{12}Cu^{2+}{}_{12}O_{24}$. Как видно, содержание Ba^{2+}, Cu^{2+} и O^{2-} в Δ = $Ba_{12}Cu^{2+}{}_{12}O_{24}$ меньше, чем в формуле исходного ($ХС_n$ =$Y_8Ba_{16}Cu^{2+}{}_{16}Cu^{3+}{}_8O_{56}$ = т. 1) и в ($ЗК_n$ = $[Y_8Ba_{16}Cu^{2+}{}_{16}Cu^{3+}{}_8O_{32}]^{48+}$ = т. 10). Следовательно, кластеры с формулами, соответствующими т. 1 и т. 10, не являются в ГС–2 первыми. После вычитания Δ = $Ba_{12}Cu^{2+}{}_{12}O_{24}$ из формул, соответствующих т.1 и т.10, получим (т.13 = $Y_8Ba_4Cu^{2+}{}_4Cu^{3+}{}_8O_{32}$) и (т.14 = $[Y_8Ba_4Cu^{2+}{}_4Cu^{3+}{}_8O_8]^{48+}$), которые уже окажутся первыми ($ХС_{n=1}$ и $ЗК_{n=1}$, соответственно) в ГС–2 (рисунки 2, 4). Это подтверждается, с одной стороны, пересечением продолжения отрезка ($[Ba_4Cu^{2+}{}_4]^{16+}$ – т.10) с отрезком ($Ba_4Cu^{2+}{}_4O_8$ – X_2), а с другой стороны – пересечением продолжения отрезка ($[Ba_4Cu^{2+}{}_4]^{16+}$ – т.14) не с отрезком ($Ba_4Cu^{2+}{}_4O_8$ – X_2), а с его продолжением (лучи представлены точками).

В этом случае формулы обеих ветвей ГС–2 выглядят следующим образом:

$Y_2Ba_{4+12(n-1)}Cu^{2+}{}_{4+12(n-1)}Cu^{3+}{}_8O_{8+24n}$ = =**$Y_2Ba_{8+12n}Cu^{2+}{}_{8+12n}Cu^{3+}{}_8O_{8+24n}$** (23),

$[Y_2Ba_{4+12(n-1)}Cu^{2+}{}_{4+12(n-1)}Cu^{3+}{}_8O_{8+24(n-1)}]^{48+}$ = = **$[Y_2Ba_{8+12n}Cu^{2+}{}_{8+12n}Cu^{3+}{}_8O_{16+24n}]^{48+}$** (24).

Расчет ГС–3, развивающейся в направлении Cu_2O_3 (рисунки 3, 4)

В этом случае рассматривается треугольник (Z_3 – Cu^{3+} – O^{2-}) (рисунки 3, 4). Краткая запись взаимодействий в этой подсистеме будет выглядеть так:

$(Z_3 + Cu_2O_3 = ЗК_n) + x{\cdot}O^{2-} = X_3 + Cu_2O_3 = XC_n$ (25),
$(X_3 + Cu_2O_3 = XC_n) + yCu^{3+} = (Z_3 + Cu_2O_3 = ЗК_{n+1})$(26),
$ЗК_{n+1} + x{\cdot}O^{2-} = (X_3 + Cu_2O_3 = XC_{n+1})$ (27),

Формула заряженного кластера ($ЗК_n$=т.17= $=[3Y_2Ba_4Cu^{2+}{}_4Cu^{3+}{}_2O_3]^{22+}=[Y_6Ba_{12}Cu^{2+}{}_{12}Cu^{3+}{}_6O_9]^{66+}$), связанного с ($XC_n$ =т.1 = $3Y_2Ba_4Cu^{2+}{}_4Cu^{3+}{}_2O_{14} = Y_6Ba_{12}Cu^{2+}{}_{12}Cu^{3+}{}_6O_{42}$) реакцией (1), определяется системой (9).

Полная версия реакций в этой подсистеме запишется в следующем виде:

$\{3([Y_2Ba_4Cu^{2+}{}_4]^{22+} = Z_3) + 14Cu_2O_3 =$
$=(\mathbf{[Y_6Ba_{12}Cu^{2+}{}_{12}Cu^{3+}{}_{28}O_{42}]^{66+} = т.18 = ЗК_{n+1}})\} =$
$=\{Y_6Ba_{12}Cu^{2+}{}_{12}Cu^{3+}{}_6O_{42} = т.\ 1 = XC_n) + 26Cu^{3+}\}$ (28),
$([Y_6Ba_{12}Cu^{2+}{}_{12}Cu^{3+}{}_{28}O_{42}]^{66+} = т.\ 18)$ **+** $33O^{2-} =$
$=\{3(Y_2Ba_4Cu^{2+}{}_4O_{11} = X_3) + 14Cu_2O_3 =$
$=(\mathbf{Y_6Ba_{12}Cu^{2+}{}_{12}Cu^{3+}{}_{28}O_{75} = т.\ 19 = XC_{n+1}})\}$ (29).

Величина положительного заряда у ЗК в ГС–3 не должна изменяться и должна соответствовать заряду ($ЗК_{n+1}$ = т. 18), т. е. равна 66. Следовательно у ($ЗК_n$=т.17) его величина также должна быть равной 66, а формулы ($ЗК_n$=т.17) такой– $\mathbf{(т.17 = [Y_6Ba_{12}Cu^{2+}{}_{12}Cu^{3+}{}_6O_9]^{66+}}$, а ($XC_n$ = т.1) такой – $\mathbf{(т.1 = Y_6Ba_{12}Cu^{2+}{}_{12}Cu^{3+}{}_6O_{42}})$.

Разница составов ближайших кластеров в каждой ветви ГС–3 такова: $\Delta = Cu^{3+}{}_{22}O_{33}$. По аналогии с ГС–1 и ГС–2 определяется положение в ГС–3 кластеров в виде т.1 и т.17: они являются первыми. Это следует также из того, что продолжение отрезка (Cu^{3+} – т.17) не пересекается с отрезком ($Cu_2O_3 – X_3$), а пересекается с его продолжением (лучи представлены точками) (рисунок 3).

Формулы обеих ветвей ГС–3 выглядят так:

$Y_6Ba_{12}Cu^{2+}{}_{12}Cu^{3+}{}_{6+22(n-1)}O_{42+33(n-1)} =$
$\mathbf{=Y_6Ba_{12}Cu^{2+}{}_{12}Cu^{3+}{}_{16+22n}O_{9+33n}}$ (30),
$[Y_6Ba_{12}Cu^{+}{}_6Cu^{3+}{}_{6+22(n-1)}O_{9+33(n-1)}]^{66+} =$
$= \mathbf{[Y_6Ba_{12}Cu^{+}{}_6Cu^{3+}{}_{16+22n}O_{24+33n}]^{66+}}$ (31).

Таким образом, определение формулы ГС на базе известного ХС следует проводить исходя из следующих соображений:

1) любое известное многокомпонентное ХС обязательно является членом той или иной ГС. В зависимости от особенностей системы ХЭ, в которой существует базовое ХС, количество гомологов ГС может быть разной, т. е. $n \geq 1$.

2) Для того, чтобы выявить в пирамиде искомую пяти компонентную ГС, данную систему ХЭ необходимо представить двумя ионами элементарных веществ и ЗК, состоящим из двух недостающих до пяти ХЭ.

3) Продукты взаимодействия какой-либо пары ХИ в пирамиде располагаются на отрезке, который связывает эти ХИ.

4) В том случае, когда отрезки двух пар различных взаимодействующих ХИ пересекаются в пирамиде, то в общей точке этих отрезков должен находиться другой более сложный (по сравнению с образующими эти пары ХИ) продукт взаимодействия.

5) Составы ближайших членов ГС отличаются на одну и ту же величину Δ. Состав Δ определяется составом того ХС, в сторону которого развивается ГС. Это ХС является одним из ограничивающих область нахождения других многокомпонентных ХС рассматриваемой пяти компонентной ГС данной системы ХЭ. В этом случае следует говорить, что ГС развивается в сторону ХС, которое определяет состав Δ. Так, в подсистеме ($Y^{3+} – Cu^{3+} – [Ba_4Cu^{2+}{}_4]^{16+} - O^{2-}$), принадлежащей системе ($Y^{3+} – Ba^{2+} – Cu^{2+} – Cu^{3+} – O^{2-}$), ГС развиваются в сторону Y_2O_3, и (или) $Ba_4Cu^{2+}{}_4O_8$, и (или) Cu_2O_3.

6) ГС состоят из двух ветвей, ветви ХС и ветви ЗК, которые соединяются в точке, представляющей собой ХС, в сторону которого развивается ГС.

7) Гомологи в виде ХС и ЗК, принадлежащие какой-либо одной ГС, связаны следующей реакцией взаимодействия: $ЗК_n + O^{2-} = XC_n$.

8) Все пятикомпонентные ХС системы ($Y^{3+} – Ba^{2+} – Cu^{2+} – Cu^{3+} – O^{2-}$) находятся в шести подсистемах, т. е. в плоскостях ($Y_2O_3 –Ba_4Cu^{2+}{}_4O_8 – Cu_2O_3$), ($Y_2O_3 – BaO – Cu^{2+}{}_4Cu^{3+}{}_2O_7$), ($Y_2O_3 – Ba_4Cu^{3+}{}_2O_7 – CuO$), ($BaO – CuO – Y_2Cu^{3+}{}_2O_6$), ($BaO – Cu_2O_3$ - $Y_2Cu^{2+}{}_4O_7$) и ($Cu_2O_3 – CuO – Y_2Ba_4O_7$) (таблица 1).

9) Для того, чтобы выявить в пирамиде отрезки, на которых находятся гомологи одной и той же ГС, необходимо плоскости, в которых находятся обе ветви искомой ГС, рассечь третьей плоскостью (таблица 2). В этой секущей плоскости должны находится исходное ХС, ион O^{2-} и ХС, в сторону которого развиваются обе ветви искомой ГС. В табл. 2 представлены результаты расчета формул ГС (без вывода) для 6 подсистем (приведены в таблице 1) системы ($Y^{3+}–Ba^{2+}–Cu^{2+}–Cu^{3+}–O^{2-}$). Указаны также отрезки, на которых располагаются соответствующие ГС. Так в подсистеме ($Y^{3+}–Cu^{3+}–[Ba_4Cu^{2+}{}_4]^{16+}–O^{2-}$) треугольники ($Y_2O_3 –Cu_2O_3–Ba_4Cu^{2+}{}_4O_8$) и ($Cu^{3+} – Y_2O_3 – [Ba_4Cu^{2+}{}_4]^{16+}$) следует рассечь плоскостью ($Z_1–Y^{3+} –O^{2-}$), треугольники ($Y_2O_3 –Cu_2O_3–Ba_4Cu^{2+}{}_4O_8$) и ($Y^{3+}–Ba_4Cu^{2+}{}_4O_8– Cu^{3+}$) – рассечь плоскостью ($Z_2–[Ba_4Cu^{2+}{}_4]^{16+}–O^{2-}$), а треугольники ($Y_2O_3–Cu_2O_3–Ba_4Cu^{2+}{}_4O_8$) и ($Y^{3+}–Cu_2O_3–[Ba_4Cu^{2+}{}_4]^{16+}$) рассечь плоскостью ($Z_3–Cu^{3+}–O^{2-}$). В этом случае, в рассекаемых фигурах можно увидеть пары отрезков ($X_1 – Y_2O_3$) и ($Z_1 – Y_2O_3$), ($X_2 – Ba_4Cu^{2+}{}_4O_8$) и ($Z_2–Ba_4Cu^{2+}{}_4O_8$), а также ($X_3–Cu_2O_3$) и ($Z_3 –Cu_2O_3$), каждая из которых содержит пятикомпонентные ХС включая ($Y_2Ba_4Cu^{2+}{}_4Cu^{3+}{}_2O_{14}$ =т.1) и ЗК, соответственно.

10) Члены одной ГС, т.е. ХС и ЗК, связаны цепью последовательно протекающих реакций взаимодействия согласно следующей схеме:

$\{(Z_1 + Y_2O_3 = ЗК_n)$, или $(Z_2 + Ba_4Cu^{2+}{}_4O_8 = ЗК_n)$, или
$(Z_3 + Cu_2O_3 = ЗК_n)\} + O^{2-} = XC_n$ (32),
$\{(XC_n + Y^{3+})$, или $(XC_n + [Ba_4Cu^{2+}{}_4]^{16+})$, или
$(XC_n + Cu^{3+})\} = \{(Z_1 + Y_2O_3 = = ЗК_{n+1})$, или
$(Z_2 + Ba_4Cu^{2+}{}_4O_8 = ЗК_{n+1})$, или $(Z_3 + Cu_2O_3 = ЗК_{n+1})\}$ (33),
$ЗК_{n+1} + O^{2-} = XC_{n+1}$ (34).

Заключение

Представление системы ($Y^{3+}–Ba^{2+}–Cu^{2+}–Cu^{3+}–O^{2-}$) треугольной пирамидой с вершиной O^{2-}, в двух углах основания которой помещаются катионы, а в третьем углу основания – двухкомпонентный положительно заряженный атомный кластер, состоящий из двух недостающих до пяти ХЭ, позволило на базе известного ХС ($YBa_2Cu_3O_7 = Y_2Ba_4Cu^{2+}{}_4\ Cu^{3+}{}_2O_{14}$) рассчитать одиннадцать ГС. Формирование ГС характеризуется цепью чередующихся взаимодействий сложных атомных кластеров (ХС и ЗК) с ионами элементарных веществ системы. Изменение состава членов в каждой конкретной ГС происходит закономерно. Все графически выявленные направления взаимодействия компонентов системы однозначно описываются уравнениями химических реакций, что позволяет определить схему формирования ГС.

Способ расчета ГС на базе известного ХС может быть использован при поиске новых ХС в других пяти компонентных системах ХЭ.

В заключение следует заметить, что данная работа не утверждает факт существования любой рассчитанной по предлагаемому способу ГС.

Настоящей работой лишь утверждается, что если какое-либо ХС существует (т.е. его существование доказано экспериментально), то оно должно быть членом рассчитываемых по предлагаемому способу ГС. В зависимости от особенностей рассматриваемой системы ХЭ количество гомологов может быть разным, т.е. $n \geq 1$.

Кроме этого, для рассчитанной ГС даже на базе уже известного ХС необходимо экспериментальное подтверждение существования других членов этой ГС.

Насколько нам известно, настоящая работа является по сути единственной не экспериментальной попыткой определения формул ГС многокомпонентных систем ХЭ. Тем не менее, учитывая необходимость в перспективе исследовать многокомпонентные системы ХЭ, настоящая статья может существенно облегчить поиск новых сложных ХС и сократить расходы этих исследований.

Литература

1. *Arpaia R., Andersson E., Trabaldo E., Bauch T., and Lombard F.* Probing the phase diagram of cuprates with $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ thin filns and nanowires // Phys. Rev. Materials. 2018. V. 2. P. 024804.

2. *Dadras S., Ghavamipour M.* Properties of YBCO high temperature superconductor synthesized by microwave oven // Materials Res. Express. 2018. V. 5. N. 1. P. 016991.

3. *Rigney M. M., Poole C. P., Farach Jr. H. A.* Average copper charge and valence states of superconducting copper – oxides // J. Phys. Chem. Solids. 1989. V. 50, N.1. Pp. 9-15.

4. *Yao Y.D., Kao Y. H., Simmins J. J. et al.* Charrges in physical properties of the high–T_c superconductor Y – Ba – Cu – O due to Cu defieiency // Mordern Phys. Lett. 1989. V. B3. Pp. 499-503.

5. *Raveau B., Michel C., Hervien M.* Oxygen nonstoichiometry and supercondactivity mixed valence copper oxides // Solid State Ionics. 1989. V. 32/33. Pp. 1035 – 1042. in mixed valence copper oxides // Solid State Ionics. 1989. V. 32/33. P. 1035-1042.

6. *Pietraszko A., Wolcyrs M., Horum R. et al.* Orthorhombic – tetragonal phase transition and oxygen index of $YBa_2Cu_3O_{6.5+\delta}$ // Cryst. Res. Technol. 1998. V. 23, N. 3. P. 351-357.

7. *Бабенко В. В.,. Бутько В. Г., Резник И. М.* Электронная плотность катионов орторомбической фазы керамик $YBa_2Cu_3O_{6.5+x}$. // Журн. структ. химии. 1990. Т. 31. № 4. С. 12-16.

8. *Порай-Кошиц М.А.* Валентное состояние атомов меди в оксидах типа $YBa_2Cu_3O_{6.5+\delta}$ // Докл. АН СССР. 1989. Т. 305. № 4. С. 906-908.

9. *Yarmoff J.A., Clarke D.R., Druber W. et al.* Valence electronic structure of $Y_1Ba_2Cu_3O_7$ // Phys. Rev. B. 1987. V. 36, N. 7. P. 3967-3970

10. *David W. I. F., Harrison W. T. A., Gunn J. M. F. et al.* Structure and crystal chemistry of the high-T_c superconductor $YBa_2Cu_3O_7$ // Nature. 1987. V. 327. P. 310-312.

11. *Harris D. C., Hewston N.A.* Determination of Cu^{3+} / Cu^{2+} ratio in the superconductor $YBa_2Cu_3O_{8-x}$ // J. Solid State Chem. 1987. V. 69, N. 1. P. 182-185.

12. *Sreedhar K., Ramakrishnan N.V., Rao C. N. R.* High – temperature superconductivity in mixed – valency copper oxides: relation between T_c and the nominal Cu^{3+} / Cu^{2+} ratio // Solid State Commun. 1987. V. 63. N. 9. P. 835-837.

13. *Babenko V.V., Butiko V.G., Reznik I.M.* The effect of oxygen content on the charges of the ions in yttrium - barium cuprates // Superconductivity: physics, chemistry, engineering. 1989. V. 2. Iss. 3. P. 14-18.

14. *Oyamagi H., Ihara H., Matsubara T. et al.* Valence study of orthorhombic and tetragonal $Ba_2YCu_3O_y$: the role of oxygen vacancies in high – T_c superconductivity // Jpn. J. Appl. Phys. 1987. V. 26. N. 9. P. L1561.

15. *Kishio K., Shimoyoma J., Hasegawa T. et al.* Determination of oxygen stoichiometry is a high – T_c superconductor $Ba_2YCu_3O_{7-\delta}$ // Jpn. Appl. Phys. 1987. V. 26. N. 7. Pp. L1228-L1230.

16. *Khachaturyan A.G. and Morris J. W.* Transient homologous structures in nonstoichiometry $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ // Phys. Rev. Lett. 1988. V. 61. N. 2. P. 215-218.

17. *Kaldis E., Karpinski J.* Superconductors in the $Y_2Ba_4Cu_{6+n}O_{14+n}$ family: thermodynamics structure and physical characterization // Eur. J. Solid State Inorg. Chem. 1990. V. 27. N. 1/2. P. 143-190.

18. *Воронин Г.Ф., Дегтярев С.А.* Термодинамика и устойчивость сверхпроводящих фаз в системе иттрий – барий – медь – кислород 2. Термодинамические свойства $YBa_2Cu_4O_8$ и $Y_2Ba_4Cu_7O_{14+x}$ // Сверхпроводимость: физика, химия, техника. 1991. Т. 4, № 4. С. 776-782.

19. *Senaris-Rodrigues M.A., Chippindale A. M., Vares A. et al.* A novel "126" phase of the family of $Y_2Ba_4Cu_{6+n}O_{14+n}$ high – temperature superconducting materials // Physica C. 1991. V. 172, N. 5 and 6. P. 477-480.

20. *Клинкова Л.А, Николайчик В.И., Барковский Н.В., Шевчун Ф.Ф., Федотов В.К.* О существовании гомологического ряда оксидов $Y_nBa_mCu_{m+n}O_y$ (m = 2, 3, 5; n = 1, 2) с тетрагональной и ромбической структурой $YBa_2Cu_3O_{6+\delta}$ // Журн. неорг. химии. 2012. Т. 57. № 9. С. 1278-1291.

21. *Фок В.А.* Начала квантовой механики. М.: Наука, 1976. 376 с.

22. *Roothaan C.C.J.* New developments in molecular orbital theory // Rev. Mod. Phys. 1951. V. 23, N 2. P. 69. doi:10.1103/RevModPhys.23.69.

23. *Slater J. C.*A simplification of the Hartree–Fock method // Phys. Rev. 1951. V. 51, N 3. P. 385-390. doi:10.1103/PhysPhys.81.385.

24. *Ундалов Ю.К.* Прогнозирование формул многокомпонентных химических соединений: трехкомпонентные системы, формирование гомологических серий соединений // Журн. неорг. химии. 1998. Т. 43, № 9. С. 1561-1564.

25. *Ундалов Ю.К.* Прогнозирование формул многокомпонентных химических соединений: трехкомпонентные системы, расчет формул гомологических серий // Журн. неорг. химии. 1999. Т. 44. № 8. С. 1389-1392.

26. *Ундалов Ю.К.* Прогнозирование формул многокомпонентных химических соединений: трехкомпонентные системы, сравнение расчета с экспериментом // Журн. неорг. химии. 1999. Т. 44. № 9. С. 1557-1560.

27. *Ундалов Ю.К., Теруков Е.И., Бобыль А.В.* Гомологические серии химических соединений системы

(Li^{+} -Fe^{2+}-P^{5+}-O^{2-}) // Известия СПбГТИ (ТУ). 2017. № 39(65). С. 32-38.

28. *Дегтярев С.А., Воронин Г.Ф.* Термодинамика и устойчивость сверхпроводящих фаз в системе иттрий – барий – медь – кислород. 3. Условия равновесия сверхпроводящих фаз // Сверхпроводимость: физика, химия, техника. 1991. Т. 4. № 9. С. 1758-1766.

29. *Arjomand M., Machin D.I.* Oxide chemistry. Part 2. Ternary oxides containing cjpper in oxidation states – I, – II, – III, and 1V // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1975. N 11. P. 1061-1066.

30. *Sestak J.* Binary and Ternary Compounds, Phase Diagrams and Contaminations in the YO1.5 -BAO-CUO System Auxiliary to Superconducting Ceramics // Thermochimica Acta. 1989. V. 148. P. 235-248.

References

1. *Arpaia R., Andersson E., Trabaldo E., Bauch T., and Lombard F.* Probing the phase diagram of cuprates with $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ thin filns and nanowires // Phys. Rev. Materials. 2018. V. 2. P. 024804.

2. *Dadras S., Ghavamipour M.* Properties of YBCO high temperature superconductor synthesized by microwave oven // Materials Res. Express. 2018. V.5.N.1.P. 016991.

3. *Rigney M. M., Poole C. P., Farach Jr. H. A.* Average copper charge and valence states of superconducting copper – oxides // J. Phys. Chem. Solids. 1989. V. 50, N.1. Pp. 9-15.

4. *Yao Y.D., Kao Y. H., Simmins J. J. et al.* Charrges in physical properties of the high–T_c superconductor Y – Ba – Cu – O due to Cu defieiency // Mordern Phys. Lett. 1989. V. B3. Pp. 499-503.

5. *Raveau B., Michel C., Hervien M.* Oxygen nonstoichiometry and supercondactivity mixed valence copper oxides // Solid State Ionics. 1989. V. 32/33. Pp. 1035 – 1042. in mixed valence copper oxides // Solid State Ionics. 1989. V. 32/33. P. 1035-1042.

6. *Pietraszko A., Wolcyrs M., Horum R. et al.* Orthorhombic – tetragonal phase transition and oxygen index of $YBa_2Cu_3O_{6.5+\delta}$ // Cryst. Res. Technol. 1998. V. 23, N. 3. P. 351-357.

7. Babenko V. V.,. But'ko V. G., Reznik I. M. Jelektronnaja plotnost' kationov ortorombicheskoj fazy keramik YBa2Cu3O6.5 +h. // Zhurn. strukt. himii. 1990. T. 31. № 4. S. 12-16.

8. Poraj-Koshic M.A. Valentnoe sostojanie atomov medi v oksidah tipa YBa2Cu3O6.5 + δ // Dokl. AN SSSR. 1989. T. 305. № 4. S. 906-908.

9. *Yarmoff J.A., Clarke D.R., Druber W. et al.* Valence electronic structure of $Y_1Ba_2Cu_3O_7$ // Phys. Rev. B. 1987. V. 36, N. 7. P. 3967-3970

10. *David W. I. F., Harrison W. T. A., Gunn J. M. F. et al.* Structure and crystal chemistry of the high-T_c superconductor $YBa_2Cu_3O_7$ // Nature. 1987. V. 327. P. 310-312.

11. *Harris D. C., Hewston N.A.* Determination of Cu^{3+} / Cu^{2+} ratio in the superconductor $YBa_2Cu_3O_{8-x}$ // J. Solid State Chem. 1987. V. 69, N. 1. P. 182-185.

12. *Sreedhar K., Ramakrishnan N.V., Rao C. N. R.* High – temperature superconductivity in mixed – valency copper oxides: relation between T_c and the nominal Cu^{3+} / Cu^{2+} ratio // Solid State Commun. 1987. V. 63. N. 9. P. 835-837.

13. *Babenko V.V., Butiko V.G., Reznik I.M.* The effect of oxygen content on the charges of the ions in yttrium - barium cuprates // Superconductivity: physics, chemistry, engineering. 1989. V. 2. Iss. 3. P. 14-18.

14. *Oyamagi H., Ihara H., Matsubara T. et al.* Valence study of orthorhombic and tetragonal $Ba_2YCu_3O_y$: the role of oxygen vacancies in high – T_c superconductivity // Jpn. J. Appl. Phys. 1987. V. 26. N. 9. P. L1561.

15. *Kishio K., Shimoyoma J., Hasegawa T. et al.* Determination of oxygen stoichiometry is a high – T_c superconductor $Ba_2YCu_3O_{7-\delta}$ // Jpn. Appl. Phys. 1987. V. 26. N. 7. Pp. L1228-L1230.

16. *Khachaturyan A.G. and Morris J. W.* Transient homologous structures in nonstoichiometry $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ // Phys. Rev. Lett. 1988. V. 61. N. 2. P. 215-218.

17. *Kaldis E., Karpinski J.* Superconductors in the $Y_2Ba_4Cu_{6+n}O_{14+n}$ family: thermodynamics structure and physical characterization // Eur. J. Solid State Inorg. Chem. 1990. V. 27. N. 1/2. P. 143-190.

18. Voronin G.F., Dektjarev S.A. Termodinamika i ustojchivost' sverhprovodjashhih faz v sisteme ittrij – barij – med' – kislorod 2. Termodinamicheskie svojstva YBa2Cu4O8 i Y2Ba4Cu7O14+h // Sverhprovodimost': fizika, himija, tehnika. 1991. T. 4, № 4. S. 776-782.19. *Senaris-Rodrigues M.A., Chippindale A. M., Vares A. et al.* A novel "126" phase of the family of $Y_2Ba_4Cu_{6+n}O_{14+n}$ high – temperature superconducting materials // Physica C. 1991. V. 172, N. 5 and 6. P. 477-480.

20. Klinkova L.A, Nikolajchik V.I., Barkovskij N.V., Shevchun F.F., Fedotov V.K. O sushhestvovanii gomologicheskogo rjada oksidov YnBamCum + nOy (m = 2, 3, 5; n = 1, 2) s tetragonal'noj i rombicheskoj strukturoj YBa2Cu3O6 + δ // Zhurn. neorg. himii. 2012. T. 57. № 9. S. 1278-1291.

21. Fok V.A. Nachala kvantovoj mehaniki. M.: Nauka, 1976. 376 s.

22. *Roothaan C.C.J.* New developments in molecular orbital theory // Rev. Mod. Phys. 1951. V. 23, N 2. P. 69. doi:10.1103/RevModPhys.23.69.

23. *Slater J. C.*A simplification of the Hartree–Fock method // Phys. Rev. 1951. V. 51, N 3. P. 385-390. doi:10.1103/PhysPhys.81.385.

24. Undalov Ju.K. Prognozirovanie formul mnogokomponentnyh himicheskih soedinenij: trehkomponentnye sistemy, formirovanie gomologicheskih serij soedinenij // Zhurn. neorg. himii. 1998. T. 43, № 9. S. 1561-1564.

25. Undalov Ju.K. Prognozirovanie formul mnogokomponentnyh himicheskih soedinenij: trehkomponentnye sistemy, raschet formul gomologicheskih serij // Zhurn. neorg. himii. 1999. T. 44. № 8. S. 1389-1392.

26. Undalov Ju.K. Prognozirovanie formul mnogokomponentnyh himicheskih soedinenij: trehkomponentnye sistemy, sravnenie rascheta s jeksperimentom // Zhurn. neorg. himii. 1999. T. 44. № 9. S. 1557-1560.

27. Undalov Ju.K., Terukov E.I., Bobyl' A.V. Gomologicheskie serii himicheskih soedinenij sistemy (Li^{+}-Fe_2+- P_{5+} -O_2-) // Izvestija SPbGTI (TU).2017. №39(65).S. 32-38.

28. Dektjarev S.A., Voronin G.F. Termodinamika i ustojchivost' sverhprovodjashhih faz v sisteme ittrij – barij – med' – kislorod. 3. Uslovija ravnovesija sverhprovodjashhih faz // Sverhprovodimost': fizika, himija, tehnika. 1991. T. 4. № 9. S. 1758-1766. [9] *Yarmoff J. A.* // Phys. Rev. B. 1987. V. 36, N. 7. Pp. 3967 – 3970.

29. *Arjomand M., Machin D.I.* Oxide chemistry. Part 2. Ternary oxides containing cjpper in oxidation states – I, – II, – III, and 1V // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1975. N 11. P. 1061-1066.

30. *Sestak J.* Binary and Ternary Compounds, Phase Diagrams and Contaminations in the YO1.5 -BAO-CUO System Auxiliary to Superconducting Ceramics // Thermochimica Acta. 1989. V. 148. P. 235-248