

УДК 537.312.539 + 537.312.62: 541.18

Физическая и химическая адсорбция молекул воды в металлоксидном сверхпроводнике $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$

Б. М. Горелов, К. П. Конин, Д. В. Морозовская, В. Н. Мищенко

Институт химии поверхности НАН Украины,
ул. Генерала Наумова, 17, 03164, Киев, Украина

Методами гравиметрии и термогравиметрического анализа исследована адсорбция молекул воды на слоистом высокотемпературном сверхпроводнике $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ при комнатной температуре. Показано, что адсорбция воды разделяется на физическую и химическую, которая начинается после образования на поверхности физически связанного полислоя толщиной не менее 65–100 Å. При этом в полислое формируются два слоя диполей воды: у поверхности, вероятно, ориентационно упорядоченный и внешний – объемной фазы. Хемосорбция обусловлена взаимодействием диполей с ионами Ba, O4, Cu1 решетки ВТСП и приводит к диффузии воды в кристаллическую решетку, где молекулы локализуются в междоузлиях слоев Ba-O и Cu1-O, образуя четыре независимых состояния.

Известно [1–4], что при взаимодействии с водой высокотемпературные сверхпроводники (ВТСП) деградируют. Деграция зависит от реакционной способности поверхностей естественного роста кристаллитов, от характера границы раздела (ВТСП-жидкость, ВТСП-газ), плотности керамик, примесей в ВТСП или среде. При этом начальная стадия взаимодействия ВТСП с молекулами воды, а именно, адсорбция молекул на поверхности, вид адсорбции, появление связанных состояний воды или гидроксильных групп и их эволюция практически не изучены. Поэтому целью настоящей работы было исследование физической и химической адсорбции воды, диффузии воды в кристаллическую решетку и места ее локализации, появления других фаз на границе раздела ВТСП – пар.

Образцы и методика исследований

Изучались дисперсные образцы $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, полученные диспергированием рентгеновски однофазных керамик с параметрами решетки $a = 3,821 \text{ Å}$, $b = 3,889 \text{ Å}$, $c = 11,667 \text{ Å}$ и последующим отжигом порошка в кислороде в течение ~6–8 ч при температуре ~420 °С. Частицы порошка имели чешуйчатую форму со средним

диаметром 17–20 мкм и толщиной до 10 мкм и удельную поверхность $1 \text{ м}^2/\text{г}$. Использовались также нестехиометрические соединения $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ с $y > 0$, которые получали дозированным отжигом в вакууме образцов с $y = 0$.

Для модельных экспериментов применялись особо чистые порошки оксидов меди, иттрия, бария и пероксида бария. Удельная поверхность CuO и Y_2O_3 составляла $1 \text{ м}^2/\text{г}$, а BaO и BaO_2 – 5–10 $\text{м}^2/\text{г}$. Адсорбция проводилась при комнатной температуре на образцы, предварительно охлажденные в вакууме 10^{-3} Торр при температуре 150–180 °С в течение 2,5–3 ч. В качестве адсорбата применялась двукратно дистиллированная вода.

Измерения адсорбции выполнены при помощи весов Мак-Бена с чувствительностью $2 \cdot 10^{-5} \text{ г}$. Термогравиметрические измерения (ТГ) и дифференциальный термический анализ (ДТА) проведены на дериватографе Q-1500 при скорости нагрева 5 °С/мин.

Экспериментальные результаты и обсуждение

Кинетические кривые адсорбции (a) при постоянных давлениях паров воды приведены на рис. 1. При давлениях $p < 16$ Торр коэффициент адсорбции a быстро растет до насыщения a_∞ за время $t \leq 18$ –20 мин. Кинетика описывается выражением:

$$a = a_{\infty} \cdot (1 - \exp(-Kt)), \quad (1)$$

где a_{∞} – предельная адсорбция при $t \rightarrow \infty$. Величина a_{∞} пропорциональна давлению и при $p \leq 16$ Торр $a_{\infty} \leq 1$ ммоль/г, $K \leq 4,7 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ (кр. 1–4, рис. 1). В диапазоне давлений $p \geq 16$ Торр после быстрого роста массы адсорбата при $t \geq 20$ мин наблюдается диффузионная составляющая адсорбции с медленным ростом a и тенденцией к насыщению при $t \geq 1800$ мин. Диффузионная составляющая адсорбции имеет пороговый характер как функция давления и времени (кр. 5, 6 на рис. 1), поскольку проявляется при $p \geq 16$ Торр и $t > 60$ мин.

Результаты термогравиметрического и дифференциального теплового анализиров образцов $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ до и после адсорбции паров воды приведены на рис. 2. В исходных образцах уменьшение массы при $T \geq 420^\circ\text{C}$ обусловлено десорбцией кислорода из позиций O1 (рис. 2, а).

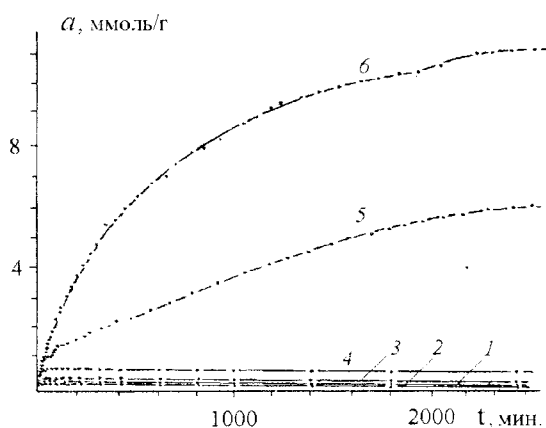


Рис. 1. Кинетика адсорбции молекул воды в $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ при давлениях паров воды 3 (1), 6 (2), 10 (3), 13 (4), 16 (5) и 18,7 (6) Торр.

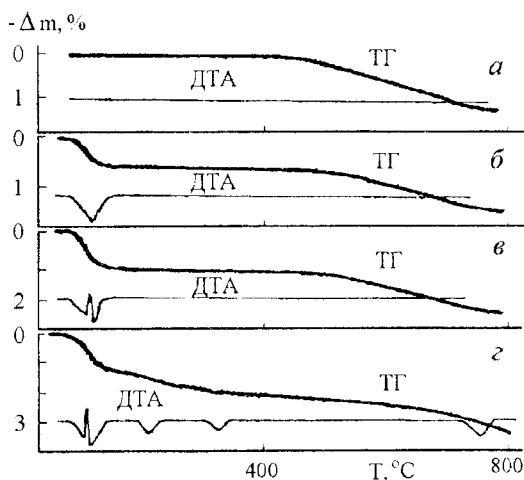


Рис. 2. Температурные зависимости потери массы (ТГ) и сигнал ДТА образцов после адсорбции молекул воды при 18,7 Торр в течение: а – исходные образцы; б – 15 мин; в – 60 мин; г – 240 мин.

Потеря массы и эндотермический сигнал при температурах $85\text{--}105^\circ\text{C}$ на кривых ТГ и ДТА образцов после адсорбции при $p < 16$ Торр свидетельствуют об испарении адсорбированной воды и поглощении теплоты испарения $Q_a \sim 26$ кДж/моль (рис. 2, б). На кривых ДТА образцов, время адсорбции на которые при $p \geq 16$ Торр не превышало времени появления диффузионной составляющей, проявляется узкий экзотермический сигнал ДТА при $\sim 82^\circ\text{C}$ на фоне широкого пика поглощения теплоты при испарении адсорбированной воды (рис. 2, в). Такой сигнал связан с выделением энергии молекулами воды и указывает на фазовый переход первого рода в слое адсорбата при нагревании. Количество теплоты, соответствующее экзотермическому пику, составляет $Q = 3\text{--}5$ кДж/моль, а количество поглощенного тепла возрастает до $Q_a = 32\text{--}36$ кДж/моль. Такие значения теплоты испарения соответствуют десорбции физически адсорбированной воды [5].

При появлении диффузионной составляющей адсорбции на кривых ТГ и ДТА наблюдаются три (рис. 2, г), а с ростом T – четыре связанных состояния воды, которым соответствуют уменьшение массы образца и поглощение теплот десорбции $Q_d = 38, 99, 72$ и 68 кДж/моль при температурах $T_d \sim 208, 330, 370$ и 775°C соответственно (рис. 3, а). Значения Q_d и T_d свидетельствуют о координационной связи воды в решетке $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$.

Внедрение части адсорбированной воды в решетку свидетельствует о том, что диффузионная составляющая адсорбции лимитирована скоростью диффузии молекул в объем ВТСР из слоя физически связанной на поверхности воды. Толщину полислоя физически адсорбированной воды h , при которой начинается диффузия в объем ВТСР, можно оценить из соотношения

$$h = \mu (m \cdot s)^{-1} \omega_{\text{H}_2\text{O}} N_A^{-2/3} M^{-1/3} \rho^{-1/3}, \quad (2)$$

где μ , m , M – массы адсорбированной воды, образца, грамм-моля воды, соответственно, s – удельная поверхность образца, ρ – плотность воды, $\omega_{\text{H}_2\text{O}}$ – посадочная площадка молекулы воды, N_A – число Авогадро. При $\omega_{\text{H}_2\text{O}} = 10,2 \text{ \AA}^2$ [6], $\rho = 1 \text{ г/см}^3$ толщина полислоя $h \approx 100 \text{ \AA}$, а минимальная величина h , при которой наблюдается фазовый переход, составляет $\sim 65 \text{ \AA}$.

Количество воды a_d , соответствующее мономолекулярному слою, и константу адсорбции S можно найти из уравнения БЭТ

$$\frac{p}{a(p_0 - p)} = \frac{1}{C_0} + \frac{1 - p_0}{C_0 p_0} p, \quad (3)$$

где p_s – давление насыщенного пара. В интервале $p \leq 10$ Торр и $p/p_s \leq 0,5$ $a_m = 0,12$ ммоль/г и $C = 4,6$, т. е. внедрение молекул воды в кристаллическую решетку и фазовый переход наблюдаются после адсорбции ~8 слоев воды.

Фазовый переход в полислое адсорбированной воды аналогичен переходу порядок-беспорядок в жидких кристаллах и ориентационным переходам на поверхности [7, 8], поэтому его можно связать с переходом от упорядоченного состояния диполей при $T < 82$ °С к разупорядоченному при $T > 82$ °С. При этом упорядочение диполей на поверхности возможно при наличии взаимодействия с катионами ВТСП, закрепляющего их на поверхности, и дипольного взаимодействия в полислое, ориентационно упорядочивающего диполи [5].

Начало внедрения и диффузия молекул воды в кристаллическую решетку $YBa_2Cu_3O_{7-y}$ после формирования полислоя толщиной $h > 65$ Å можно связать с понижением кулоновского барьера хемосорбции молекул по мере роста h и перехода от моно- к полислою физически адсорбированной воды, поскольку энергия взаимодействия атомов ВТСП сорта α и зарядовым состоянием q_α^0 с атомами молекул воды

$$U = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i,\alpha} q_\alpha^0 v'_\alpha, \quad (4)$$

где ϵ_0 – диэлектрическая постоянная, $v'_\alpha =$

$$= \sum_{j,\beta} \frac{q_\beta^j}{|r_{i\alpha} - r_{j\beta}|} - \text{электростатический потенциал,}$$

создаваемый j -атомами β -молекул воды на i -атоме, понижается по мере формирования полислоя на величину диэлектрической проницаемости ϵ .

Коэффициент диффузии D молекул воды в объем частиц ВТСП можно определить из соотношения [9]:

$$D = \pi \cdot V^2 \cdot \Gamma (4S_1^2 \cdot t)^{-1} [a(t)/a_\infty]^2, \quad (5)$$

где V – объем частиц, $S_1 = \rho V_s$ – площадь внешней поверхности частиц (ρ – плотность образцов), $\Gamma = a_\infty/c_0$ (c_0 – количество адсорбата на границе образцов). Полагая, что частицы $YBa_2Cu_3O_7$ одинакового размера, $a_\infty = a = 10,2$ ммоль/г при $t = 3000$ мин, а скорость поверхностных реакций, т. е. перехода молекул воды из свободного состояния в хемосорбированное, значительно выше скорости диффузии, получим $D = 2,6 \cdot 10^{-12}$ см²/с.

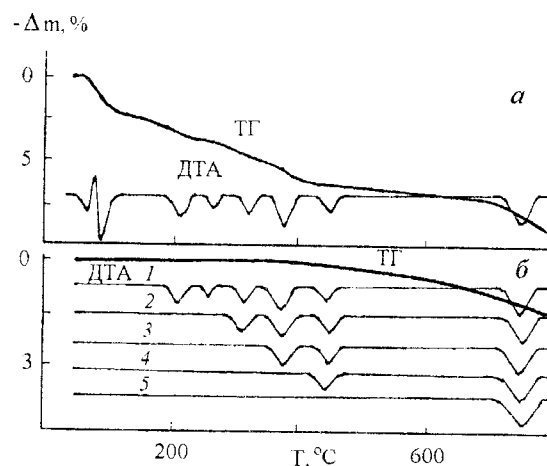


Рис. 3. Температурные зависимости потери массы (ТГ) и сигнал ДТА образцов $YBa_2Cu_3O_{7-y}$ после хемосорбции и диффузии молекул воды в кристаллическую решетку (а) и после последовательного отжига при нагреве до 160 (ДТА 1), 250 (2), 340 (3), 400 (4), 450 °С (5, ТГ).

Если оценивать D из выражения для диффузии из постоянного источника [10]:

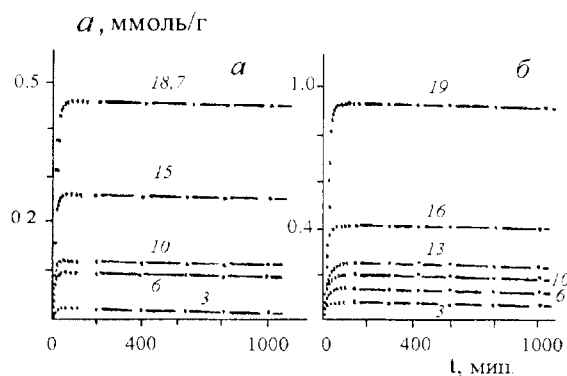
$$N(x,t) = N_0 \left[1 - \frac{4}{\pi} \exp\left(-\frac{\pi^2}{l^2} Dt\right) \sin \frac{\pi}{l} x \right], \quad (6)$$

где N – концентрация молекул воды в частице в момент времени t , N_0 – количество молекул воды в полислое, $l = 10$ мкм – толщина частиц, то при $t = 1800$ мин и $2x = l$ получим $D \approx 1,7 \cdot 10^{-12}$ см²/с.

С ростом времени адсорбции число молекул в связанных состояниях возрастает и при $t > 300$ мин наблюдаются два сигнала ДТА с $T_{\max} \approx 240$ и 445 °С, которые не сопровождаются изменением массы образца (рис. 3, а). Молекулы воды, локализованные в решетке, не взаимодействуют между собой, поскольку последовательным нагревом образцов до 250, 360, 400 и 450 °С каждое состояние отжигается без изменения Q_d (рис. 3, б).

Таким образом, на поверхности $YBa_2Cu_3O_{7-y}$ в атмосфере паров воды формируется полислоем физически связанных молекул воды. После достижения толщины 65–100 Å начинается диффузия воды в кристаллическую решетку, где она локализуется, вероятно, в четырех неэквивалентных междоузлиях. При этом в полислое молекулы воды образуют два слоя: приповерхностный, где, возможно, диполи упорядочены, и внешний, в котором состояние воды близко к объемной фазе.

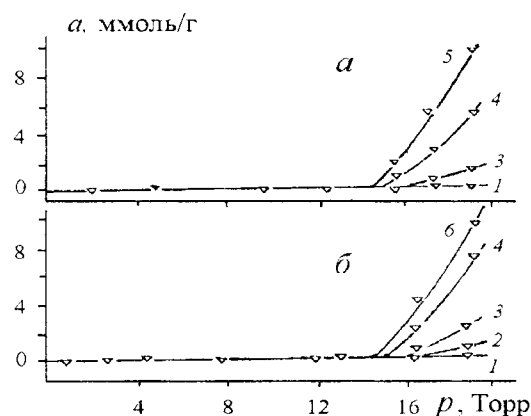
Для определения мест локализации молекул воды в кристаллической решетке $YBa_2Cu_3O_7$ рассмотрим адсорбцию на оксидах иттрия,

Рис. 4. Кинетика адсорбции молекул воды на оксидах Y_2O_3 (а) и CuO (б).

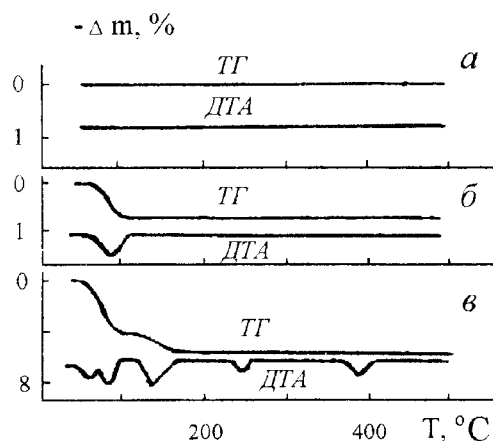
меди, пероксиде бария и нестехиометрических соединениях $YBa_2Cu_3O_{7-y}$ с $y = 0,27$ и $0,7$. В Y_2O_3 , CuO , BaO_2 зарядовые состояния ионов Y^{3+} , Cu^{2+} , Ba^{2+} , O^{2-} , O^- сопоставимы с зарядом атомов в $YBa_2Cu_3O_7$ — $Y^{3,05+}$, Cu^{2+} , $Cu^{1,46+}$, $O^{2,01-}$, $O^{3,2,16-}$, $Ba^{1,45+}$, $O^{0,67-}$, $O^{1,76-}$ [11], а пероксидная связь $O=O$ отражает распределение носителей между $O4$ и $O1$, поэтому такие ионы могут моделировать потенциальный барьер хемосорбции и диффузии молекул воды в кристаллической решетке $YBa_2Cu_3O_{7-y}$. С ростом y изменяются зарядовые состояния атомов в слоях $Ba-O4$ и $Cu1-O$ и не изменяются в слоях Y , $Cu2-O2(O3)$ [11,12], что позволяет, варьируя теплоты Q_d молекул, локализованных в промежуточных слоях, определить место их расположения в решетке.

Кинетика адсорбции молекул воды на оксидах иттрия и меди сходна и характеризуется ростом a до насыщения при $t \leq 20$ мин и постоянным значением a при $t > 20$ мин (рис. 4). В диапазоне давлений $p \leq 19$ Торр поведение a описывается выражением (1) с параметрами $a_\infty \leq 0,97$ ммоль/г, $K \leq 3,5 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ и $a_\infty \leq 0,47$, $K \leq 4,6 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$, соответственно для адсорбции на Y_2O_3 и CuO . При этом кривые ТГ и ДТА, идентичные приведенным на рис. 2, б, свидетельствуют, что на поверхности образуется полислой физически связанной воды.

Поведение адсорбции на BaO_2 и $YBa_2Cu_3O_7$ практически одинаково (рис. 5). При давлениях $p \leq 16$ Торр a растет до насыщения в течение $t \leq 20$ мин и остается постоянным при $t > 20$ мин (параметры $a_\infty \leq 1$ ммоль/г и $K \leq 4,1 \cdot 10^{-4}$). При $p \geq 16$ Торр наблюдается диффузионная составляющая адсорбции с медленным ростом a и тенденцией к насыщению при $t \sim 1800$ – 2000 мин. Быстрый рост a

Рис. 5. Изотермы адсорбции молекул воды на пероксиде бария (а) и $YBa_2Cu_3O_7$ (б) при экспозициях 15 (1), 40 (2), 60 (3), 100 (4), 400 (5) и 1440 (6) мин.

соответствует образованию на поверхности BaO_2 физически связанного слоя воды, теплота испарения которого $Q_a = 18$ кДж/моль (рис. 6, б), а медленный — диффузии в кристаллическую решетку молекул H_2O , где они образуют два состояния с $Q_d = 23$ и 21 кДж/моль при $T_d = 95$ и 125°C соответственно (рис. 6, в). При внедрении молекул в решетку на кривых ДТА проявляются два сигнала при $T_{\max} \approx 240$ и 280°C , которые не сопровождаются изменениями массы и обусловлены плавлением или структурными преобразованиями в решетке. Причем, в BaO_2 и $YBa_2Cu_3O_7$ температуры проявления первого сигнала совпадают, а второго близки, что может свидетельствовать об аналогичных преобразованиях решетки обоих соединений.

Рис. 6. Температурные зависимости потери массы (ТГ) и сигнал ДТА образцов BaO_2 до (а) и после адсорбции молекул воды при 18 Торр в течение 25 (б) и 240 (в) мин.

Таким образом, хемосорбция молекул воды на поверхности BaO_2 и их диффузия в объем свидетельствуют, что в $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ образование локализованных состояний обусловлено взаимодействием диполей воды с ионами бария и атомами кислорода с пероксидной связью, по-видимому, O4 и O1.

При уменьшении числа атомов кислорода O1 в соединениях $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ с $y = 0.27$ и $y = 0.7$ теплоты Q_d четырех локализованных в решетке состояний воды изменяются (см. таблицу).

Таблица

Соединение	Теплоты десорбции локализованных состояний воды, кДж/моль			
	208 ± 10	330 ± 20	370 ± 10	775 ± 5
$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$	38	79	72	68
$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.73}$	23	81	51	51
$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.3}$	56	125	42	75

При этом поведение Q_d состояний с $T_d \sim 208$ и 775°C немонотонно с ростом содержания кислорода, а для состояний с $T_d \sim 330$ и 370°C Q_d плавно повышается и понижается. Так как величина Q_d характеризует энергию связи атомов молекулы воды с зарядовым состоянием q'_β с окружением атомов решетки в зарядовых состояниях q'_α при постоянном расстоянии $|r_{i\alpha} - r_{j\beta}|$ между атомами в узлах решетки и молекуле воды, то поведение $Q_d(y)$ обусловлено изменением зарядового состояния атомов решетки с ростом y . Если при $y \rightarrow 1$ зарядовое состояние Cu1 плавно меняется от $+1,5$ до $+0,8$, Ba – от $+1,5$ до $+2$ [11, 13], то поведение Q_d состояний с $T_d \sim 330$ и 370°C связано, соответственно, с изменениями q_{Ba} , q_{Cu1} и энергии связи с молекулами H_2O , что может свидетельствовать о локализации молекул в этих состояниях вблизи атомов Ba и Cu1. При этом теплота десорбции состояния с $T_d \sim 330^\circ\text{C}$ в $\sim 1,4\text{--}3,5$ раз превышает Q_d остальных состояний, что указывает на более сильную связь с окружающими атомами и свидетельствует в пользу интерпретации этого состояния как ОН-группы, координационно связанной с барием [14, 15]. Молекулы воды в двух других состояниях локализованы вблизи позиции O4 и, кроме кислорода O4, могут быть координационно связаны с Cu2, Cu1 и Ba. Поведение $Q_d(y)$ этих состояний, по-видимому,

отражает немонотонные изменения зарядового состояния q_{O4} от $-0,67$ до $-2,07$ при $y = 1$ и перераспределение электронной плотности между орбиталями Cu2 при поступлении носителей из промежуточных в купратные слои при $y \rightarrow 0$ [11, 16].

Следует отметить, что зависимость Q_d четырех состояний от содержания кислорода в Cu1-O слоях свидетельствует, что молекулы воды не локализуются в междоузлиях слоев Y и Cu2-O. Диполи воды также не связываются с O1, так как при $y \rightarrow 1$ отсутствует корреляция между количеством диполей и числом атомов O1 в решетке.

Таким образом, химическая адсорбция молекул воды в системе $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ обусловлена взаимодействием с атомами промежуточных слоев Ba-O и Cu1-O. Молекулы H_2O , внедренные в решетку, локализованы в промежуточных слоях, где они координационно связаны с атомами Ba, Cu1, O4, Cu2.

Литература

1. Нефедов В. И., Соколов А. Н., Тызихов М. А. и др. // Влияние физико-химического воздействия на состав поверхности ВТСП пленок и керамик системы Y-Ba-Cu-O по данным рентгеновской спектроскопии. – Поверхность. – 1989. – № 9. – С. 22–32.
2. Нефедов В. И., Соколов А. Н. // Дegradaция высокотемпературных сверхпроводников при химических взаимодействиях. – ЖНХ. – 1989. – 36. – № 11. – С. 2723–2739.
3. Пуляева И. В., Гранова Н. С., Велихов Ю. Н., Усенкова В. В. // Дegradaция ВТСП-материалов при химических воздействиях. – Препринт ИМК-92-13. – Харьков. – 1992. – С. 3–70.
4. Barkatt A., Hujaji H., Vasantha R. W. et al. // Environment stability of high-T superconducting ceramics. – MRS c Bulletin. – 1993, September. – P. 45–52.
5. Антонченко В. Я., Давыдов А. С., Ильин В. В. // Основы физики воды. – К.: Наук. думка. – 1991. – 668 с.
6. Meals R. N., Lemis F. M. // Silicones. – Reihold Publ. Corp. – N. Y. – 1963. – 256 p.
7. Де Жен П. // Физика жидких кристаллов. – М.: Мир. – 1977. – 279 с.
8. Огенько В. М., Розенбаум В. М., Чуйко А. А. // Теория колебаний и переориентаций поверхностных групп атомов. – К.: Наук. думка. – 1991. – 348 с.
9. Тимофеев Д. П. // Кинетика адсорбции. – М.: Изд. АН СССР. – 1962. – 250 с.

10. Болтакс Б. И. // Диффузия в полупроводниках. – М.: Изд. физ.-мат. лит. – 1961. – 462 с.
11. Гусанов В. Е. // Анализ распределения зарядовых состояний атомов в высокотемпературных сверхпроводниках. – ФНТ. – 1995. – 21, № 8. – С. 805–809.
12. Вишняков А. В. // Нестехиометрия, дефекты структуры и свойства фазы $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_7$. – В кн.: Высокотемпературная сверхпроводимость. – Л.: Машиностр. – 1990. – С. 377–404.
13. Fuku Y., Nagoshi N., Suzuki T. et al. // Chemical states of Ba in YBaCuO studied by X-ray photoelectron spectroscopy. – Phys. Rev. – 1989. – 39 В. – N 16. – P. 11434–11437.
14. Байков Ю. М., Егоров Е. А., Жиженков В. В. и др. // Водород в керамике $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$. – СФХТ. – 1990. – 3. – N 1. – С. 99–108.
15. Дубрак А. М., Лысенко В. Н., Дякин В. В. и др. // Исследование дегидратации и диссоциации ВТСП керамики $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ при повышенных температурах. – СФХТ. – 1992. – 5. – № 4. – С. 766–776.
16. Bianconi A., De Santis M., Di Cicco A. et al. // Symmetry of the 3d ligand hole induced by doping in YBaCuO . – Phys. Rev. – 1988. – 38 В. – N 10. – P. 7196–7199.

Получено 10.09.98

Фізична та хімічна адсорбція молекул води в металоксидному надпровіднику $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$

Б. М. Горелов, К. П. Конін, Д. В. Морозовська, В. М. Міщенко

Методами гравіметрії та термогравіметричного аналізу досліджена адсорбція молекул води в шаруватому високотемпературному надпровіднику $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$. Встановлено, що адсорбція води розділяється на фізичну та хімічну, яка починається після утворення на поверхні фізично зв'язаного прошарку товщиною не менш, ніж 65–100 Å. При цьому в прошарку формуються два шари диполів води: біля поверхні, ймовірно, орієнтаційно впорядкований і зовнішній – об'ємної фази. Хемосорбція обумовлена взаємодією диполів з іонами Ва, О4, Сu1 у ґратці ВТНП і призводить до дифузії води в кристалічну ґратку, де вони локалізуються в міжвузлях прошарків Ва-О та Сu1-О, утворюючи чотири незалежні стани.

**Physical and chemical adsorption of water molecules
in the metaloxide superconductor $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$**

B. M. Gorelov, K. P. Konin, D. V. Morozovskaya, V. N. Mistchenko

The adsorption of water molecules on $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ - layer high temperature superconductor has been investigated by gravimetric method and thermogravimetric analyses. The physical and chemical adsorption of water molecules were observed. The chemical adsorption is begun after completion of formation on the surface of the physically sorbed water multilayer with thickness no less than 65–100 Å. Two layers of the water dipoles exist within of the physically sorbed multilayer. In the layer near the surface the states of H_2O dipoles are probable ordered. The bulk water is in the outer layer. The chemical adsorption is caused by interaction of H_2O dipoles with Ba, O4, Cu1 ions which give rises to the embedding and diffusion of water molecules in the crystal lattice where the molecules are located in the four unequivalent interstices of Ba-O and Cu1-O layers.