

Публікуються результати експериментальних і теоретичних досліджень у галузях фізики металів, оптики, молекулярної фізики та теплофізики, ядерної фізики.

Для науковців, викладачів вищої школи, аспірантів та студентів.

In this edition are published results of experimental and theoretical investigations in fields of physics of metals, optics, molecular physics and thermophysics, nuclear physics.

For scientific researchers, teachers, postgraduates, and students.

ВІДПОВІДАЛЬНИЙ РЕДАКТОР	М.В. Макарець, д-р фіз.-мат. наук, проф.
РЕДАКЦІЙНА КОЛЕГІЯ	В.А. Макара, чл.-кор. НАНУ, д-р фіз.-мат. наук, проф.; Л.В. Поперенко, д-р фіз.-мат. наук, проф. (заст. відп. ред.); Г.В. Весна, канд. фіз.-мат. наук, наук. співроб. (відп. секр.) С.М. Єжов, д-р фіз.-мат. наук, проф.; С.Й. Вільчинський, д-р фіз.-мат. наук, проф.; І.М. Каденко, д-р фіз.-мат. наук, проф.; М.П. Куліш, д-р фіз.-мат. наук, проф.; В.М. Ящук, д-р фіз.-мат. наук, проф.; Д.А.Гаврюшенко, д-р фіз.-мат. наук, проф.
Адреса редколегії	03127, Київ-127, вул. Глушкова, 2, корп. 1, фізичний факультет, ☎ 526-86-76.
Затверджено	Вченою радою фізичного факультету 7 вересня 2008 року (протокол № 1)
Атестовано	Вищою атестаційною комісією України. Постанова Президії ВАК України № 1-05/6 від 9 червня 1999 р.
Зареєстровано	Міністерством інформації України. Свідоцтво про державну реєстрацію КВ № 16291-476 ЗР від 17.12.2009 р.
Засновник та видавець	Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Видавничо-поліграфічний центр "Київський університет" Свідоцтво внесено до Державного реєстру ДК № 1103 від 31.10.02 р.
Адреса видавця	01601, Київ-601, 6-р Т.Шевченка, 14, кімн. 43 ☎ (38044) 239 3172, 239 3222; факс 239 3128

ЗМІСТ

Асламова Л., Грабовська Є. Медична фізика в країнах Євросоюзу. Частина I.....	4
Алексєєв О., Ткачов С. Дослідження електропровідності водних розчинів електролітів з полімерними домішками	7
Весна Г., Стебленко Л., Науменко С. Вплив покриття з міді на утворення дислокацій в кристалах кремнію	9
Гаврюшенко Д., Тарадій К, Вплив радіаційного опромінювання на властивості флюїдів	12
Гамалія М., Дирда С., Єрмак П., Слободянюк О., Ящук В. Особливості поглинання та флюоресценції препарату “Гіперфлав”	14
Кобець М., Селищев П. Вплив процесу міграції радіаційно-індукованого збудження в молекулах на ймовірність їх розвалу	16
Лендєл В., Одарич В., Поперенко Л., Юргелевич І., Раков М. Оптичні властивості тонких плівок оксиду цинку	19
Павлов Є., Макара В. Вплив парної міжатомної взаємодії на впорядкування в сплавах із ОЦК ґраткою	22
Слободянюк О., Мягченко Ю., Головій О., Кравець Н. Дослідження електроактивованої води методом динамічної спектрополяриметрії	25
Супрун А., Шмельова Л. Нуклеотидне кодування амінокислот: погляд на проблему з погляду фізики білків	26
Хрипко С. Вплив умов анодування на властивості поруватого кремнію <i>p</i> -типу	32
Шірінян А. , Білогородський Ю. Оцінка впливу розміру металевої наносистеми на енергію міжатомної взаємодії	34
Ящук В., Головач Г., Кілін В. Модель макромолекули з однонапрямленим перенесенням електронних триплетних збуджень	38

CONTENTS

Aslamova L., Grabovska Ye. The medical physics in European Union countries. Part 1	4
Alekseev A., Tkachev S., The conductivity investigation of electrolytes water solutions with polysaccharide admixtures.....	7
Vesna G., Steblenko L., Naumenko S. The enfluence of cooper covering on dislocation formation in silicon crystals	9
Gavryushenko D., Taradiy K. Influence of radiation emission on the properties of fluids	12
Gamaleia M., Dyrda S/, Yermak P., Slobodyanyuk O., Yashchuk V. Absorption and fluorensence spectra of the “Hyperflaw” medication	14
Kobeth M., Selishchev P. Influence of migration the radiation-induced excitations in the molecules of their probability of collapse.....	16
Lendel V., Odarych V., Poperenko L., Yurgelevych I., Rakov M. Optical properties of zinc oxide thin films.....	19
Pavlov E., Makara V. The effect of the pair interatomic interaction potentials on ordering in alloys with fcc structure.....	22
Slobodyanyuk O., Myagchenko Yu., Holoviy O., Kravets N. Studu electroactivated water by dynamic spectropolarimetry	25
Suprun A., Shmeleva L. Nucleotide encoding of amino acid: analysis of problem from point of view of proteins physics.....	26
Khrypko S. The influence of anodizing conditions on the properties of porous silicon p-type	32
Shyrynyan A., Bylogorodskyi U. The theoretical estimation metalls nano sestem size influents on the interatomic interaction	34
Yashchuk V., Golovach G., Kilin V. The model of macromolecule with unicast transfer of electron triplet excitation	38

УДК 519.9, 378.22

Л. Асламова, канд. біол. наук, ст. наук. співроб., Є. Грабовська, канд. фіз.-мат. наук, інж.

МЕДИЧНА ФІЗИКА В КРАЇНАХ ЄВРОСОЮЗУ. ЧАСТИНА I

В роботі розглянуто основи підготовки фахівців з медичної фізики в країнах Євросоюзу. Розкрито вимоги до кваліфікації практикуючого медичного фізика.

The base for training of specialists on medical physics in European Union countries is discussed in the article. Requirements for calcification of practicing medical physicists are described.

Вступ. Широке розповсюдження у останні десятиріччя новітніх технологій з використанням джерел іонізуючого випромінювання (зокрема, медичних), як за кордоном так і в Україні, призвело до кардинальної зміни якості надання медичних послуг пацієнтам, суттєво збільшило обсяги діагностичної інформації для прийняття рішення щодо можливості ефективного хірургічного втручання, розширило можливість лікування онкологічних хворих.

Разом з тим у світі, спостерігається тенденція до зростання доз опромінення пацієнтів при діагностичних обстеженнях і хірургів при інтервенційних втручаннях. У променевої терапії підвищились ризики радіаційних аварій та переопромінення при лікуванні, у тому числі летальні.

Такі події викликали підвищену увагу органів регулювання радіаційної безпеки щодо необхідності оптимізації медичного опромінення пацієнтів та персоналу, покращення стану радіаційного захисту, причини виникнення аналізуються, вживаються заходи щодо їх недопущення у подальшому [1].

В середньому у світі щорічно проводиться біля 4 млрд діагностичних радіологічних досліджень та 35 млн процедур в ядерній медицині [2]. Щорічне дозове навантаження на населення на 80 % спричинене медичним опроміненням [2]. Діагностичні процедури з застосуванням іонізуючого випромінювання використовують рентгенівське випромінювання відносно низьких енергій (діагностична рентгенологія), гама-випромінювання (ядерна медицина); терапевтичні процедури з застосуванням іонізуючого випромінювання з використанням високоенергетичних рентгенівських променів, гама-кванти та електрони з MeV енергією (радіотерапія або радіаційна онкологія).

Розвиток та впровадження новітніх медико-фізичних технологій сприяло появі нової науки та спеціальності, а саме – медичної фізики. Медичні фізики повинні інтегрувати фізико-математичні, радіобіологічні та медичні знання, брати участь у створенні і використанні всіх можливостей сучасної наукоємної медичної техніки, разом з лікарем нести відповідальність за якість лікування і безпеку пацієнтів [3].

Відповідно до вимог Директиви EUROATOM медичний фізик повинен забезпечувати оптимізацію дозового навантаження на пацієнтів при проведенні радіологічної діагностики, запобігаючи можливого невиправданого переопромінення [4,5]. Від медичного фізика залежить забезпечення отримання зображень високої якості при проведенні радіологічних діагностичних досліджень за допомогою всіх сучасних засобів, що є важливою умовою при встановленні/підтвердженні діагнозу. У радіаційній онкології саме медичний фізик грає головну роль у виборі оптимальних умов для гарантії відпуску призначеної лікарем дози рівномірно на всю пухлину при одночасному максимальному захисті оточуючих нормальних тканин і органів, що вкрай необхідно для запобігання ускладнень лікування при одночасному отриманні потенційно можливої його ефективності [4].

Тому зрозуміло, що без медичних фізиків не функціонує жодний медичний заклад у Європі, Америці та інших високорозвинених країнах світу.

Медична фізика. Досвід створення та розвитку медико-фізичних технологій та приладів заявив, що їх розробка та ефективне функціонування не можуть існувати без науки, що знаходиться на перетині фізики та медицини. Проте фізика та медицина мають різні бази знань та наукові методології, тому потрібно на практиці їх поєднувати, створювати нової науки, яка є не просто суміш фізики та медицини, а окрема нова наука зі своїми новими знаннями та науковою методологією. Вона присвячена розв'язку специфічних задач в особливих клінічних умовах, а саме задач з радіаційної безпеки та захисту пацієнтів, з прецизійної дозиметрії поглинених доз відпущених пацієнту, з прецизійної дозиметричної калібровки опромінюючих апаратів, надійності та контролю якості роботи апаратів, гарантії якості опромінення та таке інше. Клінічні умови відрізняються підвищеними вимогами до безпеки, точності та надійності на фоні існуючих обмежень [6].

Розвиток медико-фізичних технологій природним шляхом сприяв становленню нової науки та спеціальності – медичної фізики, яка останнім часом пройшла шлях від вузького направлено практичного застосування фізики - до окремого самостійного потужного наукового напрямку, присвяченого дослідженню як не іонізуючого так і іонізуючого випромінювання при його застосуванні в діагностиці та лікуванні пацієнтів [7].

Медична фізика займається проблемами фізики отримання та обробки медичних зображень, фізико-математичною реконструкцією об'ємних медичних зображень, фізико-математичним моделюванням фізіологічних процесів органів та систем, дозиметричним плануванням променевої терапії, клінічної дозиметрії, фізичних аспектів гарантії якості променевої діагностики та променевої терапії різних органів та систем організму тощо. [6,7].

Окрім фізики та медицини вона пов'язана з біофізикою, радіобіологією, медичною технікою, інформатикою, біоінженерією, медичною інженерією та ще з цілим рядом наук. Це наука про систему, що складається з випромінювань та пристроїв, людського організму та його хвороб, препаратів, матеріалів та новітніх технологій.

Медичні фізики. Спеціальність з медичної фізики активно розповсюджується в світі. Статистика до кількості медичних фізиків у країнах, де існують професійні об'єднання медичних фізиків, засвідчує - серед 80 країн які є спонсорами International Organization of Medical Physics (IOMP) середня кількість членів національної спільноти медичних фізиків становить приблизно 200 осіб. І тільки в деяких країнах їх кількість перевищує це значення, зокрема в США 6300, Англії 1700, Німеччині 1100, Індії 850, Японії 780, Італії 730, Іспанії 510, Канаді 500 (в середньому приблизно 2,5 медичних фізика на 1 млн населення). Проте ця цифра є мало інформативною, в країнах, що розвиваються приблизно 10–20 медичних фізиків

ків на 1 млн населення, а в деяких країнах їх немає зовсім або менш ніж 1 медичний фізик на 1 млн населення [7].

Застосування фізики в медицині при використанні іонізуючого випромінювання в діагностиці та лікуванні хвороб, вимагає залучення великої кількості спеціалістів, зокрема випускників за напрямом медична фізика, фахівців з радіаційної онкології, біомедичної інженерії, радіаційної безпеки, радіаційної дозиметрії та інших.

Фахівці в сфері медичної фізики повинні мати потужні знання з фізики та математики, досконально розуміти фізичні принципи, що використовуються для застосування іонізуючого випромінювання при діагностиці та лікуванні.

Медична фізика відповідає за декілька напрямів у медицині, тому медичний фізик може вибрати одну з під спеціальностей, а саме:

1. Діагностична радіологічна фізика (отримання зображень з допомогою рентгенівських променів, ультразвуку та магнітного резонансу).

2. Фізика ядерної медицини, що вивчає діагностику за допомогою радіонуклідів (отримання зображень за допомогою молекулярного скрінігу).

3. Фізика радіотерапії та радіаційної онкології (лікування за допомогою іонізуючого випромінювання).

4. Радіаційна безпека (захист від впливу іонізуючого випромінювання).

Перша, основна вимога до освіти медичного фізика полягає в тому, що даний спеціаліст повинен отримати базову освіту з фізики та математики. По-друге, обов'язковими є знання з базових медичних дисциплін, а саме анатомії, фізіології, генетики та біохімії. Таким чином освіта має проходити в 2 етапи [7]. Спочатку студент набуває ступінь бакалавра з фізики, а далі ступінь магістра з медичної фізики.

Проте зрозуміло, що окрім академічної освіти, обов'язково мати практичний досвід роботи зі спеціальним обладнанням. Це можливо тільки шляхом навчанням під час роботи в клініках або на студентській практиці (стажування, інтернатура, після дипломна лікарняна підготовка).

Робота медичного фізика безпосередньо пов'язана зі здоров'ям та безпекою пацієнта, тому обов'язковими є дотримання стандартів за якими визначається кваліфікація медичного фізика. Товариствами спеціалістів з медичної фізики розроблені спеціальні підтримуючі процедури, а саме акредитація навчального закладу, професійна сертифікація та ліцензування [7].

Суть кожної з цих процедур відповідно до стандартів Євросоюзу наступна:

1. Акредитація навчального закладу – погодження програм, атестація закладу, як правило рівня університету, відповідними професійними органами. Акредитований заклад відповідає встановленим нормам якості освіти медичного фізика та стандартам. За умови, що навчальний заклад хоче отримати міжнародну акредитацію він має звернутися до відповідного міжнародного органу. На даний час таким органом є Commission on Accreditation of Medical Physics Educational Programs (CAMPEP).

2. Професійна сертифікація в медичній фізиці, як і в будь-якій іншій сфері, отримується в національній професійній спільноті та підтверджує, що медичний фізик може кваліфіковано виконувати роботи в області діяльності на яку видано сертифікат. Зазвичай сертифікат отримується в результаті спеціального екзамену, який проводить професійне товариство країни. Сертифікат видається на термін 5–10 років, по закінченню якого медичний фізик має підтверджувати свою кваліфікацію.

Сертифікація отримується шляхом здачі суворого усного та письмового екзаменів, які можуть здавати особи що мають ступінь магістра або кандидата наук з медичної фізики та пройшли післядипломну практику в клініці. Сертифікація медичних фізиків підтверджує компетенцію спеціаліста при лікуванні пацієнта в певному напрямку (під спеціальності) медичної фізики. Умова, що штат медичних фізиків установи сертифіковано, гарантує, що пацієнтам надається медична допомога на високому професійному рівні.

3. Сертифікація підтверджує кваліфікацію медичного фізика, проте не надає йому юридичного права працювати медичним фізиком. Спеціаліст має юридично підтвердити свою кваліфікацію перед тим, як бути допущеним до роботи, а саме пройти ліцензування. Зазвичай процедура ліцензування вимагає здачі відповідних екзаменів схожих на ті що задаються при сертифікації, проте на відміну від сертифікату ліцензію видає державний орган.

Медичні фізики за своїми функціональними обов'язками беруть участь у роботі чотирьох сегментів установи [7], а саме:

1. Консультація та клінічне обслуговування.
2. Дослідження та розвиток.
3. Навчання.
4. Адміністрування.

Як правило вони працюють в клініках та інших медичних установах, які пов'язані з медичними навчальними закладами, а медичні фізики є науковими та педагогічними співробітниками цих закладів. Потужні медичні заклади можуть об'єднувати медичних фізиків в окремий підрозділ, який забезпечує обслуговування інших клінічних підрозділів.

В Європі загальною практикою є поєднання клінічних установ та освітніх закладів, що дає змогу на високому рівні проводити підготовку фахівців та отримувати практичний досвід при поводженні з новітніми технологіями. Наприклад у Каролінській клініці (Швеція) налагоджено активну співпрацю з Стокгольмським університетом, де навчаються майбутні спеціалісти, зокрема всі студенти спеціальності "медична фізика" проходять обов'язкову практику на базі клініки. Студенти Каунаського Технологічного університету (Літва) мають можливість походження клінічної практики у Центрі радіаційної терапії, де працюють радіаційні онкологи, медичні фізики, радіаційні технологи, спеціаліст з технічної підтримки.

Таким чином медичний фізик – сертифікований та ліцензований спеціаліст з вищою фізико-технічною освітою, має диплом університету або технічного навчального закладу з фізики, математики, обчислювальної техніки, фізичної хімії або хімічної фізики, механіки, електротехніки чи електроніки, який працює у співробітництві з медичним персоналом в лікувальних закладах, університетах, навчальних та навчально-дослідницьких інститутах.

Медичних фізиків можна розділити на три основні групи [6]:

- працюють безпосередньо в медичних закладах та займаються головним чином терапією та діагностикою разом з лікарями;
- працюють в науково-технічних закладах та займаються розробкою медичної апаратури та нових технологій;
- працюють в навчальних закладах та займаються навчанням лікарів, медичних фізиків, медичних інженерів та науковими дослідженнями.

Міжнародні вимоги до медичних фізиків. У Директиві EURATOM [5] встановлено вимоги до медичних фізиків, змісту та завдань їхньої діяльності. Головний акцент робиться на забезпеченні медичним фізиком радіаційної

безпеки при наданні медичних послуг з використанням джерел іонізуючого випромінювання (ДІВ).

Рекомендації Європейської федерації організацій медичних фізиків (EFOMP), Європейського Союзу, МАГАТЕ пов'язані саме з радіаційними технологіями при підготовці, підвищенні кваліфікації фахівців з медичної фізики та використовуються навчальними закладами різних держав при формуванні національних освітніх програм [5,7,8].

Як було зазначено вище, основним завданням медичного фізика є забезпечення радіаційної безпеки, в свою чергу відповідно до міжнародних стандартів з радіаційної безпеки [9], головними сторонами, що відповідають за радіаційний захист та безпеку є:

а) зареєстровані особи/організації або ліцензіати, що відповідають за обладнання та види діяльності на ньому, яких необхідно інформувати щодо радіаційної безпеки;

б) роботодавці, як ті хто надають інформацію щодо професійного опромінення;

в) лікарі-радіологи, що можуть зазнавати опромінення під час медичних процедур;

г) особи або організації, яким доручено вживати заходів у випадках аварійного опромінення або нештатних ситуаціях з існуючим опроміненням.

Головні сторони, сприяють формуванню культури безпеки та підтримують її шляхом:

а) заохочення індивідуальної та колективної прихильності до забезпечення захисту та безпеки на всіх рівнях організації;

б) забезпечення єдиного розуміння аспектів культури безпеки в організації;

в) забезпечення заходів за допомогою яких організація допомагає окремим особам та колективам безпечно та успішно виконувати поставлені перед ними задачі з врахуванням факторів взаємодії окремих осіб, технологій та організацій;

г) заохочення участі співробітників та їх представників, а також інших відповідальних осіб в розробці та впровадженні політики, правил та процедур, що мають відношення до забезпечення захисту та безпеки;

д) забезпечення звітності організаціями та окремими особами на всіх рівнях за забезпечення захисту та безпеки;

е) заохочення у відповідних випадках відкритої комунікації з питань забезпечення захисту та безпеки в межах організації та з відповідними сторонами;

ж) заохочення зацікавленості (критичної позиції) та прагнення навчатися, а також виключення самозаспокоєності по відношенню питань безпеки та захисту;

з) забезпечення використання засобів за допомогою яких організація буде прагнути постійно розвивати та зміцнювати власну культуру безпеки.

У рекомендаціях EFOMP та МАГАТЕ, зокрема у Міжнародному стандарті з радіаційної безпеки велика увага приділяється культурі безпеки [9]. Відзначимо, що з 2004 року Україна приєдналася до "Кодексу поведінки з радіаційної безпеки" [10].

Працевлаштування та функціональні обов'язки медичних фізиків. Спеціальність медичного фізика в Європі є дуже престижною, а його робота надзвичайно важлива для стану здоров'я нації. Кількість досліджень з вивчення ракових пухлин та кардіологічних захворювань щорічно зростають, з'являються нові методи діагностики та терапії із застосуванням джерел іонізуючого випромінювання.

Медичні фізики з їх науковою освітою, в цілому, та розумінням сучасних методів отримання зображень зокрема, грають важливу роль в забезпеченні безпеки, ефективному використанні новітнього обладнання, беруть участь у розробці медичного обладнання. Вони приймають участь в загальному технічному оцінюванні, як спеціалісти з біомедичної інженерії, що гарантує незалежну та об'єктивну оцінку медичного устаткування щодо його відповідності стандартам безпеки, якості та належного використання, як з технічної так і з медичної точок зору. Медичні фізики залучаються до написання специфікацій для високотехнологічного обладнання перед його закупівлею, ведення переговорів щодо закупівель, приймання та виконання пуско-налагоджувальних робіт після доставки обладнання продавцем, обслуговування та калібровки під час використання. Також медичні фізики слідкують щоб використання іонізуючого випромінювання в діагностиці та медицині відповідало міжнародним та державним стандартам для забезпечення максимальної безпеки пацієнтів та обслуговуючого персоналу [6,7].

Розробляти сучасні фізичні методи для медичних застосувань об'єктивно неможливо без ґрунтовної наукової роботи медичних фізиків, які за рівнем підготовки можуть працювати у дослідницьких інститутах [11].

Окрім клінік, навчальних закладів та дослідницьких інститутів поширеною європейською практикою працевлаштування медичних фізиків є промислові фірми та підприємства-розробники сучасного медичного обладнання [11]. По-перше, далеко не кожне підприємство може розраховувати на високий науковий потенціал фахівців зі сторони, як це можливо на підприємствах заснованих на базі інститутів або університетів. По-друге, технологічні за призначенням дослідження, спрямовані на створення та вдосконалення медичного обладнання, за змістом є фізичними і потребують наявності спеціальних знань з медицини, біології тощо.

1. Wack G., Lalande F., Seligman M.D. Summary of ASN report n° 2006 ENSTR 019 – IGAS n° RM 2007–015P on the Epinal radiotherapy accident. // Republique Francaise. General Inspectorate of Social Affairs: Centre de traduction Minefi-Dossier n° 0466–07. – 16/03/2007. – 2007. – P. 7.
2. Mattsson S. Radiation protection of the patient in diagnostic radiology and nuclear medicine Are we doing enough? // Proceedings of the 9th International Conference on Medical Physics in the Baltic States, Kaunas, Lithuania, 13–15 October, 2011–2011. – ISSN 1822–5721. 3. Materials of IAEA Seminar and Workshop "Synergy of nuclear sciences and medical physics: Education and training of medical physicists in the Baltic States" // Medical Physics in the Baltic States. – 2010. – Vol.1. – P. 3–59.
4. Пилипенко М.І. Роль медичного фізика в сучасній радіології // Матеріали доповідей 1-го міжнародного семінару "Медична фізика – сучасний стан, проблеми, шляхи розвитку. Новітні технології". – 2011. – С. 79–81.
5. EC Directive 1997/43/Euratom of 30 June 1997 on health protection of individuals against the dangers of ionizing radiation in relation to medical exposure // Official Journal. – 1997. – Vol. L 180. – P. 0022–0027.
6. Тарутин І.Г. Медицинские физики. Кто они? // Матеріали доповідей 1-го міжнародного семінару "Медична фізика – сучасний стан, проблеми, шляхи розвитку. Новітні технології". – 2011. – С. 102–111.
7. Podgorsak E.B. Radiation Physics for Medical Physicist. – Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2010. – 745 c. 8. EFOMP Policy Statement No. 12: The present status of Medical Physics Education and Training in Europe. New perspectives and EFOMP recommendations // Physica Medica. – 2010. – Vol. 26 (1). – P. 1–5. 9. Safety Requirements: Radiation Protection and Safety of Radiation Sources: International Basic Safety Standards. General safety requirements // IAEA, Vienna. – 2011.
10. Державний комітет ядерного регулювання. Доповідь про стан ядерної та радіаційної безпеки в Україні у 2004 році. 11. Баранник Є.О. Підготовка фахівців з медичної фізики у Харківському національному університеті імені В.Н. Каразіна // Матеріали доповідей 1-го міжнародного семінару "Медична фізика – сучасний стан, проблеми, шляхи розвитку. Новітні технології". – 2011. – С. 3–5.

Надійшла до редакції 18.11.11

УДК 539.1; 544.01; 537.31

О. Алексеев, канд. фіз.-мат. наук, ст. наук. співроб., С. Ткачов, асп.

ДОСЛІДЖЕННЯ ЕЛЕКТРОПРОВІДНОСТІ ВОДНИХ РОЗЧИНІВ ЕЛЕКТРОЛІТІВ З ПОЛІМЕРНИМИ ДОМІШКАМИ

Був розроблений метод, що дозволяє вимірювати електропровідність водних розчинів електролітів в температурному інтервалі 20–80° С при об'ємі зразка $V \approx 0.3$ мл. Зроблено порівняння двох способів врахування поляризаційного опору. За допомогою розробленого методу проведено вимірювання електропровідності водних розчинів натрію хлориду без домішок та з полімерними домішками двох типів (декстран і полівініловий спирт). Зроблено аналіз одержаних результатів шляхом порівняння коефіцієнтів з формули Кольрауша для цих систем.

The method that allows to measure the conductivity of electrolytes water solutions in the temperature interval 20–80° C with sample volume $V \approx 0.3$ ml was elaborated. Two ways of taking into account polarization resistance were compared. The conductivity measurements of NaCl water solutions without admixtures and with two types of polymer admixtures (dextran and polyvinyl alcohol) were made with a help of the elaborated method. The analysis of obtained results was made for this systems using comparison of the coefficients from Kohlraush formula.

Вступ. Дослідження властивостей водних розчинів електролітів, зокрема електропровідності, почалися ще в кінці дев'ятого століття [2,5] і продовжуються сучасними авторами [4]. В цій статті запропонована методика вимірювання електропровідності водних розчинів електролітів на змінному струмі мостовим методом, за допомогою капілярної комірки. Ця методика має ряд переваг (зокрема, використовує об'єм розчину $V \approx 0.3$ мл) і була апробована на розчинах натрію хлориду (NaCl) без домішок (2-компонентні системи) та з полімерними домішками (3-компонентні).

Ці виміри спрямовані на з'ясування характеру взаємодії молекули полімеру з іонами в розчиннику. Щодо практичного застосування, подібні (3-компонентні) системи можна розглядати як модельні системи фізіологічних рідин (наприклад, плазми крові). Дослідження електропровідності таких модельних систем має й практичне застосування, зокрема як метод діагностування печінкової недостатності на основі порівняння електропровідності плазми крові та модельної системи.

Об'єкти дослідження. В цій роботі в інтервалі температур 20–80° С була досліджена питома електропровідність таких рідинних систем: розчин NaCl+ H₂O різних молярних концентрацій: $c(\text{NaCl})=135, 140, 145, 150, 155$ і 160 ммоль/л (7.9, 8.2, 8.5, 8.8, 9.1 і 9.4 г/л відповідно);

розчин NaCl+ H₂O з концентраціями NaCl 1.8, 4.5 і 9.0 г/л;

розчин NaCl+D40+H₂O з концентраціями NaCl і декстрану з молекулярною масою ≈ 40000 (D40) відповідно 1.8 і 20, 4.5 і 50, 9.0 і 100 г/л;

розчин NaCl+ПВС+H₂O з концентраціями NaCl і полівінілового спирту (ПВС) відповідно 1.8 і 20, 4.5 і 50, 9.0 і 100 г/л.

Методика експерименту. В роботі експериментально вимірювали активні складові опору вимірювальної комірки при різних частотах змінного струму за допомогою автоматичного моста змінного струму Р5083, який визначає опір за паралельною схемою заміщення. До нього приєднується двохелектродна капілярна комірка із зондовими платиновими електродами, яку поміщали в повітряний термостат.

Температурні залежності опору $R(T)$ рідинних систем одержувались в режимі монотонного підвищення температури із швидкістю $dT/dt = 1\text{ К/хв}$. Вимірювання проводилось мостовим методом при змінному струмі (з частотою від 100 Гц до 100 кГц), оскільки при вимірюванні в постійному електричному полі виникає ряд явищ: відновлення йонів на електродах, приелектродна поляризація і т.д. Використання автоматичного мосту змінного струму Р5083, з'єднаного з комп'ютером, забезпечує високу точність одержаних результатів ($\Delta R/R = 0.01\%$), а короткий проміжок часу Δt_R , необхідний для виміру R ($\Delta t_R \leq 5\text{ с}$) дозволяє проводити

вимірювання при неперервному підвищенні температури. Температурна однорідність зразка рідинної системи в комірці при цьому забезпечується його малим об'ємом ($V \approx 0.3$ мл) та системою терморегулювання й не перевищує $\Delta T = 0.1\text{ К}$.

Капілярна комірка.

Використовувана комірка має ряд особливостей. По-перше, замість стандартних електродів в формі пластин використовувались зондові електроди. Таким чином зменшувалась їхня площа і, як наслідок, внесок ємнісного опору комірки у вимірюваний опір ставав малим. По-друге, діаметр каналу комірки значно менший за його довжину (іншими словами, капіляр тоненький). Це сприяє кращій термостабілізації при дослідженні температурної залежності електропровідності (нагрівник являє собою пустотілий циліндр, всередину якого поміщується комірка). По-третє, канал комірки має невеликий об'єм, що суттєво при дослідженні досить довгих полімерних домішок.

Будова капілярної комірки представлена на рис. 1. Її геометричні розміри визначені на компараторі з точністю до 10^{-5} м. Один кінець капіляру запаяний, довжина його внутрішнього каналу – 101,265 мм, діаметр – 2 мм. В бокові стінки капіляру впаєні платинові електроди під кутом 90° до його осі, які не перекривають внутрішній канал. Відстань між електродами складає 12,425 мм, а діаметр поперечного перерізу цих електродів 0,6 мм. Зовні біля дна капіляру знаходиться спай термопари Cu-константан.

Під час проведення дослідів температура комірки вимірювалась за допомогою диференціальної мідь-константанової термопари, один із спаїв якої підтримувався при сталій температурі в 0°С (приводився в контакт з сумішшю вода-лід), і записувалась через контролер в файл даних.

Зразок розчину заливали в канал комірки за допомогою пластикового одноразового шприца з насадкою із гнучкого пластикового капіляру таким чином, щоб уникнути утворення повітряних пробок всередині капіляру й змочування зовнішньої поверхні вимірювальної комірки. Комірку слід промивати зразком перед вимірюваннями доти, поки вимірюваний опір при кожному наступному заливанні зразка буде незмінним при вибраній точності вимірювань. Після кожного дослідів комірку багаторазово промивали дистильованою водою.

При обробці даних, отриманих таким методом, необхідно враховувати, що у вимірюваний опір, окрім власне опору електроліту, входить доданок, пов'язаний з опором подвійного електричного шару метал-електроліт.[1]

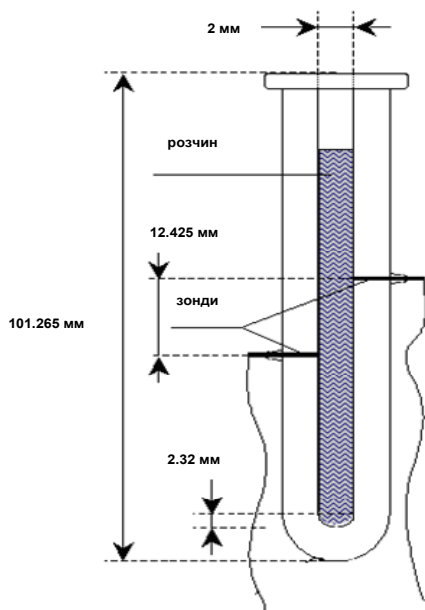


Рис. 1. Капілярна комірка

Врахування внеску подвійного електричного шару у вимірюваний опір можна робити не в один спосіб. Наприклад, можна підібрати таку частоту змінного струму, при якій цей внесок буде нехтовно малим (він зменшується зі збільшенням частоти змінного струму, оскільки при цьому зменшується кількість іонів, що встигають дійти до поверхні розділу метал-електроліт і ввійти до складу подвійного електричного шару за півперіод коливань електричного поля). На графіку залежності питомої електропровідності (або опору) $\kappa = \frac{1}{\rho}$ від частоти змінного струму це буде виглядати як "полічка".

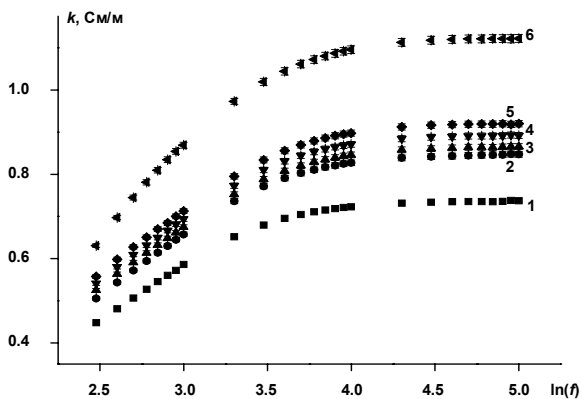


Рис. 2. Частотна залежність питомої електропровідності k при $t=17,5^\circ\text{C}$ розчину $\text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$ різних концентрацій:

$c(\text{NaCl})=135$ ммоль/л (крива 1); $c(\text{NaCl})=140$ ммоль/л (крива 2); $c(\text{NaCl})=145$ ммоль/л (крива 3); $c(\text{NaCl})=150$ ммоль/л (крива 4); $c(\text{NaCl})=155$ ммоль/л (крива 5); $c(\text{NaCl})=160$ ммоль/л (крива 6)

З рис. 2 можна побачити, що при $\lg f_0 > 4.3$, що відповідає частоті $f_0 = 20$ кГц, залежність електропровідності виходить на деяку "полічку". Тому ми вважаємо, що поляризаційний опір подвійного електричного шару стає нехтовно малим порівняно з вимірюваним опором електроліту при частоті, вищій за 20 кГц.

Інший спосіб виділення шуканого опору електроліту наведено в роботі [3]. Він базується на ідеї побудови еквівалентної схеми комірки. Параметри комірки можна підібрати таким чином, щоб еквівалентна схема значно спрощувалась з огляду на малість впливу більшості її

елементів. В такому випадку вимірюваний опір можна представити у вигляді суми:

$$R_{\text{вим}} = R + \Delta R_s,$$

де $R_{\text{вим}}$ – вимірюваний опір, R – опір електроліту, ΔR_s – поляризаційний опір, причому

$$\Delta R_s = \frac{1}{\eta C^2 \omega^{\frac{3}{2}}},$$

де η – константа, C – ємність подвійного шару, ω – колова частота змінного струму.

Вважаючи, що шуканий опір електроліту R не залежить від частоти струму, отримуємо лінійну залежність в координатах $(\omega^{-3/2}, R_{\text{вим}})$. Апроксимувавши її, отримуємо значення опору електроліту $R = R_{\text{вим}}$, коли $\omega^{-3/2} = 0$.

Результати врахування вкладу приелектродної поляризації двома методами приведені на рис. 3. Розбіжність значень опорів зразка з врахуванням цього вкладу не перевищує 5%:

$$\frac{|R_{\omega} - R_p|}{R_p} \cdot 100\% \leq 5\%,$$

де R_{ω} – опір електроліту, отриманий за допомогою методу в [3], R_p – опір на "полічку".

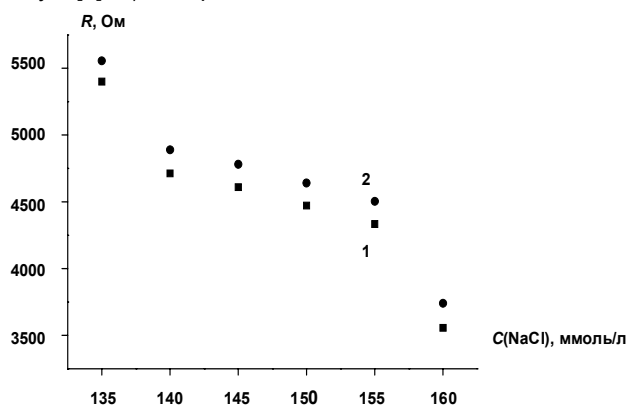


Рис. 3. Порівняння двох способів виділення опору досліджуваного електроліту: (1) – опір на "полічці", (2) – опір знайдений за схемою, наведеною Лопатиним.

Вплив полімерних домішок на питому електропровідність рідинних систем. На рис. 4, 5 представлені температурні залежності питомої електропровідності розчину натрію хлориду з двома видами полімерних домішок – декстраном та полівініловим спиртом. Вимірювання проводились на частоті змінного струму 80 кГц. Додавання як ПВС, так і декстрану спричиняє зниження $k(T)$ порівняно з електропровідністю електроліту без домішок. Молекули полімерів у розчині існують у вигляді статистичних клубків. Наші експериментальні дані дозволяють говорити про те, що такі клубки є перешкодами для руху іонів.

Оскільки в межах похибки вплив на електропровідність обох типів домішок однаковий за однакових концентрацій домішок, то можна зробити припущення, що зниження провідності в потрібних системах пропорційне концентрації полімерних домішок і не залежить від виду полімеру. Це припущення, звичайно, потребує подальших досліджень.

Залежність питомої електропровідності розбавлених розчинів від температури описується *формулою Кольрауша* [1]:

$$\kappa_t = \kappa_{t=25} [1 + \alpha'(t - 25) + \beta'(t - 25)^2] \quad (1)$$

в якій за стандартну температуру прийнята $t = 25^\circ$.

Коефіцієнт α' залежить від природи електроліту; він рівний для сильних кислот 0.0164, для сильних лугів 0.0190, для солей 0.0220 [1].

У випадку слабких електролітів коефіцієнти α' за величиною більші, ніж для сильних. Коефіцієнт β' збіль-

шується з ростом α' , їх зв'язок передається наступним емпіричним рівнянням: $\beta' = 0.0163(\alpha' - 0.0174)$

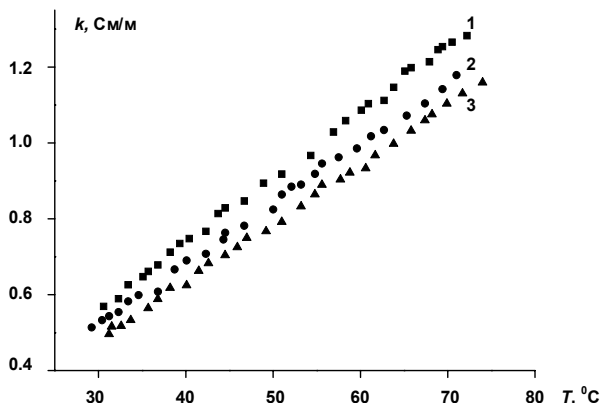


Рис. 4. Температурні залежності питомої електропровідності k розчину електроліту з концентрацією натрію хлориду $C(\text{NaCl})=4.5$ г/л: (1) без домішок, (2) з декстраном $C(\text{D40})=50$ г/л, (3) з ПВС $C(\text{PVS})=50$ г/л (виміряні на частоті 80 кГц).

Користуючись формулою Кольрауша, ми розрахували емпіричні коефіцієнти $k_{t=25}$ і α' (β' приймалась рівною нулю) для температурних залежностей електропровідності потрійних систем (рис. 4,5) методом найменших квадратів. Результати розрахунку наведені в таблиці.

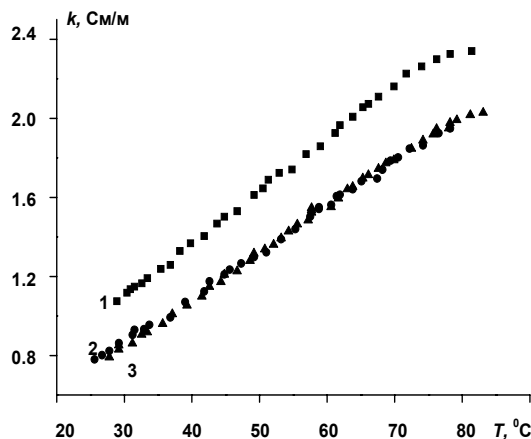


Рис. 5 Температурні залежності питомої електропровідності k розчину електроліту з концентрацією натрію хлориду $C(\text{NaCl})=9.0$ г/л: (1) без домішок, (2) з декстраном $C(\text{D40})=100$ г/л, (3) з ПВС $C(\text{PVS})=100$ г/л (виміряні на частоті 80 кГц).

З даних таблиці бачимо, що в той час як коефіцієнт $k_{t=25}$ (електропровідність розчину при температурі 25° C) спадає зі зменшенням концентрації електроліту для певної системи, α' (температурний коефіцієнт) – навпаки, зростає.

Таблиця 1

Результати розрахунку емпіричних коефіцієнтів формули Кольрауша для систем $\text{NaCl-H}_2\text{O}$, $\text{NaCl-D40-H}_2\text{O}$, $\text{NaCl-PVS-H}_2\text{O}$.

	$C(\text{NaCl})=9.0$ г/л, $C(\text{D40})=100$ г/л, $C(\text{PVS})=100$ г/л.		$C(\text{NaCl})=4.5$ г/л, $C(\text{D40})=50$ г/л, $C(\text{PVS})=50$ г/л.		$C(\text{NaCl})=1.8$ г/л, $C(\text{D40})=20$ г/л, $C(\text{PVS})=20$ г/л.	
	$k_{t=25}$	α'	$k_{t=25}$	α'	$k_{t=25}$	α'
NaCl-H₂O	0.981 ± 0.009	0.0265 ± 0.0003	0.476 ± 0.004	0.0366 ± 0.0003	0.197 ± 0.001	0.0377 ± 0.0002
NaCl-D40- H₂O	0.760 ± 0.005	0.0299 ± 0.0002	0.445 ± 0.004	0.0355 ± 0.0003	0.180 ± 0.002	0.0428 ± 0.0003
NaCl-PVS-H₂O	0.733 ± 0.006	0.0319 ± 0.0003	0.403 ± 0.003	0.0383 ± 0.0003	0.182 ± 0.003	0.0386 ± 0.0005

Результати та висновки. Запропонована методика вимірювання електропровідності водних розчинів електролітів, яка використовує капілярну комірку з рядом особливостей. Проведено порівняння двох методів врахування поляризаційних явищ для контактного способу вимірювання електропровідності при змінному струмі. Статистичні клубки полімеру є перешкодами для руху йонів. Можна припустити, що зниження провідності в потрійних системах пропорційне концентрації полімерних домішок. Розраховані константи $k_{t=25}$ і α' формули Кольрауша для водних розчинів натрію хлориду без домішок та з полімерними домішками різних

масових концентрацій. Коефіцієнт $k_{t=25}$ (електропровідність при 25°С) падає зі зменшенням концентрації електроліту для певної системи, α' (температурний коефіцієнт) – навпаки, зростає.

1. Антропов Л.І. Теоретична електрохімія. – М., 1975. 2. Дебай П., Избранные труды. – Л., 1987. 3. Лопатин Б.А., Теоретические основы электрохимических методов анализа. – М., 1975. 4. Самусенко А.В., Петрова Е.М., Мельников Ю.Т. Исследования электропроводности концентрированных водных растворов КОН в присутствии Al^{3+} // Вестник Красноярского государственного университета, – серия "Естественные науки". – №2. – 2005. 5. Френкель Я.И., Кинетическая теория жидкостей. – М., 1985.

Надійшла до редколегії 11.09.11

УДК 539.4

Г. Весна, канд фіз.-мат. наук, ст. наук. співроб.,
Л. Стебленко, д-т. фіз.-мат. наук, ст. наук. співроб., С. Науменко, інж.

ВПЛИВ ПОКРИТТЯ З МІДІ НА УТВОРЕННЯ ДИСЛОКАЦІЙ В КРИСТАЛАХ КРЕМНІЮ

Дослідження тріщиностійкості зразків з покриттями з міді при кімнатній температурі показали зростання коефіцієнту тріщиностійкості та виявили області з дислокаціями в зонах дії зовнішнього навантаження, що свідчить про перебіг пластичної деформації в області крихкого руйнування.

The investigation of samples with cooper covering has shown the increase of a crack resistant coefficient at the room temperature. Moreover dislocation regions in indentation zone were observed that shows a plastic deformation in fragile distraction region.

Вступ. Ковалентні кристали зі структурою алмазу мають високу температурну межу пластичності – 550° C для кремнію, та - 1400° C для алмазу, тобто при низьких температурах ці матеріали є дуже крихкими, тому

одним з найважливіших аспектів розробки нових матеріалів та приладів на основі ковалентних кристалів є зменшення їх крихкості при низьких температурах. Крім того, зокрема алмаз має ряд важливих властивостей,

© Весна Г., Стебленко Л., Науменко С., 2011

таких як висока теплопровідність, високий коефіцієнт відбивання, широка заборонена зона [1-3]. Всі ці властивості у великій мірі залежать від від утворення та руху дислокацій. Тому останнім часом зріс інтерес як до теоретичних, так і до експериментальних досліджень дислокацій в кристалах алмазів [4-17].

Роботі [18] досліджено низькотемпературну ($T < 0,35T_{\text{пл}}$) мікропластичну деформацію монокристалів Si, Ge, GaAs та InAs при малих та середніх рівнях напружень ($\leq 400 \text{ МПа}$). Показано, що при переході від високих температур у низькотемпературну область деформації спостерігається зміна фізичного механізму руху дислокацій від ковзання до механізму переповзання, який реалізується у приповерхневих шарах кристалів. Але і в цій роботі дислокації отримували дуже малих розмірів (декілька мікрон), які не можна було ідентифікувати без термообробки.

Нами в [19] були одержані дислокації великих розмірів, сотні мікрометрів на кристалах природних алмазів з металевими покриттями. Було запропоновано наступне пояснення низькотемпературної пластичності алмазів та алмазоподібних матеріалів. Великі зовнішні напруги, які застосовуються при індентуванні кристалів алмазів створюють в пластичних покриттях велику кількість дислокацій, що рухаються з високими швидкостями. Збільшення швидкості дислокацій, коли їх кінетична енергія досягає висоти енергетичних бар'єрів, гальмування дислокацій має динамічну природу [20], відбувається збудження локальних фононів, іншими словами, локальний розігрів матеріалу в області індентування. Т.я. алмаз має високу теплопровідність, то тепло від металевого покриття легко передається алмазу, створюючи необхідні умови для утворення дислокацій в останньому.

Проблема встановлення ролі металевих покриттів має, безсумнівно, великий науковий інтерес, оскільки опис природи впливу багаточисельних факторів, які характеризують реальний стан поверхні твердого тіла, на перебіг дислокаційних процесів в безпосередній близькості від поверхні є задачею великої теоретичної значимості. Між цим ця проблема заслуговує уваги і внаслідок великої практичної важливості.

Методика досліджень. Досліджували кристали кремнію, вирощені методом безтигельної зонної плавки з орієнтацією поверхні $\{111\}$. Для вивчення низькотемпературної пластичності та тріщиностійкості на зразки Si методом резистивного напилення наносили покриття з міді. Товщина покриття складала від 100 нм до 15 мкм для різних зразків. За допомогою мікротвердоміра ПМТ-3 з алмазною пірамідкою Віккерса на поверхню $\{111\}$ наносили відбитки мікротвердості. Оскільки при вимірюванні тріщиностійкості необхідно враховувати немінучий розкид одержаних значень, для підвищення точності і достовірності результатів на поверхню кремнію при кожному режимі навантаження наносили не менше 20 відбитків.

Навантаження на індентор P змінювали від 100 до 300 г, тривалість навантаження складала 10 с, 30 с та 60 с.

Контроль дислокаційної структури здійснювали методом ямок травлення, використовуючи стандартній для Si $\{111\}$ травник Сіртла.

Експериментальні результати та їх обговорення. Порівняльні залежності значень коефіцієнту тріщиностійкості від навантаження, для зразків без покриття та з мідним покриттям різної товщини представлені на рис. 1 а,б. Так як фактичне навантаження P_{ϕ} , що діє на кремній під покриттям відрізняється від навантаження на індентор P , то P_{ϕ} розраховували за величинами відбитків мікротвердості, і значення коефіцієнту тріщиностійкості K_{1c} розраховували з урахуванням P_{ϕ} . Аналіз залежностей представлених на рис.1 а-б показує, що при наявності

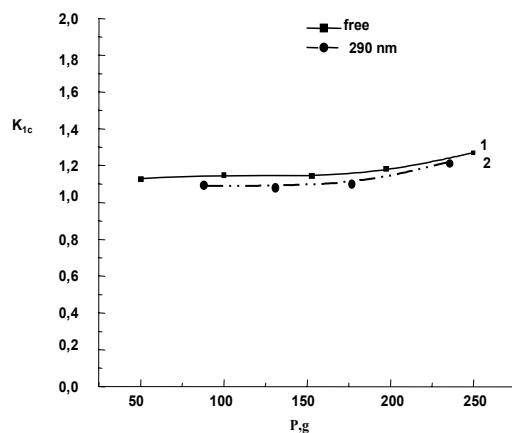
покриття із пластичного матеріалу коефіцієнт тріщиностійкості зростає, тобто збільшується в'язкість матеріалу в області крихкого руйнування. Причому ефект пластифікації спостерігається тільки при досить великих фактичних навантаженнях на індентор. В рамках існуючих теорій гальмування дислокацій це можна пояснити тим, що при низьких напругах гальмування дислокацій має активаційний характер і не призводить до суттєвої перекачки енергії від дислокацій до таких елементів збудження в кристалі як електрони або фонони. В той же час при високих напругах збільшується швидкість дислокацій і коли їх кінетична енергія досягає висоти енергетичних бар'єрів, гальмування дислокацій має динамічну природу і лімітується перекачкою енергії від дислокацій до електронів [20]. Електрони також домінують в теплопровідності металів на відміну від неметалів, де основну роль в теплопровідності відіграють фонони [21]. Тому передача енергії через метал-неметал інтерфейс може відбуватись як через електрон-фононну так і фонон-фононну взаємодію. В Cu-Si інтерфейсі ймовірно має місце перехід з електронної до фононної теплопровідності. В нашому випадку може бути два типи взаємодії, це взаємодія між електронами металу та фононами кремнію або взаємодія між електронами металу, фононами металу які в свою чергу взаємодіють з фононами кремнію.

В наслідок роботи одного з цих механізмів ми маємо локальний розігрів поверхні кремнію в області індентування. На рис. 2. (а) наведено відбиток мікротвердості-нанесений на вихідний кремній без покриття після травлення на дислокації та на рис.2 (б) - відбитки після зняття мідної плівки та травлення на дислокації при $h=633 \text{ нм}$ та $P_{\phi} = 310 \text{ Г}$.

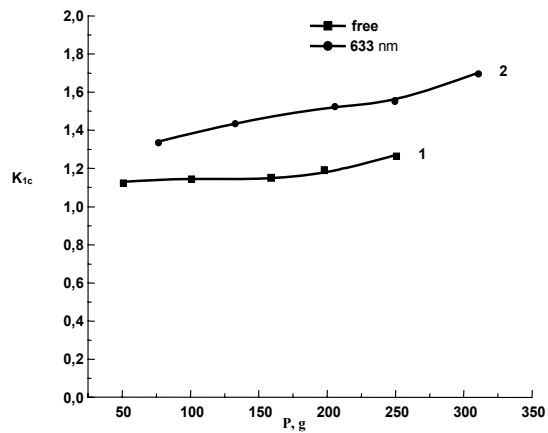
В той же час при високих напругах збільшується швидкість дислокацій і коли їх кінетична енергія досягає висоти енергетичних бар'єрів, гальмування дислокацій має динамічну природу і лімітується перекачкою енергії від дислокацій до електронів [20]. Електрони також домінують в теплопровідності металів на відміну від неметалів, де основну роль в теплопровідності відіграють фонони [21]. Тому передача енергії через метал-неметал інтерфейс може відбуватись як через електрон-фононну так і фонон-фононну взаємодію. В Cu-Si інтерфейсі ймовірно має місце перехід з електронної до фононної теплопровідності. В нашому випадку може бути два типи взаємодії, це взаємодія між електронами металу та фононами кремнію або взаємодія між електронами металу, фононами металу які в свою чергу взаємодіють з фононами кремнію.

В наслідок роботи одного з цих механізмів ми маємо локальний розігрів поверхні кремнію в області індентування. На рис. 2. (а) наведено відбиток мікротвердості-нанесений на вихідний кремній без покриття після травлення на дислокації та на рис.2 (б) - відбитки після зняття мідної плівки та травлення на дислокації при $h = 633 \text{ нм}$ та $P_{\phi} = 310 \text{ Г}$. Порівнюючи відбитки мікротвердості, одержані без покриття рис. 2 а та з покриттями з міді рис.2 б, бачимо суттєву відмінність. Так без покриття біля відбитків ми спостерігаємо лише радіальні тріщини, тобто відбувається суто крихке руйнування Si. В другому випадку видно добре розвинену дислокаційну структуру. Біля деяких відбитків спостерігаються характерні для кристалів кремнію лінії ковзання дислокацій.

Також в ході експерименту було помічено велику чутливість процесу низькотемпературної пластичної деформації до мікропорушень поверхні кремнію. При наявності мікро подряпини на поверхні зразка об'єкта пластичної деформації значно менша.



(a)



(б)

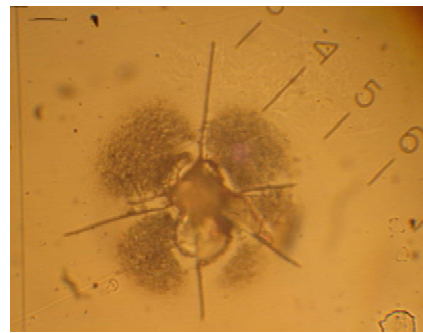
Рисунок 1. Залежність коефіцієнту тріщиностійкості від фактичного навантаження на індентор:
а - $h=290$ nm; б - $h=296$ nm; в - $h=312$ nm; г - $h=448$ nm; д - $h=522$ nm; е - $h=633$ nm.

Щоб надати перевагу одному з вищенаведених механізмів теплопередачі на метал-кремнієвому інтерфейсі, була досліджена залежність k_{1c} від товщини покриття при $P_f = 100, 150, 200$ та 250 Г, представлена на рис.3 а, б показує, що k_{1c} починає різко зростати при товщині покриття близько 300 нм для всіх навантажень, що досліджувались за винятком 100 г. Для

цього навантаження відбувається плавне зростання k_{1c} на всьому проміжку досліджуваних товщин. Проте вже при товщині покриття близько 600 нм (рис.3 б) відбувається зменшення k_{1c} і при товщині покриття близько 3 мкм його значення відповідає величині k_{1c} в кристалах без металевого покриття.

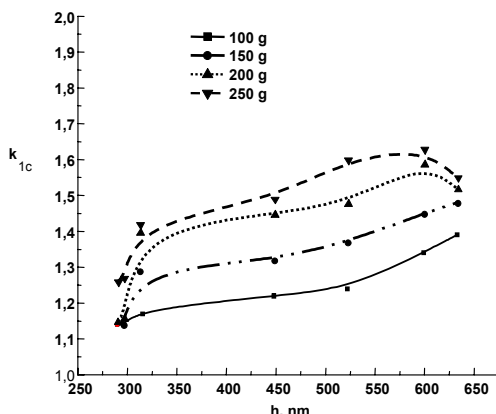


(a)

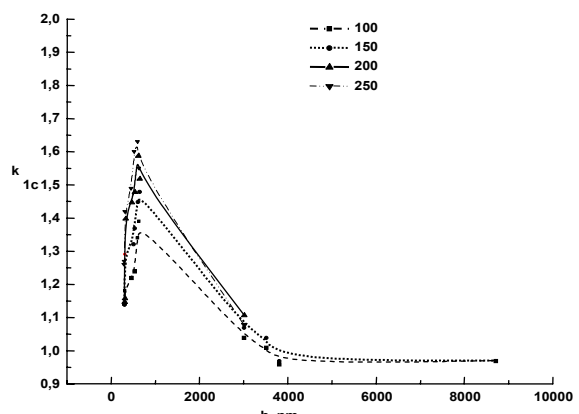


(б)

Рис. 2. Відбитки мікротвердості одержані на кристалах кремнію без покриття (а) та з мідним покриттям (б-) після травлення на дислокації.



(a)



(б)

Рис. 3. Залежність k_{1c} від товщини покриття при $P_f = 100, 150, 200$ та 250 г :
а – при тонких покриттях Cu; б – при товстих покриттях Cu.

Для металів з малою електрон-фононою взаємодією таких як Cu (електроопір обумовлений електрон-фононим розсіянням $2,73$ мк Ом см[21]) механізм теплопередачі визначається взаємодією між електронами та фононами в Cu та наступною взаємодією фононів Cu з фононами кремнію. При великих товщинах покриття відбу-

вається лише електрон-фононна взаємодія в покритті і не відбувається подальшої взаємодії між фононами металу та кремнію внаслідок розсіяння локальних фононів уже в самому покритті. В цьому випадку ми маємо значення k_{1c} такі як і в кристалах без металевого покриття. Далі зменшення k_{1c} ймовірно відбувається за рахунок дії внутрішніх

напруг, що виникають внаслідок різниці коефіцієнтів термічного розширення кремнію та металевої плівки. При товщинах покриттів близько 600 nm починається часткова релаксація фононів всередині металевого покриття, і, як наслідок, ми маємо зменшення k_{1c} .

Отже, як і у випадку з алмазами [19], ми спостерігаємо пластичну деформацію кремнію з пластичним покриттям в області крихкого руйнування. Для кремнію цей ефект дещо менший, так як на даному етапі досліджень ми використовували навантаження значно менші ніж в [19].

Відомо, що швидкість дислокацій пропорційна напрузі, що на неї діє. При малих напругах, швидкість дислокацій, які утворюються в мідному покритті на кремнії, будуть значно меншими ніж у випадку з алмазами, отже, інтенсивність потоку фононів, що збуджуються при їх гальмуванні буде нижчою. Відповідно до цього, якщо гіпотеза висловлена в [19] є вірною, локальний розігрів матеріалу в області ідентування буде також меншим. Проте, на відміну від алмазу, кремній має нижчу температурну межу пластичності. Так для алмазу вона складає 1400° C а для Si біля 500° C. Тому для Si ефект пластифікації ми можемо спостерігати при значно нижчих напругах ніж для алмазу.

Висновки. Дослідження тріщиностійкості зразків з покриттями з міді при кімнатній температурі, тобто в області крихкого руйнування кремнію, показали зростання коефіцієнту тріщиностійкості та виявили області з дислокаціями в зонах дії зовнішнього навантаження, що свідчить про перебіг пластичної деформації в області крихкого руйнування.

1. Синтетические сверхтвердые материалы: в 3-х томах. - Киев: 1986.
2. Сверхтвердые материалы. Получение и применение. Монография в 6 томах. - К.: 2003.
3. Lang A. R. *Properties of Diamond* ed J E Field (New York: Academic). - 1982. - p. 425.
4. Jenkins S, Heggie M I Quantitative analysis in 90° partial dislocation in diamond // J. Phys.: Condens. Matter. - 2000. - N12. - P.10325-10333.
5. Blumenau A T, Fall C J, Jones R, Heggie

- M I, Briddon P R, Frauenheim T, Oberg S. Straight and kinked 90° partial dislocation in diamond and 3C-SiC // J. Phys.: Condens. Matter. - 2002. - N14. - P. 12741-12747.
6. Blumenau A T, Heggie M I, Fall C J, Jones R, Frauenheim T Dislocation in diamond: Core structures and energies // Phys.Rev. - 2002. - B 65 205205.
7. Fall C J, Blumenau A T, Jones R, Briddon P R, Frauenheim T, Gutierrez-Sosa A, Bangert U, Mora A E, Steeds J W, Butler J E Dislocation in diamond: Electron energy-loss spectroscopy // Phys.Rev. - 2002. - B 65 205206.
8. Blumenau A T, Jones R, Frauenheim T. The 60° dislocation in diamond and its dissociation // J. Phys.: Condens. Matter. - 2003. - 15 S2951-S2960.
9. Jones R, Fall C J, Gutierrez-Sosa A, Bangert U, Heggie M I, Blumenau A T, Frauenheim T Briddon P R Calculated and experimental low-loss electron energy loss spectra of dislocations in diamond and GaN // J. Phys.: Condens. Matter. - 2002. - 14. - P.12793-12800.
10. Pantea C, Gubicza J, Ungar N, Voronin G A, Nam N H, Zerdz T W High-pressure on dislocation density in nanosize diamond crystals // Diamond and related materials. - 2004. - P.1753-1756.
11. Brookes E. J., Greenwood P. and Xing G. The plastic deformation and strain-induced fracture of natural and synthetic diamond // Diamond and Related Materials. - 1999. - v.8, N8-9. - P.1536-1539.
12. Brookes C. A. and Zhang L. Y. Cumulative deformation and fatigue of diamond - new developments // Diamond and Related Materials. - 1999. - v.8, N8-9. - P.1515-1521.
13. Gutierrez-Sosa A., Bangert U., Harvey A.J., Fall C. and Jones R. Energy loss spectroscopy of dislocations in GaN and diamond: a comparison of experiment and calculations // Diamond and Related Materials. - 2003. - v. 12, N3-7. - P.1108-1112.
14. Pantea C., Gubicza J., Ungar T., Voronin G. A., Nam N. H. and Zerdz T. W. High-pressure effect on dislocation density in nanosize diamond crystals //Diamond and Related Materials. - 2004. - v.13, N10. - P.1753-1756.
15. Brookes E.J., Comins J.D., Daniel R.D. and Erasmus R.M. A study of plastic deformation profiles of impressions in diamond // Diamond and Related Materials. - 2000. - v.9, N3-6. - P.1115-1119.
16. Shiryayev A.A., Frost D.J. and Langenhorst F. Impurity diffusion and microstructure in diamonds deformed at high pressures and temperatures // Diamond and Related Materials. - 2007. - v.16, N3. - P.503-511.
17. Fujita N., Jones R., Oberg S. and Briddon P.R. Theoretical investigation on the interaction of nitrogen with dislocations in single crystal CVD diamond // Diamond and Related Materials. - 2000. - v.17, N2. - P.123-126.
18. Надточій В.О. Мікропластичність алмазоподібних кристалів (Si, Ge, GaAs, InAs) Автореферат дисертації на здобуття н.с. д-ра фіз.-мат. наук. - Х., 2006.
19. Весна Г., Мельниченко М., Ткач В. Утворення дислокацій в алмазах з металевими покриттями. // Вісник КНУ. Фізика. №8-9. - 2008. - С.48-52.
20. Alshits V.I., Indenbom V.L. Mechanisms of dislocations drag // Dislocat Solids. - 1986. - №7. - P. 47-111.
21. Costescu R.M., Wall I.M., Cahill D.G. Thermal conductance of epitaxial interfaces // Phys.Rev. - B67, N5. - 2003. - 054302.

Надійшла до редколегії 10.04.11

УДК 536.75; 538.9

Д. Гаврюшенко, д-р фіз.-мат. наук, проф., К. Тарадій, студ.

ВПЛИВ РАДІАЦІЙНОГО ОПРОМІНЮВАННЯ НА ВЛАСТИВОСТІ ФЛЮЇДІВ

Важливість розглядуваної проблеми полягає в тому, що навіть при впливі радіаційного опромінювання низької інтенсивності на досліджувану систему, система стає багатокомпонентною. У роботі, методами статистичної механіки було показано, що зсув термодинамічних властивостей присутній навіть у системах із слабкою взаємодією, що є наслідком ентропійного ефекту.

The importance of the regarded problem is concluded is the fact that even the radiation emission of low intensities generates new components in the regarded system. In this work, using methods of the statistical mechanics it was shown that the shift of thermodynamic properties is present even in the systems with weak interaction as the result of entropy effect.

General approach. The statistical sum for binary classical fluid system is [4]:

$$Z = \frac{1}{N_1! N_2! h^{3(N_1+N_2)}} \int \dots \int e^{-\frac{H(\Gamma)}{kT}} dp_1^A \dots dp_{N_1}^A dq_1^A \dots dq_{N_1}^A dp_1^B \dots dp_{N_2}^B dq_1^B \dots dq_{N_2}^B \quad (1)$$

It is possible to separate the configuration integral:

$$Z = \frac{(2m_1 kT)^{\frac{3N_1}{2}} (2m_2 kT)^{\frac{3N_2}{2}}}{h^{3(N_1+N_2)} N_1! N_2!} Q \quad (2)$$

For the regarded task the interaction energy is given as in the case :

$$U = \sum_{i \neq j}^{N_A} e^{-\frac{u_{ij}^{AA}(\vec{r}_{ij})}{kT}} \sum_{i \neq j}^{N_B} e^{-\frac{u_{ij}^{AA}(\vec{r}_{ij})}{kT}} \sum_{i,j}^N e^{-\frac{u_{ij}^{AA}(\vec{r}_{ij})}{kT}} \quad (3)$$

Where u_{ij}^{AA} is the interaction potential between particles of the first type, u_{ij}^{BB} is the interaction potential between particles of the second type and u_{ij}^{AB} is the interaction potential between particles of the first and second types. The system is regarded in the approximation that takes in count no more than two particle collisions, which means [Hill]:

$$\prod_{i \neq j}^N (1 + f_{ij}) = \sum_{i \neq j} (1 + f_{ij} + \dots) = \sum_{i \neq j} (1 + f_{ij}) \quad (4)$$

Performing the transformation of coordinates and considering the interaction potentials to be central we get:

$$Q = V^N \left(1 + \frac{N_A^2}{2V} \int \dots + \frac{N_B^2}{2V} \int \dots + \frac{2N_A N_B}{2V} \int \dots \right) \quad (5)$$

The shift of a phase transition point as the result of the radiation influence is connected with the shift of chemical potentials of the coexisting phases. Free energy of the system before the radiation influence is:

© Гаврюшенко Д., Тарадій К., 2011

$$F_0 = -kT \left[\ln \left[\left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{\frac{3N}{2}} \right] - N \ln N + N + N \ln V + \ln \frac{N^2}{2V} I_1 \right] \quad (6)$$

Here:

$$I_1 = \int_{\sigma}^{\frac{5}{2}\sigma_1} e^{\frac{4\epsilon_1}{kT} \left[\left(\frac{\sigma_1}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_1}{r} \right)^6 \right] - 1} r^2 dr \quad (7)$$

is the interaction described by Lennard-Jones model potential. For the regarded system after the influence of radiation, according to () we get:

$$Z = \frac{(2m_1 kT)^{\frac{3N_1}{2}} (2m_2 kT)^{\frac{3N_2}{2}}}{h^{3(N_1+N_2)} N_1! N_2!} V^N \times \left(1 + \frac{N_a^2}{2V} I_1 + \frac{N_b^2}{2V} I_2 + \frac{2N_a N_b}{2V} I_3 \right) \quad (8)$$

and:

$$F = -kT \left[\ln \left[\left(\frac{2m_1 kT}{h} \right)^{\frac{3N_1}{2}} \right] + \ln \left[\left(\frac{2m_2 kT}{h} \right)^{\frac{3N_2}{2}} \right] + N \ln V - N_1 \ln N_1 - N_2 \ln N_2 + N + \ln \left(\frac{N_a^2}{2V} I_1 + \frac{N_b^2}{2V} I_2 + \frac{2N_a N_b}{2V} I_3 \right) \right] \quad (9)$$

With the goal of the qualitative analysis let's regard the following simplified system:

- As the result of radiation xN particles become ionized
- All the electrons, which appeared after irradiation were removed from the system.

It is considered that the system is regarded after the lapse of the relaxation process, what allows the usage of the classical statistical mechanics methods for the description of the system in terms of the canonical ensemble. It is considered that after the lapse of the relaxation process the concentration of ionized particles remains constant. It is convenient to perform the transformation of variables and to regard the concentration of ionized particles.

$$N_2 = xN$$

$$N_1 = (1-x)N$$

in terms of x and N :

$$F = -kT \left\{ \frac{3N(1-x)}{2} \ln \left[\frac{2m_1 kT}{h} \right] + \frac{3Nx}{2} \ln \left[\frac{2m_2 kT}{h} \right] + N \ln V - N(1-x) \ln N(1-x) - Nx \ln Nx + N + \left(\frac{N^2(1-x)^2}{2V} I_1 + \frac{N^2 x^2}{2V} I_2 + \frac{2N^2 x(1-x)}{2V} I_3 \right) \right\} \quad (10)$$

It is possible to receive the corresponding chemical potentials by deriving (6) and (10):

$$\mu_0 = -kT \left\{ \frac{3}{2} \ln \left[\frac{2\pi mkT}{h^2} \right] - \ln N + \ln V + \frac{N}{V} I_1 \right\} \quad (11)$$

$$\mu = -kT \left\{ \frac{3(1-x)}{2} \ln \left[\frac{2m_1 kT}{h} \right] + \frac{3x}{2} \ln \left[\frac{2m_2 kT}{h} \right] + \ln V - (1-x) \ln N(1-x) - x \ln Nx + \left(\frac{N(1-x)^2}{V} I_1 + \frac{Nx^2}{V} I_2 + \frac{2Nx(1-x)}{V} I_3 \right) \right\} \quad (12)$$

Let's regard the model of interactions given by Lennard-Jones potentials with different parameters of

interaction. The chosen difference of the model potential parameters, correspond to the particle properties change, caused by the ionization. For Lennard-Jones potentials, integrals, which describe interaction, are:

$$I_i = \int_{\sigma}^{\frac{5}{2}\sigma_i} e^{\frac{4\epsilon_i}{kT} \left[\left(\frac{\sigma_i}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_i}{r} \right)^6 \right] - 1} r^2 dr = \sigma_i^3 \int_1^{\frac{5}{2}} e^{-\frac{4\epsilon_i}{T} [q^{-12} - q^{-6}] - 1} q^2 dq \quad (13)$$

The shift of chemical potential, and of the free energy, as the result of radiation influence, will be present even in the system without interaction, as the result of pure entropy effect.

The corresponding shift of chemical potential, in this case, is given as:

$$\Delta \mu_{ideal} = -kT \left[\frac{3(1-x)}{2} \ln \left[\frac{2m_1 kT}{h} \right] + \frac{3x}{2} \ln \left[\frac{2m_2 kT}{h} \right] - \frac{3}{2} \ln \left[\frac{2\pi mkT}{h^2} \right] - (1-x) \ln N(1-x) - x \ln Nx + \ln N \right] \quad (14)$$

The afforested theory was applied to the argon under the following conditions: $T = 293$ K, $V = 10^{-9}$ m.³, $N = 10^{23}$. The dependence of chemical potentials on the concentration of ionized particles in range $x \in (0,1)$ is shown in [Fig 1](#).

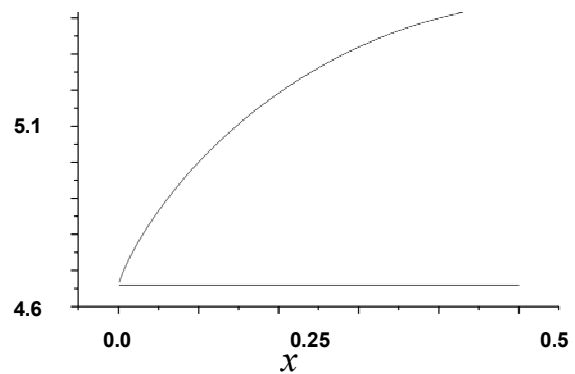


Fig 1. Dependence of chemical potential $\frac{\mu}{kT}$

after the irradiation on concentration of ionized particles x :
1 - chemical potential of the irradiated system;
2 - chemical potential of non-irradiated system;

Chemical potential shift for the ideal system in range $x \in (0,1)$ is shown in [Fig 2](#). When the concentration of ionized particles reaches 50% the shift of chemical potential is about 20% in comparison with non-irradiated system. The difference between irradiated and non-irradiated system chemical potentials in range $x \in (0,1)$ is shown in [Fig 3](#).

The dependence shown in [Fig 2](#) gives evidence on the fact, that when the concentration approaches 0 or 1 the corresponding chemical potential approaches the chemical potential of one component system.

Conclusions. It was shown, that as the result of the irradiation, even with low concentrations of ionized particles, there is a shift of free energy, chemical potential, and other macroscopic parameters. The chemical potential

shift causes the shift of phase transition point. It was shown that even in ideal system the afforested shift takes place, as the result of the entropy effect. The theory was applied

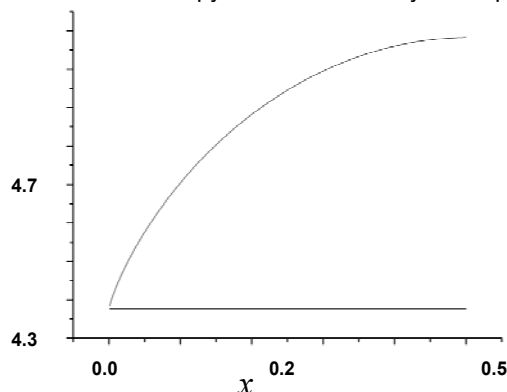


Fig 2. Dependence of ideal system chemical potential $\frac{\mu}{kT}$

after the irradiation on concentration of ionized particles χ :
1 - chemical potential of the ideal irradiated system;
2 - chemical potential of non-irradiated ideal system;

1. Булавін Л.А., Гаврюшенко Д.А., Куліш М.П., Сисоєв В.М., Селіщев П.О., Момот А.І. Вплив радіаційного опромінення на фізичні властивості рідин. – К., 2008. 2. Булавін Л.А., Гаврюшенко Д.А., Селіщев П.А., Сисоєв В.М. Изменение характеристик фазовых переходов под облучением. // Ядерна фізика та енергетика. – №2 (24). – 2008. – с.

to the argon under the normal conditions, which gave the definite values of the chemical potential shift.

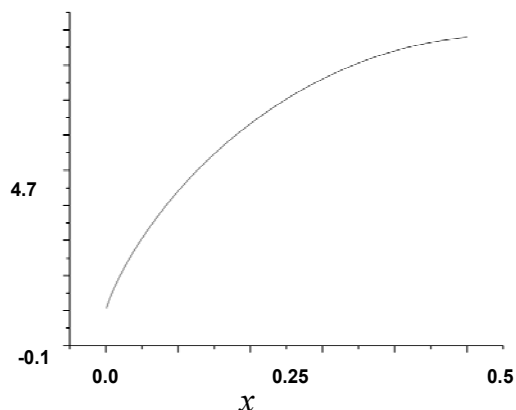


Fig 3. Dependence of the interaction-cause part of chemical potential on concentration of ionized particles χ .

54–60. 3. Булавін Л.Ф., Гаврюшенко Д.А., Сисоєв В.М. Молекулярна фізика. – К., 2006. 4. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М., Теоретическая физика, Том V. – М., 1976.

Надійшла до редколегії 28.04.11

УДК 535.375.5

М. Гамалія, д-р біол. наук, проф., С. Дирда, асп., П. Єрмак, асп., О. Слободянюк, д-р фіз.-мат. наук, проф., В. Ящук, д-р фіз.-мат. наук, проф.

ОСОБЛИВОСТІ ПОГЛИНАННЯ ТА ФЛЮОРЕСЦЕНЦІЇ ПРЕПАРАТУ “ГІПЕРФЛАВ”

Досліджено спектри поглинання, флюоресценції та збудження флюоресценції препарату “Гіперфлав”. Аналіз спектрів поглинання та флюоресценції Гіперфлаву дає можливість стверджувати, що спектральні прояви препарату “Гіперфлав” у видимому діапазоні довжин хвиль, задаються гіперіцином, незважаючи на те, що його вміст не перевищує 2%.

This article presents absorption, fluorescence excitation and fluorescence spectra of the “Hyperflav” medication (Kyiv). Analysis of absorption and fluorescence spectra of the Hyperflav showed that spectral manifestations of the “Hyperflav” medication in the visible wavelength range, set hypericin, despite the fact that its content does not exceed 2%.

Вступ. При лікуванні ракових захворювань, з метою виявлення на ранніх стадіях змінених морфологічно клітин, в медичній практиці застосовують метод фотодинамічної діагностики (ФДД) [1,2,5]. Для отримання якомога достовірнішого результату важливо вдало підібрати один з основних елементів у діагностиці - фотосенсибілізатор, який характеризується здатністю накопичуватися в морфологічно змінених клітинах. Таку властивість має складова екстракту трави Звіробю (*Hypericum perforatum*) - гіперіцин [8]. У звичайних умовах гіперіцин не розчиняється у воді, але при наявності буферних розчинів (таких як полівінілпіролідон (ПВП)) стає розчинним. Є розчинним в метанолі, етанолі і тому в літературі найчастіше зустрічаються описи досліджень гіперіцину саме в цих розчинниках.

Спектральні властивості Гіперфлаву ототожнюють з спектральними властивостями гіперіцину. Зокрема, говорячи про спектри поглинання та флюоресценції Гіперфлаву, орієнтуються на літературні дані, які характеризують спектри гіперіцину, говорячи при цьому про числові значення довжин хвиль які відповідають максимумам спектрів поглинання та флюоресценції. Для Гіперфлаву відомо лише спектр флюоресценції [9].

В даній роботі вивчалися спектри поглинання, збудження флюоресценції та флюоресценції Гіперфлаву і проведено їх співставлення з спектрами гіперіцину.

Матеріали та методика дослідження. Борщагівським хіміко-фармацевтичним заводом (м. Київ), було виготовлено препарат “Гіперфлав”, який використовується в якості фотосенсибілізатора у ФДД [1,2,5]. Він містить близько 2% гіперіцину [9].

Вимірювання поглинання здійснювалося в спектральному діапазоні 190-840 нм, з дискретністю 1 нм, на спектрофотометрі NanoDrop 2000, обладнаного імпульсною ксеноновою лампою та ПЗЗ-лінійкою, що містить 2048 елементів.

Спектри збудження та флюоресценції були отримані на флюориметрі Cary Eclipse в діапазоні 200-900 нм з дискретністю 1 нм, з дифракційною ґраткою 1200 штрихів/мм та ФЕП R298.

Розчини для вимірювання готували з розрахунку 1 мг Гіперфлаву в 1мл розчинника. Як розчинники використовували метанол і дистильовану воду (для розчинення у воді, до Гіперфлаву попередньо додавали ПВП).

Положення енергетичних рівнів Гіперфлаву визначалися за даними спектрів поглинання та флюоресценції.

Результати та обговорення. На рис. 1 наведено нормовані спектри поглинання та флюоресценції метанольного розчину Гіперфлаву. Відомо, що із спектрів поглинання та флюоресценції можна визначити положення електронних рівнів основного та збудженого станів. Положення першого збудженого синглетного електронного рівня визначається на перетині довгохвильового краю кривої спектру поглинання та короткохвильового

краю кривої нормованого спектру флюоресценції, за умови дзеркальної симетрії спектрів [4]. Для метанольного розчину Гіперфлаву воно становить 16800 см^{-1} . На рис. 1 можемо спостерігати дзеркальну симетрію спектра флюоресценції по відношенню до спектру поглинання, це свідчить, згідно правила Левшина, що не відбуваються суттєві зміни в структурі молекули при переході з ос-

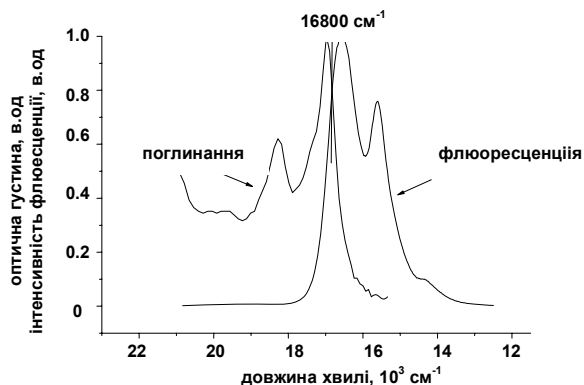


Рис. 1. Нормовані спектри поглинання та флюоресценції метанольного розчину Гіперфлаву

На підставі наведених вище результатів та даних отриманих із спектрів поглинання та флюоресценції, які більш детально будуть розглянуті далі в роботі, можна побудувати схему найнижчих рівнів енергії Гіперфлаву та переходу між ними в процесах поглинання та флюоресценції.

Спектри поглинання Гіперфлаву, наведені на Рис. 3. Спектр поглинання має дві широкі смуги в ближній ультрафіолетовій області та дві вузькі смуги у видимому діапазоні довжин хвиль. Поглинання у видимому діапазоні на порядок слабше ніж в ближньому ультрафіолеті. У видимій ділянці спектру поглинання метанольного розчину є виражені два піки на 547 і 589 нм. У водному розчині Гіперфлаву спостерігається два слабовиражені піки в спектрі поглинання видимого діапазону довжин хвиль на 556 і 598 нм.

Згідно літературних даних, максимуми в спектрах поглинання гіперіцину відповідають 547 і 589 нм в метанолі [3,6]. Якщо розглядати видимі ділянки спектра поглинання Гіперфлаву то вона за положеннями максимумів подібна до значень для гіперіцину.

Тому можна стверджувати, що поглинає у видимому діапазоні гіперіцин, який входить до складу Гіперфлаву.

Спектр флюоресценції розчину Гіперфлаву та розчину гіперіцину зображено на Рис. 4.

Спектр флюоресценції має чітко виражені дві смуги як для метанольного так і для водного розчину. Інтенсивність флюоресценції водного розчину в чотири рази менша інтенсивності флюоресценції метанольного розчину Гіперфлаву, при цьому смуги мають більш розлого форму. Максимуми в спектрах флюоресценції спостерігаються на 605 і 640 нм для метанольного розчину та 601 і 648 нм для водного розчину. Згідно літературних даних, для розчину гіперіцину в метанолі, відомі максимуми флюоресценції на 595 і 640 нм. Спектри флюоресценції за формою повторюють спектри для гіперіцину. Положення одного з максимумів співпадає з максимумом для гіперіцину, а другий знаходиться дуже близько, в межах 10 нм.

Спектр збудження флюоресценції розчину Гіперфлаву та розчину гіперіцину зображено на Рис. 5.

Найінтенсивніші піки в спектрі збудження флюоресценції спостерігаються на довжині хвилі 471 нм, 546 нм, 585 нм в метанольному розчині та 478 нм, 552 нм, 595 нм у водному розчині. В літературі зустрічається спектр збудження розчину гіперіцину в диметилсульфоксиді (ДМСО), з максимумами на 545 і 593 нм [7]. Спектр

новного стану в збуджений стан. Центр поглинання являється центром випромінювання, що підтверджується не лише дзеркальною симетрією спектрів поглинання та флюоресценції, а також подібністю за формою спектрів збудження флюоресценції та поглинання.

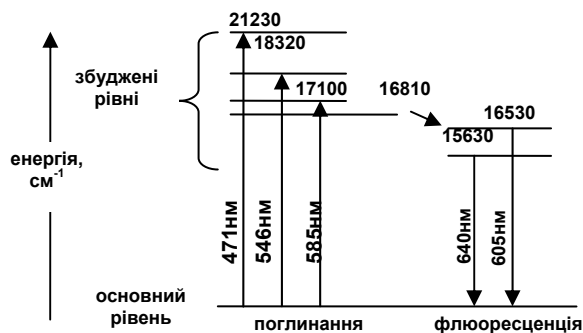


Рис. 2. Схема енергетичних рівнів, які беруть участь в процесах поглинання та флюоресценції метанольного розчину Гіперфлаву.

збудження Гіперфлаву у видимому діапазоні повторює спектр збудження гіперіцину по розташуванню піків досить точно, в межах 10 нм співпадають два піки.

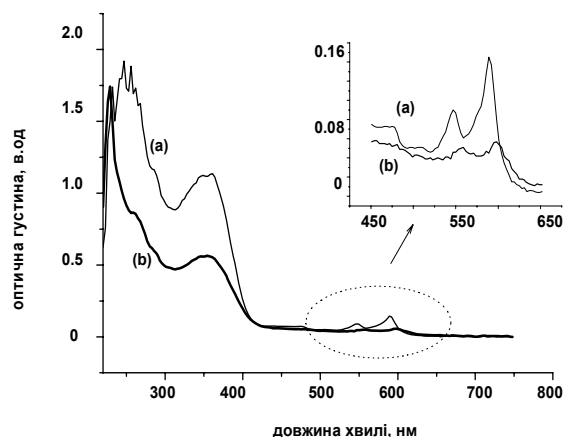


Рис. 3. Спектр поглинання метанольного (а) та водного (б) розчинів Гіперфлаву

Співставивши отримані спектри флюоресценції та збудження флюоресценції Гіперфлаву з спектрами гіперіцину, взятих з літератури, можна стверджувати про подібність їхньої форми, розташування максимумів та розподілу інтенсивності в смугах з у видимій області довжин хвиль. Оскільки в літературі не зустрічаються спектри по гіперіцину в ближньому ультрафіолеті то порівнювати можна лише видимий діапазон спектру.

На Рис. 3 спостерігається сильне поглинання в ближній ультрафіолетовій області розчином Гіперфлаву, виражене двома широкими смугами, але при цьому відсутні смуги у відповідному діапазоні довжин хвиль на Рис. 5. Спектр збудження флюоресценції повторює спектр поглинання за формою, розташуванням піків та розподілом інтенсивності в смугах лише у видимому діапазоні. Згідно цього висловлюємо припущення, що сильне поглинання в ближній ультрафіолетовій області зумовлене не гіперіцином, а іншими компонентами Гіперфлаву, які становлять 98% препарату.

Для зручності положення максимумів, найбільш вагомим при обговоренні, зведено в табл. 1, де представлено положення максимумів в різних одиницях вимірювання.

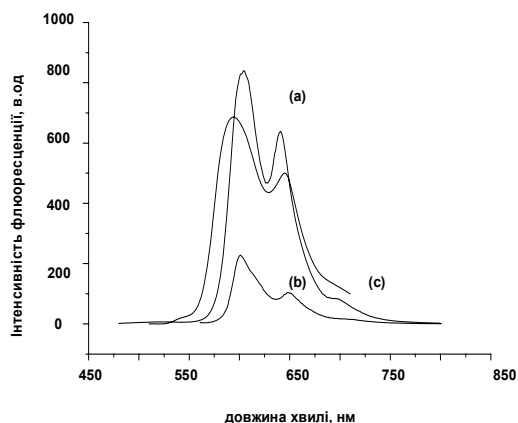


Рис. 4. Спектр флюоресценції розчину Гіперфлаву в метанолі (а), воді (б) та спектр флюоресценції розчину гіперіцину в ДМСО (с), згідно літературних даних [7].

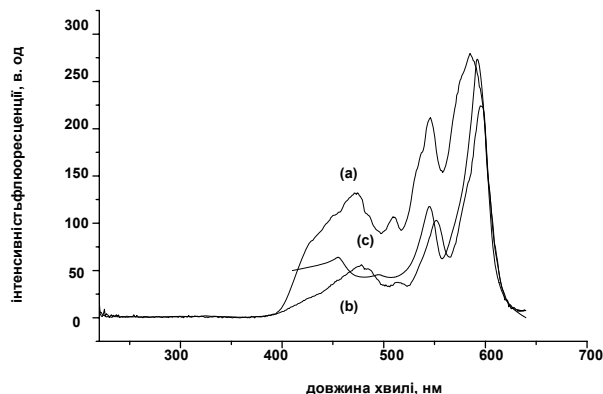


Рис. 5. Спектр збудження флюоресценції розчину Гіперфлаву в метанолі (а), у воді (б), спектр збудження розчину гіперіцину в ДМСО (с), згідно літературних даних [7].

Таблиця 1

Положення максимумів в спектрах для різних розчинів Гіперфлаву та гіперіцину

	Гіперфлав				Гіперіцин			
	CH ₃ OH		H ₂ O+ПВП		CH ₃ OH*		C ₂ H ₆ OS**	
	λ , нм	$\tilde{\nu}$, см ⁻¹	λ , нм	$\tilde{\nu}$, см ⁻¹	λ , нм	$\tilde{\nu}$, см ⁻¹	λ , нм	$\tilde{\nu}$, см ⁻¹
Поглинання	547	18280	556	17990	547	18280	-	-
	589	16980	598	16720	589	16980	-	-
Флюоресценція	605	16530	601	16640	595	16810	594	16840
	640	15630	648	15430	640	15630	640	15630
Збудження флюоресценції	471	21230	478	20920	-	-	455	21980
	546	18320	552	18120	-	-	545	18350
	585	17100	595	16810	-	-	593	16860

*- згідно літературних даних [7,8,9] ** - згідно літературних даних [7] CH₃OH-метанол, H₂O-вода, C₂H₆OS- ДМСО

Висновки. Співставивши отримані спектри поглинання та флюоресценції Гіперфлаву з літературними даними по гіперіцину, можна зробити наступні висновки:

- форма спектрів дуже подібна, у видимому діапазоні довжин хвиль
- розташування максимумів співпадають в межах 10 нм
- подібний розподіл інтенсивності в смугах видимого діапазону довжин хвиль

Таким чином, спектральні прояви препарату “Гіперфлав” у видимому діапазоні довжин хвиль, задаються гіперіцином, незважаючи на те, що його вмістне перевищує 2% [9]. Тому при використанні препарату “Гіперфлав” можна опиратися на спектральні характеристики гіперіцину.

1. Бурий О.М., Гомоляко І.В., Терешкевич І.С. та ін. Досвід діагностики ерозивно-виразкових захворювань шлунка // Український журнал малоінвазивної та ендоскопічної хірургії. – 2010. – № 14. – С. 12–18.

2. Иоффе А.Ю., Ткач С.М., Кузнецов Ю.Г. Современные стратегии предупреждения и раннего выявления колоректального рака у больных с воспалительными заболеваниями кишечника // Сучасна гастроентерологія. – 2005. – №2. – С. 96–100. 3. Музычкина Р.А. Природные антрахиноны. биологические свойства и физико-химические характеристики / Под ред. Г.А. Толстинова. — М., 1998. 4. Паркер С. Фотолюминесценция растворов. — М., 1972. 5. В.Ф.Саенко, С.Д. Мясоєдов, О.М. Бурий та ін. Хромоендоскопія та оптична біопсія в діагностиці стравоходу Баретта // Онкологія. – 2000. – №1–2. – С. 37–39. 6. Caprenter S, Fehr M., Kraus G., Petrich J. Chemiluminescent activation of the antiviral activity of hypericin: A molecular flashlight // Proc.Natl. Acad. Sci. USA. – 1994. –Vol. 91. – P. 12273–12277. 7. Christian S Head, Quang Luu, Joel Sercarz, Romaine Saxton Photodynamic therapy and tumor imaging of hypericin-treated squamous cell carcinoma // World Journal of Surgical Oncology. – 2006. –Vol. 4. – P. 87. 8. A. Kamuhabwa, P. Agostinis, B. Ahmed etc. Hypericin as a potential phototherapeutic agent in superficial transitional cell carcinoma of the bladder // Photochem Photobiol Sci. – 2004. –Vol. 3, №8. – P. 772–780. 9. Yermak P.V., Gamaleia N.F., Shalamay A.S. etc. Hyperflav - perspective photosensitizer for PDT: cell studies // Experimental Oncology. – 2010. – Vol. 32. – P. 233–236.

Надійшла до редколегії 06.07.11

УДК 539.2:539.12.04

М. Кобець, асп., П. Селищев, д-р, фіз.-мат. наук, проф.

ВПЛИВ ПРОЦЕСУ МІГРАЦІЇ РАДІАЦІЙНО-ІНДУКОВАНОГО ЗБУДЖЕННЯ В МОЛЕКУЛАХ НА ЙМОВІРНІСТЬ ЇХ РОЗВАЛУ

Теоретично досліджено ймовірність розвалу протяжних молекул, обумовлено процесом міграції енергії, при дії радіаційного опромінення. Визначені вирази для ймовірностей розвалу молекул різної структури. Досліджено зміна ймовірності розвалу молекул від умов опромінення.

Theoretically investigated probability of the collapse of the extended molecules, caused by the process of migration of energy under irradiation. Defined expressions for the probability collapse of molecules different structures. Investigate the changing probability of collapse of the molecules of conditions irradiation.

Вступ. Фізичні властивості матеріалу під опроміненням суттєво змінюються, що обумовлено зміною мікроструктури цього матеріалу. Одним з результатів впливу опромінення на матеріал, являється радіаційно-індуковане збудження електронної підсистеми молекул речовини [1–4].

В молекулі така передача відбувається багатократно, і енергія може зміститись від місця поглинання на порівняно великій відстані [5].

При наявності в молекулі атомів декількох сортів можна очікувати, що енергія зв'язку різних сортів атомів буде різною, при цьому одні будуть більш сильно зв'язані інші менше. В деяких випадках різниця енергії сильного зв'язку та слабого може бути значною. Можна очікувати, що блукаюче збудження, яке виникло на сильному зв'язку, дійшовши до слабого, розірве його, приводячи до пошкодження або розпаду молекули.

Таким чином, представляє інтерес дослідити час життя та ймовірність розвалу молекул, в яких утворюються блукаючі збудження, а також з'ясувати основні закономірності обумовлені даними процесами.

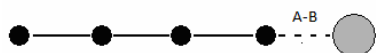
Ймовірність пошкодження (розвалу) молекули, обумовлена механізмом міграції енергії, в великій мірі залежить від її структури, кількості слабких зв'язків, а від конфігурації розміщення слабких зв'язків в молекулі. Також важливим фактором, який впливає на ймовірність розвалу молекули, являється енергія початкового збудження, яка визначає максимальну довжину шляху міграції збудження до моменту його повного затухання.

В даній роботі досліджено ймовірність розвалу протяжних молекул в залежності від структури молекул, енергії початкового збудження, числа і конфігурації слабких зв'язків. Визначені вирази для знаходження ймовірностей розвалу таких молекул.

Фізична модель, результати та їх обговорення. Розглянемо матеріал під дією радіаційного опромінення, молекули якого, складаються з двох сортів атомів: А та В. Будемо вважати, що реалізуються лише зв'язки між атомами А-А сортів, а також В-А сортів, до того ж енергія зв'язку А-А (E_{AA}) набагато більша ніж енергія В-А зв'язку (E_{AB}). Таким чином, кількість атомів А-сорту повинно бути не менше атомів В-сорту. Вважається, що енергія радіаційних частинок така, що при попаданні в сильний зв'язок виникає збудження з енергією меншою E_{AA} , яке в подальшому мігрує з затуханням по молекулі. Якщо ця енергія стає меншою E_{AB} , то розрив ніяких зв'язків неможливий, в випадку, якщо блукаюче збудження, підійшовши до слабого зв'язку, буде мати енергію більше E_{AB} , відбудеться розрив цього зв'язку. При передачі радіаційною частинкою слабому зв'язку енергії більшої E_{AB} , відбудеться її розрив.

Розглянемо можливість конфігурації розміщення атомів В-сорту, в лінійній молекулі, яка складається з m атомів, і визначимо ймовірність її розвалу:

а) Розглянемо лінійну молекулу на одному кінці якої знаходиться атом В-сорту:



При попаданні збудження на лівий кінець молекули, відбувається його повне затухання, при попаданні на правий – розвал. Ймовірність розвалу молекули такої конфігурації описується виразом:

$$P(E_0) = \begin{cases} \frac{2 + \frac{x_0}{h} \ln \left(\frac{E_0}{E_{mn}} \right)}{2k}, \text{ при } E_{\min} \leq E_0 < E_{\min} \cdot e^{\frac{h(k-1)}{x_0}} \\ \frac{k+1}{2k}, \text{ при } E_0 \geq E_{\min} \cdot e^{\frac{h(k-1)}{x_0}} \end{cases}$$

де, k ($k=m-1$) – загальна кількість зв'язків в молекулі, x_0 – відстань при якій енергія збудження зменшується в e разів, h – відстань між сусідніми атомами, E_0 – початкове значення енергії збудження ($E_0 < E_{AA}$), $E_{\min}$ – мінімальна енергія, при якій ще можливий розрив слабого зв'язку ($E_{\min} = E_{AB}$).

б) Ймовірність розвалу лінійної молекули, в якій атом В-сорту знаходиться по центру, описується виразом:

$$P(E_0) = \begin{cases} \frac{2 + \frac{x_0}{h} \ln \left(\frac{E_0}{E_{mn}} \right)}{k}, \text{ при } E_{\min} \leq E_0 < E_{\min} \cdot e^{\frac{h(k-2)}{2x_0}} \\ \frac{k+2}{2k}, \text{ при } E_0 \geq E_{\min} \cdot e^{\frac{h(k-2)}{2x_0}} \end{cases}$$

в) Ймовірність розвалу лінійної молекули, в якій атоми В-сорту на обох кінцях (закритий тип), описується виразом:

$$P(E_0) = \begin{cases} \frac{2 + \frac{x_0}{h} \ln \left(\frac{E_0}{E_{mn}} \right)}{k}, \text{ при } E_{\min} \leq E_0 < E_{\min} \cdot e^{\frac{h(k-2)}{2x_0}} \\ 1, \text{ при } E_0 \geq E_{\min} \cdot e^{\frac{h(k-2)}{2x_0}} \end{cases}$$

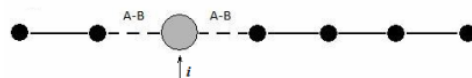
Для всіх розглянутих конфігурацій розміщення слабого зв'язку, ймовірність розвалу лінійно залежить від x_0 . При збільшенні значення x_0 ймовірність розвалу зростає, це обумовлене тим, що затухання збудження буде менш інтенсивним.

На ймовірність розвалу впливає кількість слабких зв'язків в молекулі. При розгляді конфігурацій, видно, що збільшення кількості слабких зв'язків призводить до збільшення ймовірності розвалу.

Виходячи з рівнянь, можна сказати, що розміщення слабких зв'язків впливає на максимальне значення ймовірності розвалу. Порівнюючи конфігурації б) та в) видно, що спочатку ймовірності розвалу ростуть однаково зі збільшенням початкового збудження, але в підсумку конфігурація в) швидше приймає постійне значення.

В загальному випадку, атом В-сорту може знаходитись на будь-якій позиції в лінійній молекулі. Вище приведені лише симетричні конфігурації. Зниження симетрії в протяжній молекулі призводить до зменшення ймовірності її розвалу.

Наприклад, розглянемо випадок б) з асиметричним розміщенням атомів сорту В.



i – положення атома заміщення в лінійній молекулі. В цьому випадку, ми маємо два плеча різної довжини:

$l_1 = i-2$ – кількість сильних зв'язків в лівому плечі,

$l_2 = k-i$ – кількість сильних зв'язків в правому плечі.

Тоді вираз для визначення ймовірності розвалу буде мати вид:

$$P(n, i) = \frac{1}{k} \left\{ 2 + q \left(2n + \sum_{j=0}^{n-1} [(l_1 - n) \delta_{n, l_1} + (l_2 - n) \delta_{n, l_2 + j}] \right) \right\}$$

де $n = \frac{x_0}{h} \ln \left(\frac{E_0}{E_{\min}} \right)$, величина q – ймовірність руху в сторону слабого зв'язку.

Таким чином, позиція атома В впливає на наявність та ширину області 2. При $l_1 = l_2$ область 2 відсутня.

При збільшенні $|l_1 - l_2|$ область 2 розширюється і веде до зникнення області 1. Збільшення симетрії в молекулі призводить до звуження області 2, її зникнення.

Для наочності графічно зобразимо дану залежність для різних значень параметрів (Рис. 1):

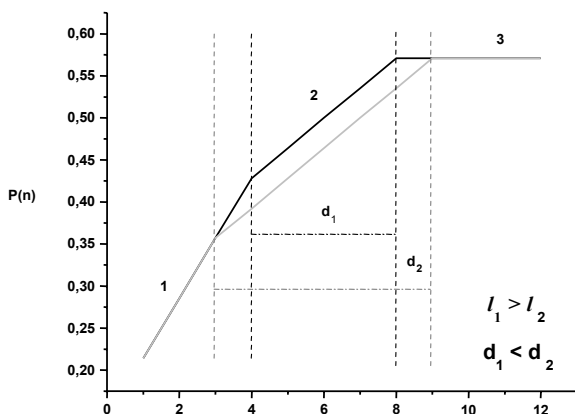


Рис. 1 Ймовірність розвалу асиметричної лінійної молекули при різних позиціях атома заміщення ($i_1 > i_2$).

Розглянемо можливі симетричні конфігурації періодичних, циклічних, лінійних молекул.

Ймовірність розвалу молекули, яка являється ланцюжком однакових молекул в) типу, описується виразом:

$$P(E_0, j, k) = \begin{cases} \frac{(j-1) \left\{ 2 + \frac{x_0}{h} \ln \left(\frac{E_0}{E_{\min}} \right) \right\}}{k}, \\ 1, \text{при } E_0 \geq E_{\min} \cdot e^{\left(\frac{h(k-2j+3)}{x_0(j-1)} \right)} \end{cases}$$

$$\text{при } E_{\min} \leq E_0 < E_{\min} \cdot e^{\left(\frac{h(k-2j+3)}{x_0(j-1)} \right)}$$

де j – кількість атомів В-сорту.

Ймовірність розвалу молекули, яка являється ланцюжком однакових молекул б) типу, описується виразом:

$$P(E_0, j, k) = \begin{cases} \frac{j \left\{ 2 + \frac{x_0}{h} \ln \left(\frac{E_0}{E_{\min}} \right) \right\}}{k}, \text{при } E_{\min} \leq E_0 < E_{\min} \cdot e^{\left(\frac{h(k-j)}{x_0(j+1)} \right)} \\ \frac{j(k+1)}{k(i+1)}, \text{при } E_0 \geq E_{\min} \cdot e^{\left(\frac{h(k-j)}{x_0(j+1)} \right)} \end{cases}$$

Ймовірність розвалу лінійної циклічної молекули (замкнута періодична молекула) ідентична випадку періодичної молекули, яка складається з ланцюжків в) типу, і описується виразом:

$$P(E_0, j, k) = \begin{cases} \frac{(j-1) \left\{ 2 + \frac{x_0}{h} \ln \left(\frac{E_0}{E_{\min}} \right) \right\}}{k}, \\ 1, \text{при } E_0 \geq E_{\min} \cdot e^{\left(\frac{h(k-2j+3)}{x_0(j-1)} \right)} \end{cases}$$

$$\text{при } E_{\min} \leq E_0 < E_{\min} \cdot e^{\left(\frac{h(k-2j+3)}{x_0(j-1)} \right)}$$

Виходячи з рівнянь для ймовірностей розвалу періодичних молекул, видно, що вони лінійно зростають від швидкості затухання початкового збудження. Як видно з рівнянь, ймовірність розвалу періодичної молекул з закритими кінцями така ж, як і ймовірність розвалу циклічної молекули.

В випадку неперіодичного розміщення атомів В-сорту в протяжній молекулі, задача визначення ймовірності розвалу останньої зводиться до визначення ймовірностей розвалу окремих доменів (областей протяжної молекули обмежених атомами В-сорту). Кожен домен буде являтися конфігурацією виду а), б) чи в) типу. Тоді, ймовірність розвалу такої молекули можна представити як $P = \sum_k p_k q_k$,

де p_k – ймовірність попадання збудження в k -й домен,

q_k – ймовірність розвалу k -го домену.

Розглянемо більш складні молекули, які мають просторову 3D – структуру. Приміром, ймовірність розвалу молекули тетраедричної форми, в одній з вершин якої знаходиться атом В-сорт, описується рівнянням виду:

$$P(q, n) = 1 - \frac{q^n}{2}$$

де n – кількість стрибків збудження, при якій розрив слабкого зв'язку ще можливий, q – ймовірність переходу сильний зв'язок – слабкий зв'язок,

$$n = \frac{x_0}{h} \ln \left(\frac{E_0}{E_{\min}} \right).$$

Перехід до просторової структури веде за собою значне ускладнення виразів для розрахунку ймовірностей розпаду молекул. При цьому залежність ймовірності розвалу від швидкості затухання стає степеневою. З'являється залежність ймовірності розвалу молекули від ймовірності одиночного переходу.

Визначення ймовірності розвалу більш складних просторових структур представляє собою складну задачу для аналітичного підходу. За часту, вирішення такої задачі представляється численно. Наприклад, для молекули з кубічною геометрією, в одній із вершин якої знаходиться атом В-сорт, залежність ймовірності розвалу від довжини пробігу має вид, зображений на рисунку (Рис. 2).

Видно, що ймовірність різко зростає, а потім повільно прямує до одиниці, ніколи не досягаючи її. Це обумовлено постійною наявністю в молекулі шляхів затухання збуджень.

Ймовірність розриву складних молекул, обумовлена ймовірностями розриву її структурних елементів, границями яких виступають атоми заміщення. Як було уже сказано, складно-структурну молекулу можна розбити на домени і шукати ймовірність розвалу молекули як лінійну комбінацію ймовірностей розвалу доменів. Для повної визначеності потрібно розглянути ймовірність розвалу сполучної частини.

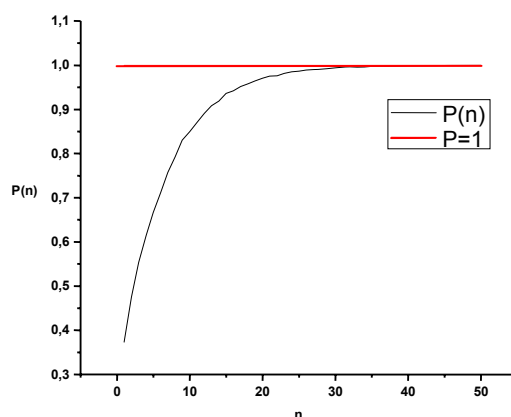
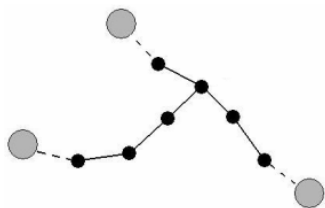


Рис. 2 Ймовірність розвалу молекули кубічної форми.

Ймовірність розвалу молекули, яка собою представляє точку розгалуження:



визначається виразом:

$$P(E_0) = \frac{3}{k} \left[1 + \frac{1}{2} \cdot \frac{x_0}{h} \ln \left(\frac{E_0}{E_{\min}} \right) \right]$$

Вираз ймовірності розвалу конфігурації перетину двох лінійних молекул (вузлова точка з чотирма плечима) закритого типу (на кінцях атоми В-сорту) має вид:

$$P(E_0) = \frac{4}{k} \left[1 + \frac{1}{2} \cdot \frac{x_0}{h} \ln \left(\frac{E_0}{E_{\min}} \right) \right]$$

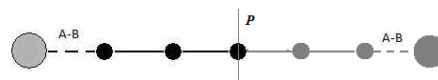
Як видно, ймовірності розпаду подібних утворень не залежать від довжин і кількості плечей вузла. В загальному випадку ці вирази можна узагальнити для вузла з s плечима:

$$P(E_0) = \frac{s}{k} \left[1 + \frac{1}{2} \cdot \frac{x_0}{h} \ln \left(\frac{E_0}{E_{\min}} \right) \right]$$

В загальному випадку розглядаючи блукання збудження по молекулі, ми можемо визначити три види граничних умов:

1. На кінці ланцюга атом А-сорту. При попаданні збудження на кінець молекули, відбувається повне затухання збудження.
2. На кінці ланцюга атом А-сорту. При досягненні збудження кінця ланцюга відбувається відбиття збудження.
3. На кінці ланцюга атом В-сорту. При попаданні збудження на слабкий зв'язок, відбувається розвал молекули.

Розглянемо конфігурацію молекули з граничними умовами 2-го типу.



P - площина відбиття.

Приведемо послідовно вивід виразу для знаходження ймовірності розвалу:

$$P(n) = \frac{1}{k} + \frac{n}{2k} + \left(\frac{k-1}{2k} - \frac{n}{2k} \right) \sum_{i=k} \delta_{n,i} + \frac{n-k+1}{2k} \sum_{i=k} \delta_{n,i} = \frac{1}{k} \left(1 + \frac{n}{2} \right)$$

Як видно, вираз ймовірності розвалу молекули з граничними умовами 2 і 1 ідентичні, різниця лише в значеннях максимальних ймовірностей. Для 2 це одиниця.

Виходячи з вище приведених виразів, можна говорити про зниження ймовірності розвалу молекули при наявності (збільшення кількості) відкритих кінців молекули, а так же при збільшенні асиметрії в протяжній молекулі.

Висновки. Виходячи з припущення, що радіаційне збудження може блукати по молекулі і визивати розрив слабких зв'язків, визначено вираз для ймовірності її розвалу, отримана залежність ймовірності розвалу збудженої молекули від її структури. Показано, що ймовірність розвалу молекул зменшується зі збільшенням її симетрії. Зі збільшенням енергії початкового збудження ймовірність розвалу зростає лінійно для одномірних молекул, і має степеневий характер для молекул 3D – конфігурації. Проаналізовано вплив поведінки збудження на границях молекул на ймовірність їх розвалу.

1. Агранович В.М., Галанин М.Д., Переносення енергії електронного возбуждения в конденсированных средах // М., 1978. 2. Дермингер Г., Юнг Х., Молекулярная радиобиология // М., 1973, 248 с. 3. Рид С., Возбужденные электронные состояния в химии и биологии // М., 1960. 4. Смит К., Хэнеуолт Ф., Молекулярная фотобиология // М., 1972. 5. Шафрановская Н.Н., Трифонов Э.Н., Лазуркин Ю.С., Франк-Каменецкий М.Д., Дальняя миграция энергии электронного возбуждения по молекуле ДНК // Письма в ЖЭТФ, Т.15, № 7. – С. 404–408.

Надійшла до редколегії 28.04.11

УДК 535.34

В. Лендел, канд. фіз.-мат. наук, ст. наук співроб., В. Одарич, канд. фіз.-мат. наук, наук співроб., Л. Поперенко, д-р фіз.-мат. наук, проф., І. Юргелевич, канд. фіз.-мат. наук, ст. наук співроб., М. Раков, студ.

ОПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ТОНКИХ ПЛІВОК ОКСИДУ ЦИНКУ

Визначено оптичні параметри тонких плівок оксиду цинку, виготовлених методом магнетронного розпорошення при варіюванні часу осадження та тиску газової суміші з кисню та аргону. Виявлено зростання показника заломлення при збільшенні товщини плівок ZnO. Встановлено, що найбільше значення показника заломлення для плівки ZnO, отриманої при найменшому тиску газової суміші, пов'язане з найбільшим розміром нанокристалітів.

Optical parameters of zinc oxide thin films deposited by magnetron sputtering at deposition time and total oxygen and argon gas pressure variation were determined. The increase of refractive index when elevating thickness of ZnO films was obtained. It was ascertained that the highest value of refractive index of ZnO film deposited at minimal gas pressure is due to maximal nanocrystallite size.

Вступ. Плівки оксиду цинку останнім часом знаходять широке практичне застосування в оптоелектроніці, сенсоріці завдяки таким унікальним фізичним властивостям, як велика ширина забороненої зони (3.37 eV), енергія екситонного зв'язку (60 meV), високі коефіцієнт пропускання та показник заломлення у видимій області спектра, здатність змінювати провідність у присутності різних газів, п'єзоелектричний ефект, люмінесценція в „червоній” області спектра. Ці властивості плівок ZnO використовуються при створенні прозорих електричних контактів, люмінесцентних приладів, ультрафіолетових лазерів, п'єзоелектричних транзисторів, тонкоплівкових газових сенсорів тощо [4]. Плівки оксиду цинку, леговані Al, використовуються при виготовленні сонячних елементів [5]. Отримання плівок ZnO з заданими функціональними характеристиками є важливою задачею. Од-

ним із широко поширених методів виготовлення плівок ZnO є метод реактивного магнетронного розпорошення. Але фізичні властивості плівок ZnO сильно залежать від технологічних особливостей їх осадження цим методом. У роботі [6] було встановлено, що показник заломлення плівок ZnO може суттєво залежати від величини парціального тиску кисню.

Метою даної роботи було дослідження еліпсометричним методом оптичних властивостей двох серій зразків тонких плівок ZnO, виготовлених методом реактивного магнетронного розпорошення при різних часі осадження та тисках газової суміші з кисню та аргону.

Методика експерименту. Дві серії зразків тонких плівок ZnO були отримані методом реактивного магнетронного розпорошення. В якості підкладки використовувалися пластини з неокисленого кремнію. Пластини

ни кремнію безпосередньо перед осадженням плівок ZnO були хімічно протравлені у фторидній кислоті. При виготовленні першої серії зразків тонких плівок ZnO вакуумну камеру попередньо відкачували до тиску $2 \cdot 10^{-5}$ мм.рт.ст. Загальний тиск реактивної суміші (1/3 об'єму кисню та 2/3 об'єму аргону) складав $8 \cdot 10^{-3}$ мм.рт.ст. Час осадження плівок ZnO складав 15, 30 та 45 хв. Після осадження всі зразки відпалювались при температурі $\sim 200^{\circ}\text{C}$ протягом 30 хв у газовій суміші при тиску $5 \cdot 10^{-4}$ мм.рт.ст. При виготовленні другої серії зразків тонких плівок ZnO тиск залишкових газів складав $5 \cdot 10^{-5}$ мм.рт.ст. Час осадження був однаковий (30 с), а тиск газової суміші варіювався і складав $5 \cdot 10^{-3}$, $6 \cdot 10^{-3}$, $8 \cdot 10^{-3}$ та $9 \cdot 10^{-3}$ мм.рт.ст. Нумерація зразків двох серій та режими їх осадження наведені в табл. 1.

Морфологія поверхні тонких плівок ZnO досліджувалась методом атомно-силової мікроскопії (АСМ).

Еліпсометричні параметри (зсув фаз Δ між р- та s-компонентами вектора поляризації і азимут Ψ відновленої лінійної поляризації) для тонких плівок ZnO визначались у широкому діапазоні кутів падіння світла φ на стандартному лазерному еліпсометрі ЛЭФ-3М-1 з довжиною хвилі гелій-неонового лазера $\lambda = 632.8$ нм. Для визначення параметрів тонких плівок ZnO (показника заломлення n та товщини d) використовувалась автоматизована програма, в основі якої лежить алгоритм розв'язання основного рівняння еліпсометрії [2]. Похибка визначення величини n не перевищувала $\Delta n = \pm 0.005$.

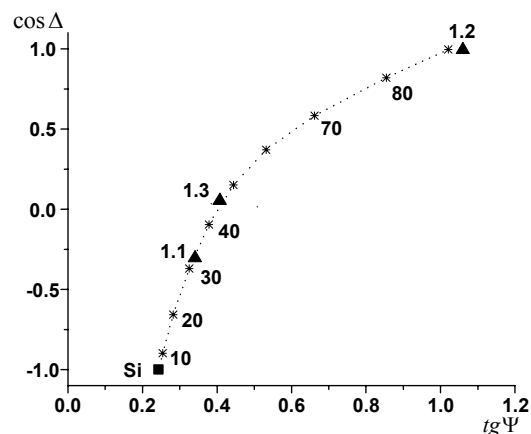
Таблиця 1

Нумерація двох серій зразків тонких плівок ZnO та режими їх осадження

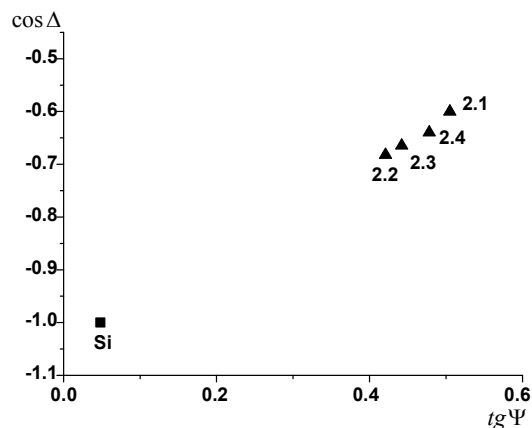
Зразок, №	1.1	1.2	1.3	2.1	2.2	2.3	2.4
Час осадження	15 хв	30 хв	45 хв	30 с	30 с	30 с	30 с
Тиск робочої газової суміші, мм.рт.ст.	$8 \cdot 10^{-3}$	$8 \cdot 10^{-3}$	$8 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3}$	$6 \cdot 10^{-3}$	$8 \cdot 10^{-3}$	$9 \cdot 10^{-3}$

Експериментальні результати та їх обговорення. На рис.1 наведено діаграму $tg\Psi - \cos\Delta$ для експериментально отриманих еліпсометричних параметрів двох серій зразків тонких плівок ZnO для кутів падіння світла $\varphi = 68^{\circ}$ та $\varphi = 72^{\circ}$. Для кремнієвої підкладки $\cos\Delta$ та $tg\Psi$ розраховувались на основі відомих оптичних констант монокристалічного Si: показника заломлення $n = 3.88$ та показника поглинання $k = 0.02$ на довжині хвилі світла $\lambda = 632.8$ нм [3]. Видно (рис.1), що як для першої, так і для другої серії

зразків тонких плівок ZnO експериментально отримані еліпсометричні параметри можна апроксимувати однією кривою. Тоді для розрахунку показника заломлення n та товщини d плівок при кількох кутах падіння світла можна застосувати модель однорідного непоглинального шару (ZnO) на поглинальній підкладці (Si). Детально методика таких розрахунків у рамках моделі однорідного непоглинального шару на підкладці викладена у роботах [1; 2].



(а)



(б)

Рис.1. Значення еліпсометричних параметрів $tg\Psi - \cos\Delta$ (трикутники), отримані експериментально для першої (а) серії зразків ($\varphi = 68^{\circ}$, теоретична крива побудована для $n = 1.96$) і для другої (б) серії зразків ($\varphi = 72^{\circ}$). Числа поблизу кривої означають товщину плівки у нанометрах.

Наведемо як приклад розраховані залежності показника заломлення n (рис.2, а) та найменше можливе значення товщини d (рис.2, б) тонкої плівки ZnO (зразок №2.1) від кута падіння світла φ . Незалежність початкової товщини d , значення якої отримано шляхом розрахунку за допомогою програми [2], від кута падіння означає, що це значення може слугувати вихідною товщиною осадженої плівки ZnO в моделі однорідного непоглинального шару. Як своєрідний критерій незалежності в межах статистичного розкиду показника заломлення n від кута падіння означає, що використана для розрахунку модель системи (прозорий шар на поглинальній підкладці) збігається з моделлю досліджуваної системи. Тому цю тонку плівку ZnO з достатньою

точністю можна вважати прозорою на довжині хвилі $\lambda = 632.8$ нм. Подібні результати були отримані для всіх інших зразків тонких плівок ZnO.

Розраховані в моделі однорідного непоглинального шару на поглинальній кремнієвій підкладці показник заломлення n та товщина d двох серій зразків тонких плівок ZnO наведені в табл. 2.

Отже, найбільше значення показника заломлення тонкої плівки ZnO, виготовленої при найменшому тиску газової суміші з кисню та аргону, згідно з даними АСМ пов'язане з більшими розмірами зерен нанокристалів у цій плівці.

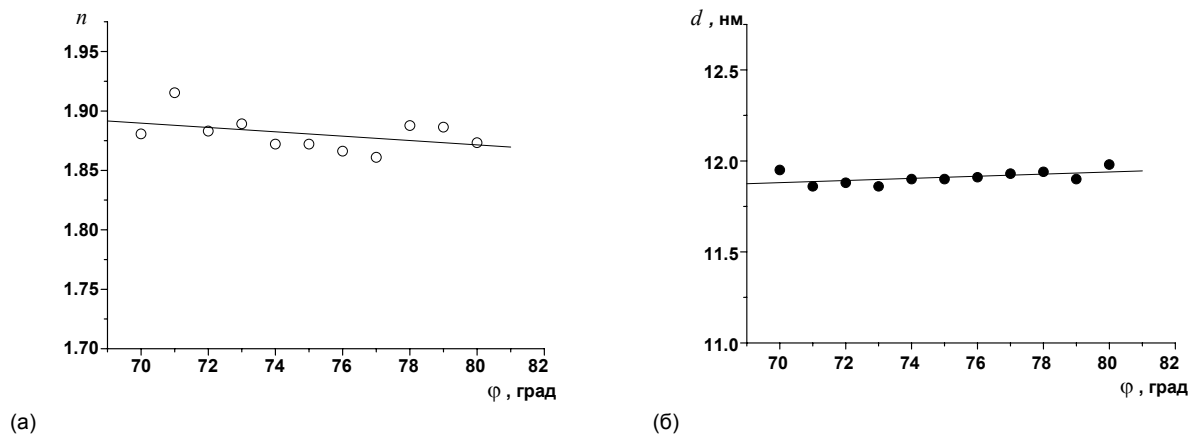


Рис.2. Значення показника заломлення n (а) та найменше можливе значення товщини d (б) тонкої плівки ZnO (2.1), отримані із еліпсометричних вимірювань при різних кутах падіння світла φ ($\lambda = 632.8$ нм).

Таблиця 2

Показник заломлення n та товщина d тонких плівок ZnO для $\lambda = 632.8$ нм

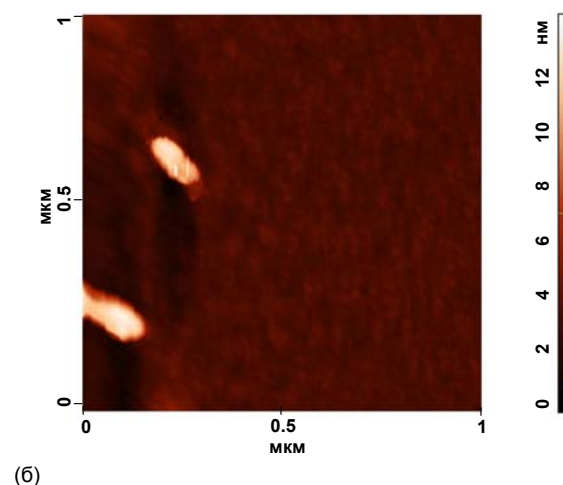
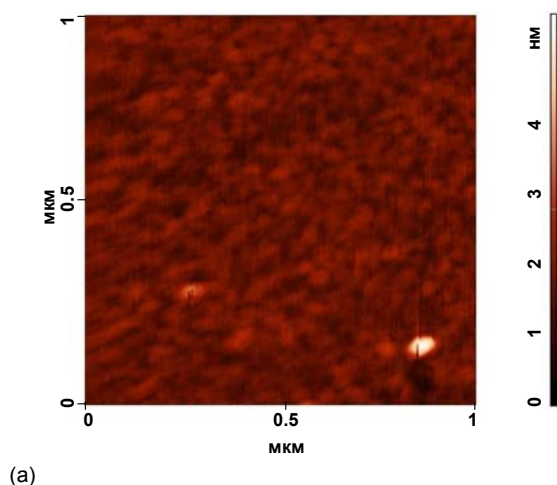
Зразок, №	n	d , нм
1.1	1,93	33
1.2	1,95	90
1.3	1,99	135
2.1	1,88	12
2.2	1,68	11
2.3	1,70	11
2.4	1,69	12

При збільшенні товщини тонких плівок ZnO спостерігається зростання показника заломлення, а для зразка №2.1, виготовленого при найменшому тиску газової суміші з кисню та аргону, характерним є найбільше значення показника заломлення порівняно з іншими трьома зразками другої серії.

На рис. 3 наведені двовимірні АСМ зображення поверхонь зразків № 2.1–2.4 тонких плівок ZnO. Площа сканування складала 1×1 мкм². Видно, що поверхня всіх плівок є гладенькою і характеризується малою шорсткістю, середня величина якої не перевищує 1 нм. Розмір поверхневих нанокристалічних зерен для зразка №2.1 складає ~40–50 нм.

Для інших трьох зразків №2.2–2.4 розмір нанокристалів менший приблизно у 2–2,5 рази. На АСМ зображеннях також спостерігаються поодинокі зерна значно більшого розміру ~100–150 нм.

Висновки. Модель однорідного прозорого шару на поглинальній підкладці з кремнію задовільно описує еліпсометричні параметри, отримані експериментально методом багатокутної еліпсометрії на довжині хвилі $\lambda = 632.8$ нм для тонких плівок ZnO, виготовлених методом реактивного магнетронного розпорошення. В рамках цієї моделі розраховано показник заломлення n та товщину d тонких плівок ZnO. Виявлено зростання показника заломлення для тонких плівок ZnO з більшими товщинами. Визначено, що зразку, виготовленому при найменшому тиску суміші, притаманне найбільше значення показника заломлення, що у відповідності до даних АСМ пов'язано з більшими розмірами нанокристалічних зерен у цій плівці.



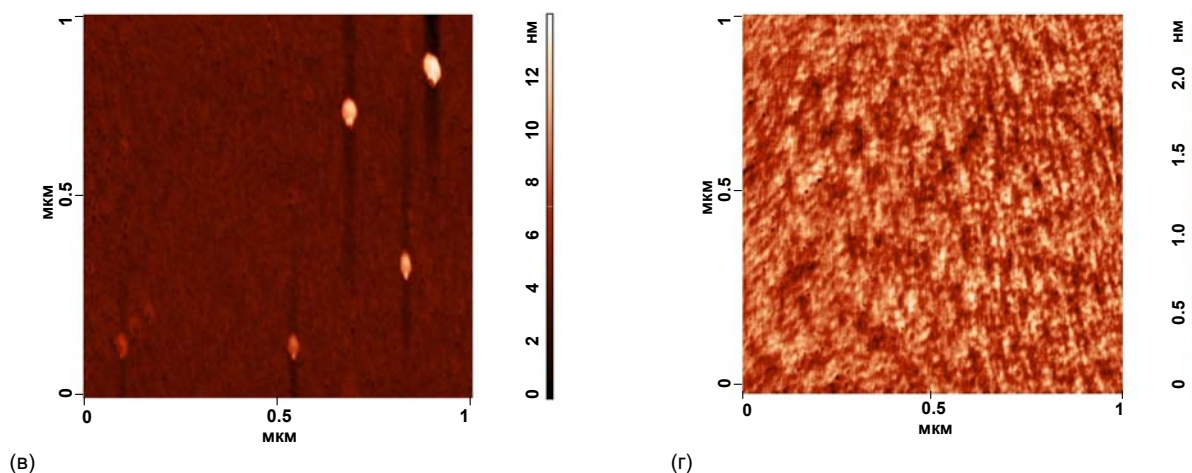


Рис. 3. Двовимірні АСМ зображення поверхонь зразків тонких плівок ZnO №2.1 (а), 2.2 (б), 2.3 (в), 2.4 (г).

1. Одарич В.А. Эллипсометрические исследования поверхностного слоя полированного оптического стекла // Оптический журнал. – 2008. – Т. 75, №2. – С. 79–86. 2. Поперенко Л.В., Сташук В.С., Шайкевич І.А., Одарич В.А. Діагностика поверхні поляризованим світлом: Монографія. – К., 2007. 3. Aspnes D.E., Studna A.A. Dielectric function and optical parameters of Si, Ge, GaP, GaAs, GaSb, InP, InAs and InSb from 1.5 to 6.0 eV // Phys. Rev. B. – 1983. – Vol.27, №2. – P. 985–1009. 4. Ellmer K., Klein A., Rech B. Transparent conductive zinc oxide: Basics and Applications in Thin

Film Solar Cells. – Berlin, 2008. 5. Spectroscopic ellipsometry study of transparent conductive ZnO layers for CIGS solar cell applications / Nemeth A., Major Cs., Fried M. et al. // Thin Solid Films. – 2008. – Vol. 516. – P.7016–7020. 6. Effect of oxygen partial pressure on the structural and optical properties of ZnO film deposited by reactive sputtering / Zhang J.P., He G., Zhu L.Q. et al. // Applied Surface Science. – 2007. – Vol. 253. – P. 9414–9421.

Надійшла до редколегії 25.06.11

УДК:539.2

Е. Павлов, канд.фіз.-мат. наук, ассист., В. Макара, д-р фіз.-мат. наук, проф.

ВПЛИВ ПАРНОЇ МІЖАТОМНОЇ ВЗАЄМОДІЇ НА ВПОРЯДКУВАННЯ В СПЛАВАХ ІЗ ОЦК ГРАТКОЮ

Розглянуто зв'язок величини міжатомної взаємодії з структурними властивостями сплавів. В рамках методу когерентного потенціалу отримано залежності параметрів міжатомних кореляцій і дальнього порядку для сплавів з ОЦК ґраткою різної концентрації. Отримано аналітичні рівняння, що пов'язують потенціал парної міжатомної взаємодії з умовами виникнення впорядкованих структур.

The limitation on the magnitude of interatomic interaction is examined in a view of alloy structural properties. The dependences of the parameters of interatomic correlations on long-range ordering were obtained, in the context of the coherent potential method, for fcc structure alloys of different concentration. The obtained analytical equations connect the potential of the pair interatomic interaction and conditions of the ordered structure formation.

Вступ. Фізичні властивості сплавів у значній мірі залежать від характеру розташування атомів по вузлах кристалічної ґратки сплаву. Розподіл атомів різних сортів (або вакансій) у кристалі задають параметрами ближнього і дальнього порядку. Водночас атомне впорядкування як структурний фазовий перехід порядок-безлад є результатом перерозподілу атомів по вузлах кристалічної ґратки твердого розчину. Тому розвиток теоретичних методів опису процесів атомного впорядкування в сплавах надає можливість систематичного аналізу властивостей сплавів, у тому числі, при умовах тривалого впливу механічних навантажень, опромінення і високих температур.

Ближній порядок характеризує тільки радіальний розподіл атомів, тобто флуктуації концентрації атомів у різних координаційних сферах. Дальній порядок містить інформацію про кутовий розподіл і дозволяє визначити сорт атома, який перебуває в будь-якому вузлі кристалічної ґратки [1,4,8]. Задача одночасного врахування дальнього і ближнього порядку в системах, що впорядковуються, є дотепер невирішеною в статистичній теорії атомного впорядкування. Врахування ближнього порядку особливо важливо у тих випадках, коли дальній порядок відсутній, але у взаємному розташуванні атомів є кореляції. Наявність кореляцій є наслідком різниці в енергіях взаємодії атомів однакового і різного сорту. Кореляції

можуть спостерігатися не тільки між найближчими сусідами, тобто в першій координаційній сфері, але і в у віддалених координаційних сферах. Вони можуть бути парними (двохчастинковими) і багаточастинковими.

Методи опису структури сплаву можливо умовно розділити на дві групи. Для структурних фазових перетворень порядок-безлад в системах із заміщенням досить ефективний метод функціонала параметрів порядку, або термодинамічної моделі атомного впорядкування [1]. Фізичною основою такого підходу є наближення середнього поля, і можливість врахування симетрії кристала з будь-яким ступенем дальнього порядку. Основний недолік методу функціонала параметрів порядку пов'язаний з тим, що він враховує тільки дальній порядок і обумовлені їм кореляції. Однак у впорядкованих фазах крім кореляцій, пов'язаних з дальнім порядком, є близькодійні кореляції, які не зникають в критичній точці переходу порядок-безлад, а зберігаються в неупорядкованій фазі, поступово зменшуючись із збільшенням температури.

Другий тип методів, це наприклад, кластерні методи, і зокрема метод варіації кластерів [1,5,6]. Він дозволяє точно врахувати взаємодію всередині кластера, тобто ближній порядок і багаточасткові кореляції, однак при цьому зневажають взаємодією кластера з оточенням. Інші методи відносяться до наближення середнього по-

ля. До нього відноситься метод, відомий в літературі як наближення Кривоглаза-Клеппа-Моса. Також поширеним є метод статичних концентраційних хвиль [8]. У даній роботі використовується метод когерентного потенціалу, який є кращим одновузельним наближенням для опису фізичних властивостей сплавів.

Вільна енергія і параметри порядку двохкомпонентного з'єднання. Будь-яка випадкова величина $X_{i_1 i_2 \dots i_l n_i}$, що залежить від індексів вузлів $(i_l n_i)$, може бути записана у вигляді [6]:

$$X_{i_1 i_2 \dots i_l n_i} = \sum c_{i_1 n_i}^{\lambda_1} c_{i_2 n_i}^{\lambda_2} \dots c_{i_l n_i}^{\lambda_l} \cdot X_{i_1 i_2 \dots i_l n_i}^{\lambda_1 \lambda_2 \dots \lambda_l}, \quad (1)$$

де $X_{i_1 i_2 \dots i_l n_i}^{\lambda_1 \lambda_2 \dots \lambda_l}$ - спектр значень випадкової величини. Враховуючи, що для бінарного сплаву справедливі наступні співвідношення, що зв'язують імовірності знаходження атому сорту $\lambda = A, B$ у i -тому вузлі:

$$P_{i_1 i_2 \dots i_l n_i}^{\lambda_1 \lambda_2 \dots \lambda_l} = \left((c_{i_1 n_i}^{\lambda_1} - c_{in}^{\lambda_1}) (c_{i_2 n_i}^{\lambda_2} - c_{in}^{\lambda_2}) \dots (c_{i_l n_i}^{\lambda_l} - c_{in}^{\lambda_l}) \right) \quad (2)$$

та числа заповнення:

$$c_{in}^{\lambda} = c_i^{\lambda} + (c_{in}^B - c_i^B) (\delta_{\lambda B} - \delta_{\lambda A}) \quad (3)$$

середнє значення числа заповнення i -го вузла атомом сорту λ буде імовірністю:

$$\bar{c}_i^{\lambda} = P_i^{\lambda} \quad (4)$$

Вважаючи, що параметр парних кореляцій є величина:

$$\varepsilon_i^{\lambda \lambda'}(r_i) = \varepsilon_i^{\lambda \lambda'} = (c_i^{\lambda} - c^{\lambda}) (c_i^{\lambda'} - c^{\lambda'}) \quad (5)$$

використовуючи співвідношення:

$$\sum_{\lambda} c_{in}^{\lambda} = 1 \quad (7)$$

можливо отримати співвідношення між для імовірністю заповнення вузла i -го сорту і параметром парних кореляцій:

$$P_{i_0}^{\lambda \lambda'} = c^{\lambda} c^{\lambda'} + \varepsilon_i^{\lambda \lambda'} \quad (8)$$

Якщо нехтувати процесами розсіювання на трьох і більше центрах, то для парних (двохчастинкових) кореляцій, виконується рівність:

$$\varepsilon_{nm}^{ij} = \varepsilon_{mn}^{ji} \quad (6)$$

Середнє значення числа заповнення вузлів $c_{in}^{\lambda} \equiv \langle c_{in}^{\lambda} \rangle$

підгратки i -того типу атомами A $c_i^A = x_i$ будуть дорівнювати імовірностям заповнення вузлів, і можуть бути виражені через концентрації компонент x_i, y_i . Для атомів B відповідно $c_i^B = y_i$. Якщо в сплаві існує дальній порядок U свою чергу, імовірність того, що вузол (i_n) займає атомом A або B може бути представлена для атомів сорту A і B :

$$P_{in}^A = x_i = x - \frac{v_2}{v} \eta \quad P_{in}^B = y_i = 1 - x_i \quad (9)$$

при цьому: $v_1 + v_2 = v$ - загальне число підграток першого й другого типів; η - параметр дальнього порядку; $x, y = 1 - x$ - концентрація компонент сплаву A і B .

Конфігураційна ентропія в загальному випадку може бути записана як:

$$S = -k_B \cdot \sum_i \sum_{\lambda} P_i^{\lambda} \cdot \ln P_i^{\lambda} - \frac{k_B}{2} \sum_{ij} \sum_{\lambda \lambda'} P_{ij}^{\lambda \lambda'} \ln \frac{P_{ij}^{\lambda \lambda'}}{P_i^{\lambda} P_j^{\lambda'}} \quad (10)$$

P_i^{λ} -одночасткова імовірність знаходження атома сорту λ у i -му вузлі, $P_{ij}^{\lambda \lambda'}$ - парна імовірність знаходження атома сорту λ в i -му вузлі, а атому сорту λ' у вузлі j .

Ентропія системи, враховуючи тільки парні кореляції, може бути виражена як [6,10]:

$$S = -k_B \cdot \sum_{i=1}^2 (y_i \cdot \ln[y_i] + x_i \cdot \ln[x_i]) - \left[\begin{aligned} & (x_i x_j + \varepsilon_{ij}) \cdot \ln \left[\frac{(x_i x_j + \varepsilon_{ij})}{x_i x_j} + \right. \\ & + (x_i y_j + \varepsilon_{ij}) \cdot \ln \left[\frac{(x_i y_j + \varepsilon_{ij})}{x_i y_j} + \right. \\ & + (y_i x_j - \varepsilon_{ij}) \cdot \ln \left[\frac{(y_i x_j - \varepsilon_{ij})}{y_i x_j} + \right. \\ & \left. \left. + (y_i y_j + \varepsilon_{ij}) \cdot \ln \left[\frac{(y_i y_j + \varepsilon_{ij})}{y_i y_j} \right] \right] \right] \quad (11) \end{aligned}$$

Використовуючи вираз для когерентного потенціалу [5]:

$$\langle V_{i_0} \rangle = x_i V_{i_0}^A + y_i V_{i_0}^B \quad (12)$$

повну енергію електростатичної взаємодії для бінарної сполуки можна записати через імовірності заміщення вузлів як [5,6,7]:

$$E = \frac{1}{2} \cdot \sum_{i=1}^2 \sum_{j=1}^2 \left(x_i x_j V_{ij}^{AA} + x_i y_j V_{ij}^{AB} + y_i x_j V_{ij}^{BA} + y_i y_j V_{ij}^{BB} + \right. \\ \left. + \varepsilon_{ij} \cdot (V_{ij}^{AA} - V_{ij}^{AB} - V_{ij}^{BA} + V_{ij}^{BB}) \right) \quad (13)$$

Вільна енергія згідно визначення:

$$F = E - T \cdot S \quad (14)$$

Для знаходження рівноважних значень параметрів міжатомних кореляцій ε_{ij} і дальнього порядку η необхідно застосувати умови термодинамічної рівноваги або мінімуму вільної енергії. Одержимо систему рівнянь (15):

$$\begin{cases} \frac{\partial F}{\partial \varepsilon_{ij}} = \frac{\partial E}{\partial \varepsilon_{ij}} - T \cdot \frac{\partial S}{\partial \varepsilon_{ij}} = 0 \\ \frac{\partial F}{\partial \eta} = \frac{\partial E}{\partial \eta} - T \cdot \frac{\partial S}{\partial \eta} = 0 \end{cases} \quad (15)$$

що пов'язує умови існування впорядкованих структур з потенціалами міжатомної взаємодії $V_{ij}^{AA}, V_{ij}^{AB}, V_{ij}^{BB}$ що і концентрацією компонент сплаву.

Рівноважні значення параметрів порядку для ОЦК ґратки. Розглянемо ОЦК ґратку (Рис.1).

Тут маємо по одні підгратці типу $v_1 = 1$ і типу $v_2 = 1$, загальне число підграток v дорівнює 2. Імовірності заміщення x_i в цьому випадку будуть рівні:

$$x_1 = x - \frac{1}{2} \eta \quad x_2 = x + \frac{1}{2} \eta \quad (16)$$

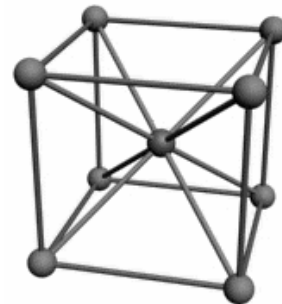


Рис 1. Підгратки ОЦК ґратки та парний зв'язок у розташуванні атомів.

Підставивши ці значення у перше рівняння системи (15) і використовуючи заміни які значно спрощують остаточний вигляд:

$$\begin{cases} X = b + \eta \\ Y = b - \eta \\ C_{ij} = e^{\frac{2 \cdot W_{ij}}{k_B T}} - 1 \end{cases} \quad (17)$$

де $b = 1 - 2x$, а W_{ij} - енергія впорядкування, після диференціювання отримаємо розв'язки:

$$\begin{aligned} \varepsilon_{22} &= -\frac{1}{4C_{22}} \left(2 + (1 + Y^2)C_{22} - 2\sqrt{(1 + C_{22})(1 + Y^2) \cdot C_{22}} \right) \\ \varepsilon_{11} &= -\frac{1}{4C_{11}} \left(2 + (1 + X^2)C_{11} - 2\sqrt{(1 + C_{11})(1 + X^2) \cdot C_{11}} \right) \end{aligned} \quad (18)$$

для параметрів міжатомних кореляцій ε_{11} , ε_{22} . Розв'язками першого рівняння системи (6) для параметру міжатомних кореляцій ε_{12} буде вираз:

$$\varepsilon_{12} = \frac{-2 - (1 + XY) \cdot C_{12} + \sqrt{4 + C_2 (4 + 4XY + (X + Y)^2 \cdot C_{12})}}{4C_{12}} \quad (19)$$

Підставляючи ці вирази у друге рівняння системи (15) отримаємо рівняння для рівноважних значень параметру дальнього порядку:

$$F(X, Y, C_{11}, C_{12}, C_{22}) - F(-X, -Y, C_{11}, C_{12}, C_{22}) \cdot \exp(\Delta V^{bcc}) = 0 \quad (20)$$

Функція $F(b, \eta, C_{11}, C_{12}, C_{22})$ має достатньо простий вигляд, і чисельний розв'язок такого рівняння не потребує великої кількості обчислень.

$$\begin{aligned} F(X, Y, C_{11}, C_{12}, C_{22}) &= (X - 1)^2 (Y + 1)^2 \times \\ &\times (-1 + X \cdot C_{11} + \sqrt{(1 + C_{11})(1 + X^2 \cdot C_{11})}) \times \\ &\times (1 + Y \cdot C_{22} - \sqrt{(1 + C_{22})(1 + Y^2 \cdot C_{22})}) \times \\ &\times \left((4 - 2\sqrt{4 + C_{12} \cdot (4 + 4XY + (X + Y)^2 \cdot C_{12})} + C_{12} \times \right. \\ &\times \left. \left(2 \cdot (3 + X(X - 1) \cdot Y) + (2 + X(2 + X) + (Y - 2) \cdot Y) \cdot C_{12} + \right. \right. \\ &\times \left. \left. (Y - X - 2) \sqrt{4 + C_{12} \cdot (4 + 4XY + (X + Y)^2 \cdot C_{12})} \right) \right) \end{aligned} \quad (21)$$

Доданок в дужках є комбінацією парних потенціалів чистих компонент сплаву, на відміну від енергії впорядкування, що входить до рівняння для парних кореляцій.

$$\Delta V^{bcc} = \frac{2[(V_{11}^{AA} - V_{11}^{BB}) - (V_{22}^{AA} - V_{22}^{BB})]}{k_B T} \quad (22)$$

Графік для рівноважних значень η при заданих C_{11}, C_{12}, C_{22} наведено на Рис.2. η

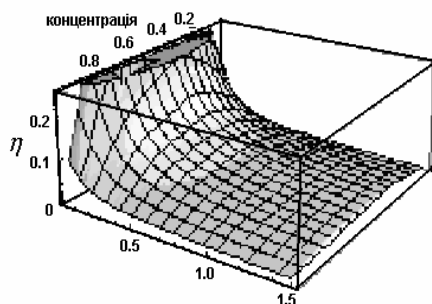


Рис.2. Залежність параметру дальнього порядку ОЦК сплаву з врахуванням парних кореляцій.

Однією з основних проблем в теорії впорядкування є задача визначення парних потенціалів компонент сплаву, що входять до виразу (14) для вільної енергії. Для отримання величини парної взаємодії на заданій координатній сфері можуть бути застосовані різні методи.

Емпіричні потенціали типу Леннарда-Джонса, різновиди методу впресованого атому (з метою врахування напрямку зв'язку), модель оболонок (поширена для ковалентних сполук), а також (інші) ab initio методи. Далі використовують чисельні методи, як наприклад, метод Монте-Карло, або молекулярної динаміки для визначення умов утворення стійких структур, і відповідно, параметрів порядку. Основним недоліком такого методу є необхідність мати великі обчислювальні потужності, а також неоднозначність шляху релаксації обчислювальної атомної системи. Застосування методу розрахунку (15) надає можливість досить легко розрахувати залежність параметру дальнього порядку від концентрації та температури. Також, з'являється додаткова можливість зв'язати експериментальні дані про дальній і ближній порядок у структурі сплаву з парними потенціалами його компонент. Як видно з малюнку, дальній порядок може існувати в досить обмеженій області, де різниця між парними потенціалами V^{AA} і V^{BB} не перевищує приблизно тридцяти відсотків kT . Це накладає певні кількісні умови на величини міжатомної взаємодії відстанях, що відповідають положенням вузлів кристалічної ґратки. Ці додаткові умови, для атомів сплаву, мають одночасно виконуватися з умовами, що накладаються на параметри міжатомних кореляцій ε . Аналіз обмежень на параметр кореляції ε , що пов'язані з імовірностями заповнення вузлів проведено в роботі [8]. Ці імовірності, в свою чергу, згідно (9) залежать від параметру дальнього порядку η .

Таким чином, наявність аналітичних розв'язків системи (15) призводить до принципової можливості виявити межі змін потенціалів міжатомної взаємодії компонент сплаву, що упорядковується.

Для сплаву, що впорядковується, розрахунок з використанням формул (18–22) надає змогу уточнення параметрів, що характеризують стан електронних оболонок взаємодіючих атомів. Одночасне порівняння (для ОЦК і ГЦК структур) розрахованих значень міжатомних кореляцій з відомими експериментальними значеннями цих параметрів порядку у точці фазового переходу надало б можливість оцінити характер змін в міжатомній взаємодії а також покращити розуміння зв'язку в змінах структури сплаву зі змінами в його електронній підсистемі.

1. Гусев А.И., Превращения порядок-беспорядок и фазовые равновесия в сильно нестехиометрических соединениях, Успехи физических наук. – 2000. – т. 170, №1.
2. Гусев А.И., Парные корреляции и парные вероятности многочастичных фигур в плоской треугольной решетке ФТТ. – 2006. – т. 48, вып.5.
3. Гусев А.И., Соотношение между двойными и тройными корреляциями в твердом растворе A_2B_{1-x} с плоской гексагональной решеткой, ФТТ. – 2008. – т. 50, вып. 12.
4. Кривоглаз М.А. Диффузное рассеяние рентгеновских лучей и тепловых нейтронов реальными кристаллами. – М., 1967. – с. 336.
5. Кулиш Н.П., Релецкий С.П., Лень Е.Г., Пастушенко Т.С., Плотность электронных состояний и электропроводность упорядочивающихся сплавов. Выход за рамки однозонного приближения с учетом рассеяния на кластерах, ФТТ. – 1997. – т. 39, вып.3.
6. Лось В.Ф., Релецкий С.П. Методы теории неупорядоченных систем. Электронные свойства сплавов, К., 1995.
7. Павлов Е.В., Релецкий С.П., Макара В.А. Вихід за рамки наближення середнього поля при обчисленні парних міжатомних кореляцій з перших принципів Вісник Київського Університету. – 2001, №2, с.482–486.
8. Хачатурян А.Г. Теория фазовых превращений и структура твердых растворов. – М., 1974. – 384 с.

Надійшла до редколегії 10.05.10

УДК 541.13

О. Слободянюк, д-р фіз.-мат. наук, проф., Ю. Мягченко, канд. фіз.-мат. наук, доц.,
О. Головій, асп., Н. Кравець, студ.

ДОСЛІДЖЕННЯ ЕЛЕКТРОАКТИВОВАНОЇ ВОДИ МЕТОДОМ ДИНАМІЧНОЇ СПЕКТРОПОЛЯРИМЕТРІЇ

Вперше експериментально застосовано метод динамічної поляриметрії для дослідження властивостей електроактивованої води та використано вимірювання зміни з часом інтенсивності люмінесценції синглетного кисню для оцінки антиоксидантної дії католіту. В результаті була встановлена кореляція між швидкістю мутаротації та рівнем pH електроактивованої води, детектована антиоксидантна дія католіту фотофізичним методом.

First experimentally applied the method of dynamic polarimetry to study the properties of electroactivated water and used measuring changes over time of the luminescence of singlet oxygen to estimates the antioxidant activity of catholyte. As a result a correlation between the rate mutarotation and pH level was founded and detected antioxidant effect of catholyte by photophysical method.

Вступ. Під час електроактивації води відбувається зміна ряду її властивостей, таких як pH, окислювально-відновлюваний потенціал (ОВП), поверхневий натяг, електропровідність.

Наявність дисипативних структур, сформованих в області об'ємного заряду біля поверхні електродів, як вільних так і у вигляді гідратних оболонок іонів, молекул, радикалів, атомів надає аноліту та католіту властивостей каталізатора самих різноманітних хімічних реакцій, оскільки сприяє зміні активаційних електрохімічних бар'єрів між взаємодіючими компонентами [2]. Ключовим елементом, що визначає нові властивості активованої води, є гідратований електрон. Самою примітною хімічною властивістю гідратованого електрона є величина його ОВП, що дорівнює -2,77 В. Це означає, що за своєю хімічною активністю гідратований електрон розміщується між кальцієм і натрієм та є дуже активним хімічним реагентом. Наявність гідратованого електрона змінює хімічний та структурний склад води. Навколо нього утворюються кластери із молекул води, відмінні за формою від тих, що властиві звичайній воді.

Католіт є багатфункціональним антиоксидантом. Він здатен, з одного боку, діяти як антиоксидант, а з іншого – багатократно підсилює дію ферментних та не ферментних антиоксидантів: вітаміну С, флавоноїдів, катехіну і квертицину.[1,4].

В даній роботі ми запропонували досліджувати властивості активованої води за допомогою явища мутаротації. Мутаротація (від лат. Muto – змінюю і rotatio – обертання) - поступова зміна оптичної активності свіже приготованих розчинів моносахаридів та деяких інших оптично активних речовин з часом. Мутаротація – наслідок взаємоперетворення таутомірних форм моносахаридів до встановлення динамічної рівноваги між ними. Таутомерія (від грець. tautós – той самий і méros – доля, частина), швидка структурна ізомеризація внаслідок переміщення протону всередині молекули.

Для вимірювання зміни оптичної активності ми користувалися цифровим поляриметром власної розробки [3], що відрізняється довготривалою стабільністю та високою чутливістю.

З метою оцінки ефективності антиоксидантних властивостей католіту ми використали явище сенсibiliзованої люмінесценції синглетного кисню в області 1268 нм. Для цього застосували як барвники-фотосенсибілізатори Hematophyrin та Pheophorbid, розчинені в етанолі та додані до CCl_4 .

Кінцева концентрація барвника становила $5 \cdot 10^{-5}$ мол/л. Опромінювали розчин лазером з довжиною хвилі 405 нм, що потрапляла у смугу поглинання барвника та реєстрували люмінесценцію синглетного кисню на довжині хвилі 1268 нм. До розчину додавали католіт та спостерігали падіння інтенсивності люмінесценції з часом.

Результати та висновки. Також досліджувалась залежність часового параметра мутаротації 20% розчинів глюкози від рівня pH розчинника, для цього розчинники з різними рівнями pH готувались хімічним та електричним методами. Хімічний – розчиняючи кислоту та луг в дистилляті, електричний – за допомогою електролізера "Aschbach-03". Параметри розчинників та отримані значення часового параметра мутаротації наведені в таблиці 1.

Отримані результати представлені у вигляді графіку (рис1.).

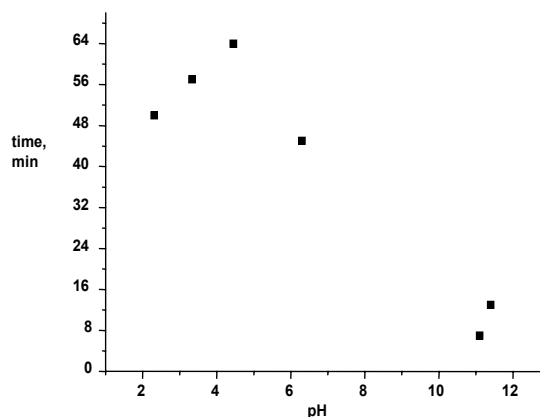


Рис.1

Таблиця 1

Розчинник	pH	ОВП	Часовий параметр мутаротації
Аноліт (електроактивована)	2,31	1133	50
HCl +дистиллят (1 мкмоль на 15 мл)	3,33	366	57
HCl +дистиллят (0,1 мкмоль на 15 мл)	4,45	352	64
Дистиллят	6,3	342	47
NaOH + дистиллят	11,1	53	7
Католіт (електроактивована)	11,4	-755	13

Одержані результати демонструють перспективність застосування пропонованих методів дослідження активованої води. Цікавим є вимірювання температурних залеж-

ностей та дослідження властивостей сумішей католіт – аноліт. Крім того, доцільно дослідити властивості води, насиченої воднем, яка набуває властивостей католіту.

1. Ашбах Д. "Живая" и "мертвая" вода – новейшее лекарство современности. – Питер., Серия: "Семейный доктор". – 2008. – 160 с. 2. Бахир В.М., Ликумович А.Г., Кирпичников П.А. и др // Известия АН УзССР, серия технические науки. – вып. 5, №1. – 1983, С. 60–63. 3. Мягченко

М.Ю., Гарасевич С.Г., Ряшко Т.И., Слободянюк О.В., Мягченко Ю.О. Цифровой поляриметр, патент України №41093 від 12.05.2009. 4. Напаока К. // Journal of Applied Electrochemistry. – 2001. – №31. – 1307–1313.

Надійшла до редколегії 10.12.10

УДК 577.3

А. Супрун, канд. фіз.-мат. наук, ст. наук. співроб., Л. Шмельова, канд. фіз.-мат. наук, наук. співроб.

НУКЛЕОТИДНЕ КОДУВАННЯ АМІНОКИСЛОТ: ПОГЛЯД НА ПРОБЛЕМУ З ПОГЛЯДУ ФІЗИКИ БІЛКІВ

З позиції впливу фізичних і структурних властивостей амінокислот і проліна обговорюється проблема розуміння кодування генетичної інформації. При цьому молекула ДНК розглядається як полімер типу одновимірного молекулярного кристала із складною елементарною коміркою, у якій перебуває два нуклеотиди, послідовність і орієнтація яких дозволяє запропонувати модель двопозиційного кодона із пропуском, і спрямована на розуміння принципу кодування амінокислот і проліну в молекулі ДНК. У роботі звертається увага на наявність деяких фактів, які підтверджують можливість двопозиційного кодона із пропуском для ДНК.

From a position of influence of physical and structural properties of aminoacids and proline the problem of understanding of coding genetic information is discussed. Thus the DNA molecule is considered as polymer of the type of an one-dimensional molecular crystal with a difficult elementary cell in which is two nucleotides. The polarization and orientation of the nucleotides allows to offer the model of the two-position codon with a skip. Paper is directed on understanding of a principle of amino acids coding and proline in DNA molecule. Also in paper it was paid attention to presence of some facts confirming possibility of realisation two-position codon with the skip for DNA.

Вступ. З часів Г. Гамова і Ф. Крика [5,7] проблема кодування послідовності амінокислот у білках (в дійсності мова йде про послідовність з 19 амінокислот й однієї імінокислоти: проліна) традиційно розглядається з позиції нуклеїнових кислот. При цьому в такому підході всі амінокислоти розглядаються як рівноправні. Тобто в проблемі нуклеїново-білкової відповідності враховується тільки первинна структура білків. Відразу можна нагадати, що крім первинного є ще три рівні структури білків: вторинний, третинний і четвертинний. Два останні з них безпосередньо функціональні, а перші два – забезпечують правильне функціонування білків саме послідовністю амінокислот. Головна ідея традиційного підходу полягає в тому, що амінокислоти в РНК кодуються трипозиційним кодоном, у кожній позиції якого може перебувати один із чотирьох нуклеотидів: аденін (А), гуанін (Г), цитозин (Ц) і урацил (У) (в ДНК замість урацилу (У) присутній тимін (Т)). Результати такого традиційного розгляду, в остаточному підсумку, вдалося звести [10, 4, 1] до, так званої, канонічної таблиці відповідності кодів і амінокислот (див. таблицю 1). У значній мірі ця таблиця складена на основі експериментів з кишковою паличкою.

Для вищих організмів багато питань залишаються ще не з'ясованими [6]. Помічено, наприклад, що кодон УГА у вищих організмів може бути значущим. Немає ясності в питанні про те, навіщо при утворенні РНК у процесі транскрипції ("переписуванні" інформації з ДНК в РНК) тимін (Т) заміщається урацилом (У)? Якщо виходити з рівноправності амінокислот, то чим пояснюється явно виражена нерівномірність кодування різних амінокислот, коли одним амінокислотам (згідно табл. 1 метіоніну й триптофану) відповідає всього один кодон, а іншим (лейцину й сірину) – шість? Традиційний підхід до кодування пояснення цьому не дає.

Але, як це не дивно, головне, що залишається не зовсім зрозумілим – це роль власне ДНК у кодуванні генетичної інформації. Дійсно, якщо молекулам РНК для зберігання інформації про білки досить простого одинарного ланцюжка з нуклеотидів, то навіщо молекулам ДНК потрібна молекулярна структура із двох паралельних нуклеїнових ланцюжків, один з яких комплементарний до стандартного канонічного? У сучасних дослідженнях [4, 9] можна зустріти згадування про те, що в нуклеотидній послідовності трипозиційного кодона принципове значення для ідентифікації білкових органічних кислот мають тільки перші два нуклеотиди. Третій

нуклеотид менш важливий, а в багатьох випадках може бути взагалі **довільним**. Тобто фактично не конкретизований. У табл. 1 ця властивість відповідності код-амінокислота добре проглядається.

Ці й інші питання в рамках традиційного підходу до проблеми кодування (виключно з позиції нуклеїнових кислот, коли всі амінокислоти, а також імінокислота пролін, розглядаються як рівноправні) залишаються практично без відповіді, якщо в саму проблему не включати білки як активний елемент, що впливає на її розуміння.

Матеріали й методи. У даній роботі буде зроблена спроба розглянути проблему кодування саме з позиції фізичних і структурних властивостей амінокислот, для чого, насамперед, корисно нагадати деякі із цих властивостей [2, 8, 11-13].

Радикали всіх дев'ятнадцяти амінокислот можна розділити на 3 групи.

1) електронейтральні (усього 7) – до них відносять: гліцин, аланін, валін, лейцин, ізолейцин, фенілаланін, метіонін. Далі іноді будемо відзначати ці амінокислоти приставкою "(0)" після її назви.

2) полярні (усього 6 – мають стаціонарний дипольний момент) – до них відносять: цистеїн, сірін, треонін, аспарагін, глютамін, триптофан. Цю групу будемо відзначати приставкою "(-)"

3) зарядово-нейтральні (усього 6 – можуть бути як нейтральними, так і зарядженими; іноді їх теж відносять до полярної групи), серед яких три можуть бути заряджені негативно (кислотні): аспарагінова кислота, глютамінова кислота, тирозин, а три – позитивно (лужні): аргінін, лізин, гистидин. Будемо відзначати їх приставками "(-)" або "(+)" відповідно.

До складу білкових молекул замість амінокислот може входити імінокислота пролін, яку умовно можна віднести до першої групи (електронейтральних).

Особливістю усіх 20 кислот, що входять у білки, є те, що на рівні первинної структури білкової молекули, до якої, головним чином, і апелює традиційний підхід, всі вони дійсно виглядають однаковими. Однак, уже починаючи із вторинної структури ситуація істотно змінюється – стає зрозуміло, що органічні кислоти відрізняються одна від одної не тільки перерахованими вище фізичними властивостями радикальних груп, але ще відрізняються й тим впливом, який вони вносять на правильне формування всіх вищих структурних рівнів білкової молекули: вторинного, третинного й четвертинного. Більш того, уважний аналіз вищих структурних

рівнів показує, що є кислоти, положення яких у первинній структурі повинне бути практично жорстко фіксованим – будь-яка помилка приводить до змін у функціонуванні (найчастіше до втрати або погіршення функціональності).

А є кислоти, взаємна заміна яких пройде практично непоміченою. Тобто можна говорити про різні значимості (або різний статус) органічних кислот для білкової молекули.

Таблиця 1

Генетичний код РНК для амінокислот і проліну										
Перша "літера"	Друга "літера"								Третя "літера"	
	У		Ц		А		Г			
У	УУУ	Фенілаланін	УЦУ	Сірин	УАУ	Тирозин	УГУ	Цистін	У	
	УУЦ		УЦЦ		УАЦ		УГЦ		Ц	
	УУА	Лейцин	УЦА		Пролін	УАА	Кінець синтезу	УГА	Кінець синтезу	А
	УУГ*		УЦГ			УАГ		УГГ		Триптофан
Ц	ЦУУ	Лейцин	ЦЦУ	Треонін		ЦАУ	Гістидин	ЦГУ	Аргінін	У
	ЦУЦ		ЦЦЦ			ЦАЦ		ЦГЦ		Ц
	ЦУА		ЦЦА		ЦАА	Глютамін	ЦГА	А		
	ЦУГ		ЦЦГ		ЦАГ		ЦГГ	Г		
А	АУУ	Ізолейцин	АЦУ	Аланін	ААУ	Аспарагін	АГУ	Сірин	У	
	АУЦ		АЦЦ		ААЦ		АГЦ		Ц	
	АУА		АЦА		ААА	Лізін	АГА	Аргінін	А	
	АУГ*	Метіонін	АЦГ		ААГ		АГГ		Г	
Г	ГУУ	Валін	ГЦУ	Аланін	ГАУ	Аспарагінова кислота	ГГУ	Гліцин	У	
	ГУЦ		ГЦЦ		ГАЦ		ГГЦ		Ц	
	ГУА		ГЦА		ГАА	Глютамінова кислота	ГГА		А	
	ГУГ*		ГЦГ		ГАГ		ГГГ		Г	

У таблиці 2 перераховані всі 19 амінокислот і 1 іміно-кислота в порядку умовного зменшення їх значимості. Прийнято такі пріоритети: найбільш значущими вважаються органічні кислоти, що впливають на правильність розташування й довжину ділянок вторинної структури (α - спіралі, β - форми, безструктурні ділянки). Це перші 5 органічних кислот: пролін(0), гліцин(0), аспарагінова кислота(-), аргинін(+), сірин(→). Вони віднесені до найбільш значущих, тому що помилка в їх розташуванні на рівні первинної структури (поява в "неправильному" місці або відсутність) може виявитися фатальною для життєздатності (тобто функціонування) білкової молекули.

Наступну пріоритетність має тільки одна амінокислота – цистеїн(→). Вона фіксує певне взаємне розташування в просторі ділянок вторинної структури. Строго кажучи, помилки в її розташуванні на рівні первинної структури майже так само фатальні, як і для перших 5 кислот. Але у випадку "цистеїнової" помилки (мова тільки про появу в "неправильному" місці) імовірність збереження функціональності трохи вище.

Далі йдуть метіонін(0), фенілаланін(0) і триптофан(→), які в таблиці 2 відзначені як регулятори середньо-кисневої електронної структури білкової молекули. Тут є необхідність у невеликому поясненні, але спочатку відзначимо, що аналогічними регуляторами є також цистеїн(→), тирозин(-) і гістидин(+) (тобто всього 6 амінокислот). Суть такого регулювання зводиться до того, що всі амінокислотні залишки в білку, крім перерахованих шести, мають майже кисневу електронну конфігурацію (у середньому 8 електронів на важкий атом) з дуже невеликим відхиленням убик зменшення (тобто дефіциту заряду). І тільки ці 6 мають аномально великі відхилення, причому тільки 2 амінокислоти: цистеїн(→) і метіонін(0) мають ці відхилення не тільки дуже великі, але й позитивні, тобто мають надлишок заряду (деяке особливе місце тут займає пролін(0) – у нього дефіцит заряду досить великий, але за порядком величини він практично збігається із середнім дефіцитом по всім 17 "від'ємним" амінокислотам). Регулююча дія цих шести амінокислот зводиться, за деякими даними, до того, що їхня поява в певних місцях або ділянках первинної структури, оче-

видно, підтримує середню електронну конфігурацію всієї білкової молекули або, можливо, її окремих фрагментів на рівні, близькому або навіть рівному середньо-кисневому. Можна припустити, що не остання роль у цьому регулюванні відведена рибосомі.

Далі в прийнятій шкалі пріоритетності йдуть тирозин(-) і гістидин(+) – вони фіксують четвертинну структуру білкових молекул. Однак четвертинну структуру мають не всі білкові молекули – це, по-перше, а, по-друге, помилки тут підстраховуються аспарагіновою кислотою(-) і аргиніном(+) із групи перших 5 кислот, а також глютаміновою кислотою(-) і лізином(+) (див. нижче в табл. 2).

Далі йдуть глютамінова кислота(-) і лізин(+). З одного боку вони виконують функцію фіксаторів четвертинних структур, а з іншого боку – немає необхідності виділяти їх у вагомій, тому що вони, швидше за все, виконують роль статистів при аспарагінової кислоти(-), тирозині(-), аргиніні(+), гістидині(+). У цьому сенсі їх, очевидно, доцільно відносити до статистів.

Останні 7 амінокислот: аланін(0), валін(0), лейцин(0), ізолейцин(0), треонін(→), аспарагін(→) і глютамін(→) – типові статисти. На сьогоднішній день не відомі які-небудь дані про їх структурно-функціональну важливість. Єдина їх функція (загальна, як відмічалось, для всіх білкових органічних кислот) – це бути будівельним матеріалом білкової молекули.

Зрозуміло, що всі статисти є такими тільки по відношенню до значущих амінокислот з аналогічними фізичними властивостями (нейтральні стосовно нейтрального й т.д.).

Таким чином, маємо 11 структурно - значущих органічних кислот і 9 статистів.

Виникає питання - чи відображене все це якимось у генетичному коді саме з погляду розподілу всіх амінокислот на структурно значущі й на статистів?

Генетична інформація щодо структури білків вважається закодованою в молекулах ДНК у вигляді дуже довгої послідовності пар нуклеотидів. Як вже згадувалось, у ДНК використовується 4 види нуклеотидів: аденін (А), тимін (Т), гуанін (Г) і цитозин (Ц). При зчитуванні цієї інформації з молекул ДНК утворюються молекули інформаційно-матричної РНК, у яких, по-перше, тимін (Т) заміщається урацилом (У), а, по-

друге, самі ці молекули являють собою прості послідовності нуклеотидів, а не їхніх пар, як у ДНК. Згідно Гамову, як вже відзначалося, у РНК використовується трипозиційний кодон, кожна позиція якого може приймати 4 значення (А, Г, Ц, У). Такий кодон здатен закодувати 64 амінокислоти. Не важко підрахувати, що в середньому на кожну з 20 білкових кислот повинно припадати 3 кодони (і ще залишається 4 резервних кодони). Тепер досить добре видно, що **таблиця 1, складена відповідно до цих уявлень, констатує відхилення від середнього значення в 3 кодони на кислоту. Але не пояснює їх.** Якщо ж розглянути цю таблицю з точки зору проведеного в табл. 2 аналізу структурної значимості різних кислот, то відразу можна помітити, що, наприклад, імінокислоти проліну(0) відповідають 4 різних кодони. Це перевищує середнє значення в 3 кодони на органічну кислоту і дійсно вказує на "підвищену увагу" до цієї кислоти з боку генети-

чного коду. Те ж саме відноситься й до амінокислот гліцину(0) і аргініну(+) – їм теж відповідає по 4 кодони. А от відносно сірина(→) і аспарагінової кислоти(–): двох інших амінокислот, які супроводжують гліцин(0) – тут уже є певна аномалія: аспарагінової кислоті(–) відповідає всього 2 кодони, а сірину(→) – 6 кодонів. Хоча з точки зору саме структурної значимості цих двох амінокислот для білків скоріше повинно було б бути навпаки. Правда, 6 кодонів (в 2 рази більше середнього) і для аспарагінової кислоти(–) теж занадто багато. Така аномалія у відношенні сірину може означати одне із двох – або експериментальну помилку, або ще яку-небудь, крім вказаної вище, значимість сірина(→) для білків. Аномалія ж відносно аспарагінової кислоти(–) зводить значиму амінокислоту в ранг статистів. При уважному порівняльному вивченню таблиць 1 і 2 можна знайти й інші аналогічні аномалії (наприклад, типовий статист лейцин теж чомусь має 6 кодів).

Таблиця 2

Структурно-функціональні властивості амінокислот і проліну

№	Амінокислота	Структурно-функціональна властивість
1	Пролін(0)[-0.57e]	Перериває вторинні структури
2	Гліцин(0)	Разом з аспарагіновою кислотою, або аргініном, або серином перериває вторинні структури
3	Аспарагінова кислота(–)	Разом із гліцином перериває вторинні структури; Фіксує четвертинні структури сольовими містками
4	Аргінін(+)	Разом із гліцином перериває вторинні структури; Фіксує четвертинні структури сольовими містками
5	Сірин(→)	Разом із гліцином перериває вторинні структури
6	Цистеїн(→) [+1e]	Фіксує третинну структуру дисульфідними містками; Регулює середньо-кислову електронну структуру білкової молекули
7	Метіонін(0)[+0.75e]	Регулює середньо-кислову електронну структуру білкової молекули
8	Фенілаланін(0)[-0.91e]	Регулює середньо-кислову електронну структуру білкової молекули
9	Триптофан(→) [-1e]	Регулює середньо-кислову електронну структуру білкової молекули
10	Тирозин(–)[-0.83e]	Фіксує четвертинні структури сольовими містками; Регулює середньо-кислову електронну структуру білкової молекули
11	Гістидин(+)[-0.7e]	Фіксує четвертинні структури сольовими містками; Регулює середньо-кислову електронну структуру білкової молекули
12	Глютамінова кислота(–)	Фіксує четвертинні структури сольовими містками
13	Лізин(+)	Фіксує четвертинні структури сольовими містками
14	Аланін(0)	—
15	Валін(0)	—
16	Лейцин(0)	—
17	Ізолейцин(0)	—
18	Треонін(→)	—
19	Глютамін(→)	—
20	Аспарагін(→)	—

Якщо розглядати молекулу ДНК як звичайний полімер типу одновимірної кристалу зі складною елементарною коміркою, у якій перебуває два нуклеотиди (дві молекули, якщо говорити мовою теорії твердого тіла), то, як відомо, ця пара нуклеотидів, при утворенні ДНК розташовується поперечно напрямку розгортання процесу полімеризації. Тому молекули ДНК і виглядають як два нуклеотидні ланцюжки, з'єднані комплементарно, тобто так, що в парі, що утворить окрему елементарну комірку, завжди з'єднані тільки аденін (А) з тиміном (Т) або гуанін (Г) із цитозином (Ц) (така вибірковість, до речі, може свідчити про те, що утворення цих пар є процесом первинним у всьому процесі полімеризації). Отже, з точки зору розглядання молекули ДНК, як молекулярного кристала, маємо одновимірний кристал, у якому всі елементарні комірки складаються тільки із двох зв'язаних пар нуклеотидів: АТ або ГЦ,

що доволі часто чергуються. Це відразу наводить на думку про те, що можна розглядати пари АТ і ГЦ як два можливих значення: 1 і 0 – деякої інформаційної змінної, котру можна назвати основною. Для визначеності наступного розгляду так і будемо вважати: парі ГЦ відповідає значення 0, а парі АТ – значення 1. Оскільки трипозиційний кодон на сьогоднішній день є загальноприйнятим, то при визначенні кодона в молекулі ДНК будемо поки що також виходити із трипозиційної структури, але не окремих нуклеотидів, як у РНК, а їх пар – АТ або ГЦ. При цьому відразу виникає проблема: кожна із трьох позицій такого кодона може приймати всього 2, а не 4, значення (ГЦ ≡ 0 або АТ ≡ 1). Не складно підрахувати, що в цьому випадку будемо мати всього 8 різних ситуацій, чого явно не досить для 20 органічних кислот. З іншого боку цього може вияви-

тися цілком достатньо для ідентифікації не окремих кислот, а їх груп (максимальне число груп – 4: полярні, електронейтральні і дві зарядово-нейтральні) або структурно найбільш значущих кислот (мінімальне число значущих кислот – теж 4: пролін(0), гліцин(0), цистеїн(→) і кожна із трьох амінокислот, які супроводжують гліцин(0) – це аспарагінова кислота(-), аргінін(+) або сірин (→)). Збільшення числа кодових комбінацій у випадку ДНК логічніше всього зв'язати з тим, що обидві пари в молекулі ДНК можуть перебувати у двох різних “поляризаціях”: пара ГЦ може мати “поляризацію” ЦГ, а пара АТ – “поляризацію” ТА. Отже, кожне із двох значень основної інформаційної змінної теж утворить інформаційну змінну. Її можна назвати поляризаційною, і розрізнити її значення знаками “+” і “-”. Тобто, кожна позиція (інформаційна комірка) розглянутого трипозиційного кодона ДНК, може приймати вже не два значення: 0 і 1, а так само, як і в молекулах РНК, чотири: 0⁻, 0⁺, 1⁻, 1⁺. Зрозуміло, що й різних кодів тепер уже буде стільки ж, скільки й у РНК – 64.

Якщо прийняти таке трактування кодової літери в ДНК, то виникає закономірне питання – як виглядає

таблиця 1 з точки зору такого способу кодування інформації саме в ДНК. Для цього, насамперед, варто записати всі коди цієї таблиці, замінивши в ній урацил (У) тиміном (Т). Наприклад, один з кодів – УЦА, що відповідає сірину, при такій заміні переходить у ТЦА. Після цього, відповідно до принципу комплементарності, варто утворити триплет з нуклеотидних пар. У розглянуто-

му прикладі для сірина це буде виглядати так: $\frac{A \Gamma T}{T \Gamma A}$.

Жирним шрифтом у цьому триплеті відзначена послідовність нуклеотидів, узятая з таблиці 1. Якщо тепер домовитись, що:

$$0^- = \frac{\Gamma}{\Gamma}; \quad 0^+ = \frac{\Gamma}{\Gamma}; \quad 1^- = \frac{A}{T}; \quad 1^+ = \frac{T}{A},$$

то в ДНК цьому сірину буде відповідати запис $1^- 0^- 1^+$, а таблицю 1 можна реорганізувати в нижченаведену таблицю 3.

Таблиця 3

Генетичний код ДНК для амінокислот і проліну.

	---	--+	-+-	+++	+-	++	++	++
000	Про(0) (ЦЦЦ)	Про(0) (ЦЦГ)	Арг(+) (ЦГЦ)	Арг(+) (ЦГГ)	Ала(0) (ГЦЦ)	Ала(0) (ГЦГ)	Глі(0) (ГГЦ)	Глі(0) (ГГГ)
001	Про(0) (ЦЦУ)	Про(0) (ЦЦА)	Арг(+) (ЦГУ)	Арг(+) (ЦГА)	Ала(0) (ГЦУ)	Ала(0) (ГЦА)	Глі(0) (ГГУ)	Глі(0) (ГГА)
010	Лей(0) (ЦУЦ)	Лей(0) (ЦУГ)	Гіс(+) (ЦАЦ)	Глюн(→) (ЦАГ)	Вал(0) (ГУЦ)	Вал(0) (ГУГ)	Асп(-) (ГАЦ)	Глю(-) (ГАГ)
011	Лей(0) (ЦУУ)	Лей(0) (ЦУА)	Гіс(+) (ЦАУ)	Глюн(→) (ЦАА)	Вал(0) (ГУУ)	Вал(0) (ГУА)	Асп(-) (ГАУ)	Глю(-) (ГАА)
100	Сір(→) (УЦЦ)	Сір(→) (УЦГ)	Цис(→) (УГЦ)	Три(→) (УГГ)	Тре(→) (АЦЦ)	Тре(→) (АЦГ)	Сір(→) (АГЦ)	Арг(+) (АГГ)
101	Сір(→) (УЦУ)	Сір(→) (УЦА)	Цис(→) (УГУ)	КІНЕЦ (УГА)	Тре(→) (АЦУ)	Тре(→) (АЦА)	Сір(→) (АГУ)	Арг(+) (АГА)
110	Фен(0) (УУЦ)	Лей(0) (УУГ)	Тур(-) (УАЦ)	КІНЕЦЬ (УАГ)	Іле(0) (АУЦ)	Мет(0) (АУГ)	Аспн(→) (ААЦ)	Ліз(+) (ААГ)
111	Фен(0) (УУУ)	Лей(0) (УУА)	Тур(-) (УАУ)	КІНЕЦЬ (УАА)	Іле(0) (АУУ)	Іле(0) (АУА)	Аспн(→) (ААУ)	Ліз(+) (ААА)

Навіть побіжного погляду на цю таблицю достатньо, щоб побачити деякі закономірності. Так, наприклад, полярна група практично цілком займає третю пару рядків. Є тільки 2 аномалії, що відносяться до глютаміну (знаходиться в другій парі рядків) і аспарагіну (знаходиться в четвертій парі рядків). Перша пара рядків практично повністю зайнята амінокислотами електронейтральної групи, однак і тут є аномалія, що стосується аргініну (відноситься до зарядово-нейтральної групи). Така симетрія в структурі таблиці 3 відразу наводить на думку про те, що прийняте трактування кодової літери в молекулах ДНК відразу проявляється в однозначній (або майже однозначній) відповідності фізичної властивості кислоти й певної пари рядків у таблиці 3. Деякі автори звертають увагу на наявність схожих симетрій ще на рівні стандартної канонічної таблиці 1 (див., наприклад, [9]).

Далі видно, що амінокислоти й пролін розташовані компактними групами, найчастіше по 2 або по 4. Причому, якщо кислота має 4 комірки, то кожний такий квартет, по-перше, розташований так, що займає 2 суміжні рядки й 2 суміжних стовпці, а, по-друге, повністю “виче-

рпують” третю літеру. Треба відмітити, що амінокислоти, представлені двома кодами, розташовані у двох суміжних рядках і майже ніколи в суміжних стовпцях (виключенням є ізолейцин, що представляється скоріше непорозумінням, чим виключенням із правила; таким же непорозумінням виглядають і один код для триптофану, і “зайвий” код УГА для закінчення синтезу). Помітно також, що в кожному квартеті, що відноситься до окремої кислоти (у табл. 3 їх 8 з 20 можливих), істотними для ідентифікації, як уже згадувалося, є тільки перші дві літери. Третя літера може бути довільна. Це спостереження непокоїть дослідників уже досить давно [4, 9, 14], оскільки добре проглядається й у табл. 1. Єдине, що не дає відмовитися від трипозиційного кодона на користь двопозиційного – це сприйняття всіх амінокислот і проліну як рівноправних. Але вже з таблиці 2 видно, що окремого коду вимагають тільки 11 значущих кислот (пролін і ще 10 амінокислот безпосередньо після поліна), а для ідентифікації інших 9 амінокислот вистачило б не більше 4 кодів (але й не менше 3). Тобто, при урахованні фізичних і структурних властивостей амінокислот і проліну досить 14 ÷ 15 кодів, тобто двопозиційного

кодона. При цьому залишається ще 1 або 2 двопозиційних коди для обслуговування процесів переривання синтезу. Значущим амінокислотам при такому кодуванні завжди відповідає один код, а статистам може відповідати один код на 2, а те й 3, кислоти. Проліну, зрозуміло, завжди відповідає 1 код. При двопозиційному кодоні надлишковість генетичного коду й відповідна йому вираженість коду стає зворотною – одному коду відповідає не менш 1 амінокислота (відповідно до стандартної канонічної надмірності (вираженості) коду - навпаки - одній амінокислоті відповідає не менше 1 коду). Для зняття протиріч між трипозиційним і двопозиційним кодоном досить усього лише погодитися з тим, що третя літера в стандартному канонічному коді – це не літера, а пропуск між словами, що має, можливо, ще яке-небудь “пунктуаційне” значення. Те, що це, швидше за все, саме пропуск між словами підтверджується повною

або частковою (див. табл. 1 і 3) довільністю третьої літери (на користь двопозиційного кодона із пропусками (замість трипозиційного без пропусків) говорять і експериментальні дані останнього часу, що свідчать про істотне порушення прийнятого сьогодні принципу вираженості трипозиційного коду).

Результати та їх обговорення. Тепер цікаво проаналізувати трансформацію таблиці 3 для генетичного коду ДНК, якщо цей код зв'язувати тільки з першими двома нуклеотидами кодового слова. Технічно така трансформація здійснюється простим об'єднанням кожного з 16 квартетів таблиці 3, що відносяться до однакових перших 2 нуклеотидних літер і одночасно до різних третіх літер, в одну комірку. У результаті такого перетворення таблиця 3 приймає вигляд, представлений у таблиці 4.

Таблиця 4

Генетичний код ДНК для амінокислот і проліну у представленні двопозиційного кодона.

	--	- +	+ -	++
00	Про (0) (Ц Ц) $\left(\begin{smallmatrix} \Gamma & \Gamma \\ \Pi & \Pi \end{smallmatrix} \right)$	Арг (+) (Ц Г) $\left(\begin{smallmatrix} \Gamma & \Pi \\ \Pi & \Gamma \end{smallmatrix} \right)$ Три (ЦГГ)	Ала (0) (Г Ц) $\left(\begin{smallmatrix} \Pi & \Gamma \\ \Gamma & \Pi \end{smallmatrix} \right)$	Гли (0) (Г Г) $\left(\begin{smallmatrix} \Pi & \Pi \\ \Gamma & \Gamma \end{smallmatrix} \right)$
01	Лей (0) (Ц У) $\left(\begin{smallmatrix} \Gamma & \text{А} \\ \Pi & \text{Т} \end{smallmatrix} \right)$ Тре, Сір (ЦУГ), Початок синтезу (ЦУГ)	Гіс (+)/Глюн (→) (Ц А) $\left(\begin{smallmatrix} \Gamma & \text{Т} \\ \Pi & \text{А} \end{smallmatrix} \right)$	Вал (0) (Г У) $\left(\begin{smallmatrix} \Pi & \text{А} \\ \Gamma & \text{Т} \end{smallmatrix} \right)$ Початок синтезу (ГУГ)	Асп (-)/Глю (-) (Г А) $\left(\begin{smallmatrix} \Pi & \text{Т} \\ \Gamma & \text{А} \end{smallmatrix} \right)$
10	Сір (→) (У Ц) $\left(\begin{smallmatrix} \text{А} & \Gamma \\ \text{Т} & \Pi \end{smallmatrix} \right)$	Цис (→) // //Три (⇒) (УГГ)/Кінець синтезу (УГА) (У Г) $\left(\begin{smallmatrix} \text{А} & \Pi \\ \text{Т} & \Gamma \end{smallmatrix} \right)$ Селеноцистеїн (УГА)	Тре (→) (А Ц) $\left(\begin{smallmatrix} \text{Т} & \Gamma \\ \text{А} & \Pi \end{smallmatrix} \right)$ Початок синтезу (АЦГ)	Сір (→) /Арг (+) (А Г) $\left(\begin{smallmatrix} \text{Т} & \Pi \\ \text{А} & \Gamma \end{smallmatrix} \right)$ Кінець синтезу Сір (АГА)
11	Фен (0)/Лей (0) (У У) $\left(\begin{smallmatrix} \text{А} & \text{А} \\ \text{Т} & \text{Т} \end{smallmatrix} \right)$ Початок синтезу (УУГ)	Тир (-)/Кінець синтезу (У А) $\left(\begin{smallmatrix} \text{А} & \text{Т} \\ \text{Т} & \text{А} \end{smallmatrix} \right)$ Глюн (УАА)	Іле (0)/Мет(0)(АУГ) (А У) $\left(\begin{smallmatrix} \text{Т} & \text{А} \\ \text{А} & \text{Т} \end{smallmatrix} \right)$ Початок синтезу	Аспн (→) /Ліз (+) (А А) $\left(\begin{smallmatrix} \text{Т} & \text{Т} \\ \text{А} & \text{А} \end{smallmatrix} \right)$ Аспн (ААА)

Кожна комірка цієї таблиці має таку структуру. У найпростішому випадку в ній спочатку записана скорочена назва кислоти, а нижче в дужках два її коди: РНК - код і ДНК - код. Донедавна вважалося, що таких (найпростіших) випадків, як ми вже відзначали, 8: пролін (0^-0^-), аргінін (0^-0^+), аланін (0^+0^-), гліцин (0^+0^+), лейцин (0^-1^-), валін (0^+1^-), сірін (1^-0^-) і треонін (1^+0^-). Однак сьогодні до них однозначно можна віднести тільки 4 кислоти: пролін (0^-0^-), аланін (0^+0^-), гліцин (0^+0^+) і сірін (1^-0^-). Можна припустити, що тільки для цих чотирьох кислот коди визначені без помилки. Для інших чотирьох: аргініну (0^-0^+), лейцину (0^-1^-), валіну (0^+1^-) і треоніну (1^+0^-), як це видно і з таблиці 4, останнім часом, при дослідженнях мітохондрій вищих організмів, тестують під тими ж кодами інші амінокислоти або сигнали початку синтезу. У відповідних комірках такі додаткові ситуації вписані нижче обох кодів. Крім цих 4 ситуацій, коли під одними кодами тестуються різні амінокислоти або термінуючі сигнали, спостерігають ще декілька ситуацій, які обговорюються нижче.

Далі йдуть більш складні випадки, коди для яких теж вважаються визначеними без помилки. Але в той же час тут одній комірці відповідає 2 амінокислоти вже на рівні стандартного канонічного коду, якщо читати його як двох-літерний із пропуском. У таблиці 4 назви таких

амінокислот записані через символ косої дробу (у порядку їхньої появи у відповідному квартеті таблиці 3). Нижче назв тут теж записані обидва коди. Таких випадків 6: гистидін / глютамін (0^-1^+), аспарагінова кислота / глютамінова кислота (0^+1^+), сірін / аргінін (1^+0^+), фенілаланін / лейцин (1^-1^-), тирозин / кінець синтезу (1^-1^+), аспарагін / лізин (1^+1^+). Однак і тут для останніх чотирьох з перерахованих пар під тими ж кодами тестують інші амінокислоти або термінуючі сигнали.

2 випадки, що залишилися незважаючи на те, що вважаються стандартно-канонічними – це: цистеїн / триптофан / кінець синтезу (1^-0^+), а також ізолейцин / метіонін (1^+1^-), явно визначені з помилкою. Перший з них сильно переобтяжений амінокислотами й сигналом закінчення синтезу, причому всі – приблизно однакового рівня значущості. Другий – має три ізолейцини, що є типовими статистами, і один метіонін, що є значущим. До того ж в обох випадках тестуються додаткові можливості: у першому тестують також селеноцистеїн, а в другому - термінуючий сигнал.

Якщо врахувати, що таблиця 4 першими двома кодовими літерами (нуклеотидами) точно відповідає стандартній канонічній таблиці 1 (або їй же у формі таблиці 3) – у неї лише додані відомі на сьогоднішній день

додаткові експериментальні дані, то стають досить очевидними наступні обставини.

1) Послідовне врахування фізичних і структурно-функціональних властивостей амінокислот і проліну дозволяє порушувати питання про двох-позиційний кодон із пропуском замість три-позиційного кодона без пропусків у плані додаткових експериментальних досліджень цього питання.

2) У таблиці 4 добре проглядається порушення три-позиційного принципу надлишковості (вираженості) коду, коли одному коду відповідає тільки одна кислота. Наприклад, у комірці 0^+0^+ для трипозиційного коду ЦГГ тестується не тільки аргінін, але й триптофан; у комірці 0^+1^- крім лейцину тестують треонін, сірін і термінуючий сигнал. У таблиці 4 помітні й інші такі ж приклади. Всі вони можуть розглядатися як деяке, нехай і слабе, але вже наявне експериментальне підтвердження дво-позиційного кодона із пропуском.

3) Таблиця 4 має одну істотну перевагу перед стандартно-канонічною таблицею 1, демонструючи можливий спосіб двопозиційного кодування амінокислот саме в ДНК. Наприклад, видно, що перший рядок цієї таблиці, з одного боку, майже весь “присвячений” електронейтральній групі кислот, а з іншого боку – двох-позиційні коди цього рядка саме для ДНК складаються тільки із двох ГЦ пар. Виключення становить аргінін, що відноситься до зарядово-нейтральної групи, але він, як видно, тестується неоднозначно, що може свідчити й про помилку в його нуклеотидній розшифровці. З огляду на те, що аналогічна ситуація спостерігається й у лейцині, що належить саме до електронейтральної групи, то виникає питання про додаткову перевірку можливого їхнього перекодування, так що б обидві кислоти “стали на свої місця”, тобто просто помінялися місцями.

Тоді весь перший рядок таблиці 4 буде складатися винятково з кислот електронейтральної групи і мати ДНК-коди, що складаються винятково із двох ГЦ пар. При такій перестановці виявляється, що і весь другий рядок таблиці 4 майже повністю буде присвячений зарядово-нейтральній групі, за винятком валіна, що відноситься до електронейтральної групи і повинен був би знаходитися в першому рядку, і глютаміна, якому місце в третьому рядку. Виявляється, і для таких перекодувань немає істотних перешкод, якщо врахувати, що валін і аланін не тільки відносяться до статистів з однієї групи, але є і досить близькими по атомно-молекулярній організації так, що їм обом вистачило б одного коду, наприклад, аланінового коду 0^+0^- . При цьому комірка 0^+1^- звільняється для “вирішення внутрішніх задач” другого зарядово-нейтрального рядка. Що стосується глютаміну, то він легко перекодується до треоніну (1^+0^-), тому що обидва є типовими статистами (на сьогоднішній день) і для них досить одного коду. Відразу можна помітити, що це ж стосується й аспарагіну в комірці (1^+1^+) – він теж легко перекодується до треоніну, оскільки є таким же статистом, як глютамін і треонін (див. табл. 2).

4) Продовжуючи наведений вище процес кодового впорядкування таблиці 4 з урахуванням:

а) максимальної відповідності рядка таблиці й фізичної властивості амінокислоти (точніше її радикала);

б) значимості амінокислот і проліна;

в) дотримання принципу мінімальності змін кодів по відношенню до стандартно-канонічних (мова йде про перші дві кодові літери), можна було б запропонувати деяку гіпотетичну модифікацію таблиці 4, наведену в таблиці 5.

Таблиця 5

Гіпотетична модифікація таблиці 4.

	--	- +	+ -	++
00	Про (0) $(\text{Ц Ц}) \begin{pmatrix} \text{Г} & \text{Г} \\ \text{Ц} & \text{Ц} \end{pmatrix}$	Лей (0) Іле (0) $(\text{Ц Г}) \begin{pmatrix} \text{Г} & \text{Ц} \\ \text{Ц} & \text{Г} \end{pmatrix}$	Ала (0) Вал (0) $(\text{Г Ц}) \begin{pmatrix} \text{Ц} & \text{Г} \\ \text{Г} & \text{Ц} \end{pmatrix}$	Глі (0) $(\text{Г Г}) \begin{pmatrix} \text{Ц} & \text{Ц} \\ \text{Г} & \text{Г} \end{pmatrix}$
01	Арг (+) $(\text{Ц У}) \begin{pmatrix} \text{Г} & \text{А} \\ \text{Ц} & \text{Т} \end{pmatrix}$	Гіс (+) Ліз (+) $(\text{Ц А}) \begin{pmatrix} \text{Г} & \text{Т} \\ \text{Ц} & \text{А} \end{pmatrix}$	Глю (-) $(\text{Г У}) \begin{pmatrix} \text{Ц} & \text{А} \\ \text{Г} & \text{Т} \end{pmatrix}$	Асп (-) $(\text{Г А}) \begin{pmatrix} \text{Ц} & \text{Т} \\ \text{Г} & \text{А} \end{pmatrix}$
10	Сір (→) $(\text{У Ц}) \begin{pmatrix} \text{А} & \text{Г} \\ \text{Т} & \text{Ц} \end{pmatrix}$	Цис (→) $(\text{У Г}) \begin{pmatrix} \text{А} & \text{Ц} \\ \text{Т} & \text{Г} \end{pmatrix}$ Селеноцис	Тре (→) Глюн (→) Аспн (→) $(\text{А Ц}) \begin{pmatrix} \text{Т} & \text{Г} \\ \text{А} & \text{Ц} \end{pmatrix}$	Три (→) $(\text{А Г}) \begin{pmatrix} \text{Т} & \text{Ц} \\ \text{А} & \text{Г} \end{pmatrix}$
11	Фен (0) $(\text{У У}) \begin{pmatrix} \text{А} & \text{А} \\ \text{Т} & \text{Т} \end{pmatrix}$	Кінець синтезу $(\text{У А}) \begin{pmatrix} \text{А} & \text{Т} \\ \text{Т} & \text{А} \end{pmatrix}$	Мет(0) $(\text{А У}) \begin{pmatrix} \text{Т} & \text{А} \\ \text{А} & \text{Т} \end{pmatrix}$	Тур (-) $(\text{А А}) \begin{pmatrix} \text{Т} & \text{Т} \\ \text{А} & \text{А} \end{pmatrix}$

Таблиця 5, насамперед, демонструє, можливість “безболісного” переходу від трипозиційного кодона без пропусків до двопозиційного кодона із пропуском, якщо враховувати різну значимість амінокислот і поліна, а також їхні фізичні властивості. Вона дозволяє констатувати, що, наприклад, всі електронейтральні кислоти, за винятком фенілаланіну й метіоніну, на рівні ДНК мають двопозиційний код, що складається тільки із ГЦ пар. Аналогічні симетрії можна спостерігати й для інших груп амінокислот.

Звичайно, таблиця 5 має й недоліки з погляду стандартно-канонічного коду (мова йде про перші дві кодові літери). Самим істотним з них, очевидно, є необхідність деякого перекодування ряду амінокислот. Найбільш сильне перекодування стосується статистів ізолейцину

$\left(\begin{pmatrix} \text{Т} & \text{А} \\ \text{А} & \text{Т} \end{pmatrix} \Rightarrow \begin{pmatrix} \text{Г} & \text{Ц} \\ \text{Ц} & \text{Г} \end{pmatrix} \right)$ та лейцину $\left(\begin{pmatrix} \text{А} & \text{А} \\ \text{Т} & \text{Т} \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} \text{Г} & \text{А} \\ \text{Ц} & \text{Т} \end{pmatrix} \Rightarrow \begin{pmatrix} \text{Г} & \text{Ц} \\ \text{Ц} & \text{Г} \end{pmatrix} \right)$. Менш сильне перекоду-

вання стосується валіну $\left(\left(\frac{\text{Ц}}{\text{Г}} \frac{\text{А}}{\text{Т}}\right) \Rightarrow \left(\frac{\text{Ц}}{\text{Г}} \frac{\text{Г}}{\text{Ц}}\right)\right)$, аргініну $\left(\left(\frac{\text{Г}}{\text{Ц}} \frac{\text{Ц}}{\text{Г}}\right) \Rightarrow \left(\frac{\text{Г}}{\text{Ц}} \frac{\text{А}}{\text{Т}}\right)\right)$, лізину $\left(\left(\frac{\text{Т}}{\text{А}} \frac{\text{Т}}{\text{А}}\right) \Rightarrow \left(\frac{\text{Г}}{\text{Ц}} \frac{\text{Т}}{\text{А}}\right)\right)$ та аспарагіну $\left(\left(\frac{\text{Т}}{\text{А}} \frac{\text{Т}}{\text{А}}\right) \Rightarrow \left(\frac{\text{Т}}{\text{А}} \frac{\text{Г}}{\text{Ц}}\right)\right)$, з яких тільки аргінін не є статистом. І, нарешті, саме слабке перекодування відноситься до глютамінової кислоти $\left(\left(\frac{\text{Ц}}{\text{Г}} \frac{\text{Т}}{\text{А}}\right) \Rightarrow \left(\frac{\text{Ц}}{\text{Г}} \frac{\text{А}}{\text{Т}}\right)\right)$, глютаміну $\left(\left(\frac{\text{Г}}{\text{Ц}} \frac{\text{Т}}{\text{А}}\right) \Rightarrow \left(\frac{\text{Т}}{\text{А}} \frac{\text{Г}}{\text{Ц}}\right)\right)$, триптофану $\left(\left(\frac{\text{А}}{\text{Т}} \frac{\text{Ц}}{\text{Г}}\right) \Rightarrow \left(\frac{\text{Т}}{\text{А}} \frac{\text{Ц}}{\text{Г}}\right)\right)$ та тирозину $\left(\left(\frac{\text{А}}{\text{Т}} \frac{\text{Т}}{\text{А}}\right) \Rightarrow \left(\frac{\text{Т}}{\text{А}} \frac{\text{Т}}{\text{А}}\right)\right)$, з яких тільки глютамін належить до статистів.

Висновки. Таблиця 5, як і все, про що йшла мова в статті, насамперед, демонструє можливу тенденцію пошуків, спрямованих на вдосконалення нашого розу-

міння відповідності білок – нуклеїнова кислота. Зокрема, одержання відповідей на питання, перераховані на початку статті, особливо на питання про те – як саме інформація про амінокислоти записана в ДНК.

1. Азнакаев Е. Г. Біофізика: Підручник. – К., 2005. 308 с.
2. Давидов А. С. Биология и квантовая механика. – К., 1979. 296 с.
3. Дубинин Н. П. Общая генетика. – М., 1970. 590 с.
4. Инге-Вечтомов С. Г. Трансляция как способ существования живых систем, или в чем смысл "бессмысленных" кодонов. // Соросовский образовательный журнал. – 1996. – №12. – С. 2–10.
5. Крик Ф. Генетический код (I). // В кн.: Структура и функция клетки, пер. с англ. – М., 1964. – с. 9–23.
6. Крик Ф., Барнетт Л., Бреннер С., Уоттс-Тобин Р. Общая природа генетического кода для белков. // В сборнике: Молекулярная генетика, пер. с англ. – М., 1963. с. 33–50.
7. Ниренберг М. Генетический код (II). // В кн.: Структура и функция клетки, пер. с англ. М. 1964. с. 24–41.
8. Петров Э. Г. Физика переноса зарядов в биосистемах. – К., 1984. – 368 с.
9. Ратнер В. А. Генетический код как система. // Соросовский образовательный журнал. – 2000. – Т. 6, №3. – С. 17–22.
10. Сойфер В. Н. Молекулярные механизмы мутагенеза. – М., 1969. – 511 с.
11. Супрун А. Д., Прилуцкий Ю. І. Основи теорії білкових молекул. – К., 2003. 99 с.
12. Супрун А. Д., Данилова В. М., Прилуцкий Ю. І., Шут А. М. Фізика функціонування білків. – К., 2004. 90 с.
13. Супрун А. Д. Квантова теорія конформаційних збуджень білкових молекул. – К., 2005. – 113 с.
14. Фриленд С., Херст Л. Закодирування еволюція. // В мире науки. Биотехнологии. – 2004. – №7. – <http://www.sciam.ru/2004/7/biotechnology.shtml>.

Надійшла до редакції 18.11.11

УДК 621.315

С. Хрипко, канд. фіз.-мат. наук, проф.

ВПЛИВ УМОВ АНОДУВАННЯ НА ВЛАСТИВОСТІ ПОРУВАТОГО КРЕМНІЮ P-ТИПУ

*Досліджували вплив питомого опору кремнію р типу, густини струму анодування і часу анодування на поруватість, товщину та швидкість пороутворення поруватого кремнію. Зразки були виготовлені в електроліті з сумішшю фтористоводневої кислоти (48% HF) та ізопропилового спирту (CH₃CH(OH)CH₃). На пластинах легованих бором з питомим опором 0.005 Ом*см–40 Ом*см можна отримувати шари поруватого кремнію завтовшки 0.5–10 мкм, з поруватістю 10%–40%.*

*Investigated the influence of resistivity p-type silicon, anodization current density and anodizing time on the porosity, thickness and rateformation porous silicon. Samples were prepared in an electrolyte mixture of hydrofluoric acid (48% HF) and isopropanol (CH₃CH(OH)CH₃). In boron doped wafers with resistivity of 0.005 Ohm*cm–40 Ohm*cm may be obtained porous silicon layers of thickness 0.5–10 microns, porosity of 10%–40%.*

Вступ. Електрохімічне травлення у фтористоводневій кислоті (HF) відома технологія для виготовлення різного роду кремнієвих структур, які застосовуються у фотоніці, мікроелектроніці, біосенсоріці та інших галузях [2]. Вперше поруватий кремній був виготовлений у 1955 році А. Ухліром в Bell Laboratory під час дослідження процесу електрополірування кремнію в розчинах HF [10]. Було повідомлено про осадки червоного, чорного та коричневого кольорів, які спостерігались у процесі електрополірування. Через рік Фуллер і Дітценбергер [7] повідомили про подібні хімічні відкладення на Si під час його занурення у розчин HF-HNO₃. У 1958 році Тернер [14] виготовив електрохімічним методом поруватий Si та назвав його анодованим поруватим шаром кремнію.

Протягом останніх років було опубліковано чимало робіт [1,3-5,9,12,13,15,18-20], пов'язаних з дослідженнями впливу окремих умов процесу анодування на формування поруватого кремнію, але вивченню одночасного впливу декількох складових процесу електрохімічного травлення Si на параметри поруватого кремнію присвячено небагато публікацій [6,8,17]. Почасти це пов'язано із значною кількістю незалежних параметрів процесу (струму травлення, складу електроліту, рівня легування пластин, тривалістю анодування, рівня освітлення, конструкції електролітичної комірки, тощо), а частково через те, що хімічні механізми та процеси пороутворення залишаються в значній мірі невідомими.

Дослідження впливу декількох факторів процесу електролітичного анодування на властивості шарів поруватого кремнію важливо, як для подальшого розуміння хімічних механізмів травлення, так і для систематизації параметрів поруватого кремнію. Мета роботи полягає у дослідженні параметрів процесу анодування пластин кремнію р – типу на властивості шарів поруватого кремнію.

Експеримент. Для проведення досліджень використовували пластини монокристалічного кремнію, з діаметром 75 мм, леговані бором, які мають наступні величини питомого опору: 40 Ом*см, 7 Ом*см, 0.5 Ом*см, 0.1 Ом*см, 0.04 Ом*см, 0.01 Ом*см, 0.005 Ом*см. Фронтальна поверхня пластин була полірованою, а зворотна – хімічно травленою. На зворотному боці пластин, для створення вбудованого електричного поля, за допомогою двостадійної дифузії бору було сформовано суцільний р⁺ шар завтовшки 1 мкм з поверхневою концентрацією бору 10²⁰ см⁻³.

Після промивання у деіонізованій воді і сушіння у центрифугі пластини зважували на лабораторних аналітичних терезах. Анодування відбувалось у електролітичному пристрої (рис.1), де фронтальний бік пластини знаходився у контакті з електролітом, а зворотний – у пружному контакті з металевим анодом. Катод було виконано з платини у формі сітки, а складові частини ванни – з фторопласту. У якості електроліту була використана суміш фтористоводневої кислоти (48% HF) та ізопропилового спирту (CH₃CH(OH)CH₃). Процес анодування відбувався у відсу-

тності освітлення. Після завершення анодування пластина піддавалась сушінню, а потім знову зважувалась.

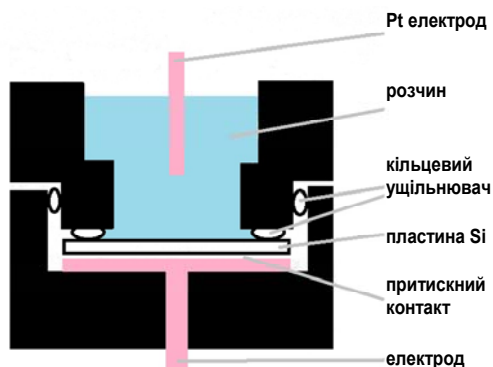


Рис.1. Схематичне зображення пристрою для анодування

Товщина шару поруватого кремнію вимірювалась за допомогою косої шліфа під кутом 5° . Для цього використовувалась алмазна паста ACM 2/1 та хромовий травник. Поруватість (P) визначалась за виразом [11]:

$$P = \left[(\rho_M - \rho_P) / \rho_M \right] \cdot 100\%, \quad (1)$$

де ρ_M та ρ_P – щільність монокристалічного ($2,33 \text{ г/см}^3$) й поруватого кремнію, відповідно;

$$\rho_P = \rho_M \left\{ 1 - \left[d_P \cdot (m_1 - m_2) / d_{\text{ш}} \cdot m_1 \right] \right\}, \quad (2)$$

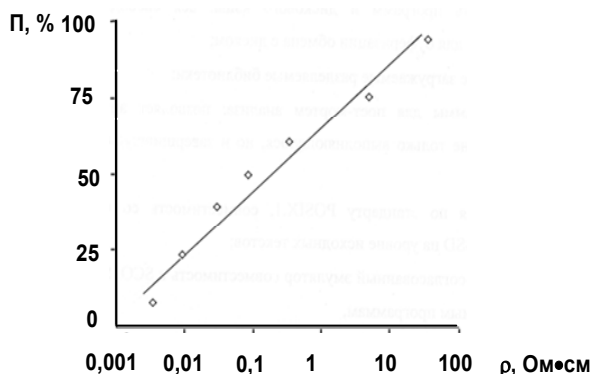


Рис.2. Залежність поруватості від питомого опору кремнію

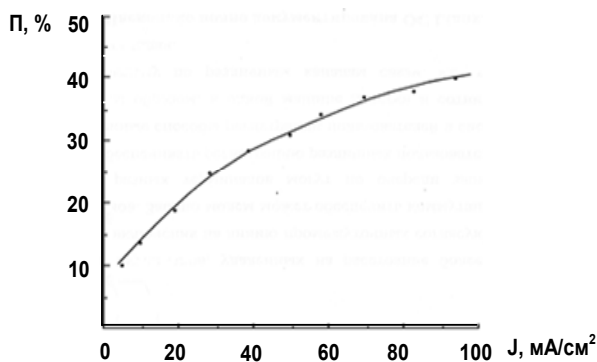


Рис.4. Залежність поруватості від густини анодного струму

Головними факторами, які впливають на поруватість та товщину поруватих шарів є густина анодного струму та час анодування. Травлення кремнію здійснювалось у гальваностатичному режимі при густині струму в межах 5 мА/см^2 – 100 мА/см^2 , а час анодування змінювався від 15 с до 500 с. На рис. 4 зображена залежність поруватості від густини анодного

де m_1 та m_2 – маса пластини до та після анодування, відповідно; d_P та $d_{\text{ш}}$ – товщина пластини й шару поруватого кремнію, відповідно.

Результати та обговорення. Питомий опір напівпровідника, як відомо [16], визначається кількістю домішок, у нашому випадку кількістю бору в кремнії. Наявність дірок в кремнії, у відповідній кількості, сприяє прискоренню швидкості електрохімічних реакцій та процесу пороутворення.

На рис. 2 наведена експериментальна залежність поруватості шарів поруватого кремнію від питомого пору (ρ) пластин монокристалічного кремнію. Анодування здійснювалось при густині струму 25 мА/см^2 протягом 50 с. Товщина поруватого кремнію складала 2.2 мкм. Можна бачити, що поруватість змінюється від 10% для кремнієвих пластин з питомим опором $0.005 \text{ Ом} \cdot \text{см}$ до 85% для пластин з питомим опором $40 \text{ Ом} \cdot \text{см}$. На низькоомних зразках структура поруватого кремнію являла собою мережу кристалітів, у той час як на високоомних зразках – нанопористу систему.

У той же самий час на попередніх зразках, виготовлених за тими ж умовами, залежність швидкості пороутворення (v) від питомого опору кремнію має зовсім протилежний вигляд (рис. 3). Низькоомні зразки мають швидкість травлення у 3 рази вищу (80 нм/с) за високоомні (25 нм/с), ми пов'язуємо цей факт з наявністю значно більшої кількості дірок у кремнії p^+ -типу, які приймають участь у процесі анодування.

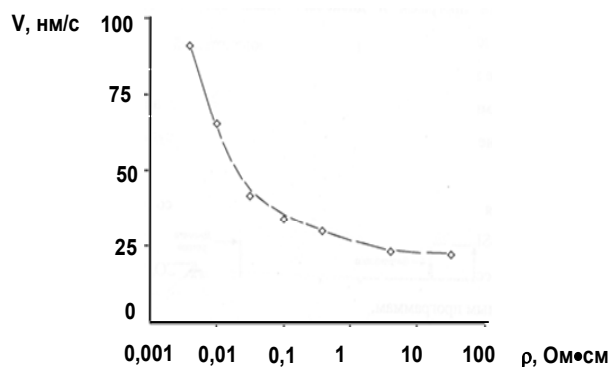


Рис.3. Залежність швидкості пороутворення від питомого опору кремнію

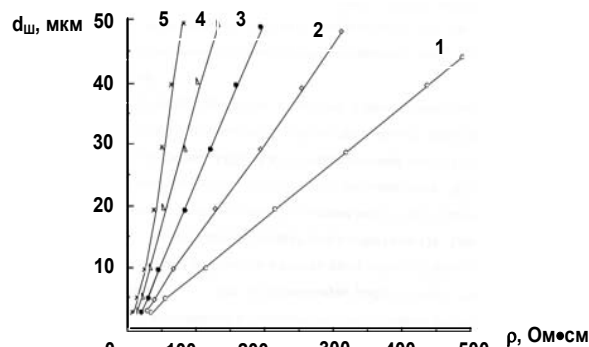


Рис.5. Залежності товщини шарів поруватого кремнію від часу при різних значеннях густини струму анодування: 1 – 5 мА/см^2 ; 2 – 15 мА/см^2 ; 3 – 25 мА/см^2 ; 4 – 50 мА/см^2 ; 5 – 100 мА/см^2

струму. Як можна бачити зростання останньої веде до збільшення поруватості шарів поруватого кремнію за слабкою квадратичною залежністю, яка досягає свого максимуму при 100 мА/см^2 і становить приблизно 42%. Ці результати були досягнуті при товщині шарів поруватого кремнію 2 мкм.

Вплив часу анодування при різних величинах густини струму анодування демонструє лінійний характер залежності зростання товщини шару поруватого кремнію (рис.5). Цей факт пов'язаний з тим, що на цьому етапі анодування на межі розділу кремній - електроліт концентрація HF підтримується постійною, а лімітуючим процесом тут є електрохімічна реакція.

В експериментах постійно здійснювалось вимірювання ваги пластин. За результатами вимірювань та обчислень за формулою (2) ρ_p змінюється у межах 0.98–2.22 г/см³ в залежності від умов анодування.

Висновки та одержані результати.

1. Встановлено, що вплив часу анодування при різних величинах густини струму анодування демонструє лінійний характер залежності зростання товщини шару поруватого кремнію.

2. Зростання густини анодного струму від 5 мА/см² веде до збільшення поруватості шарів поруватого кремнію за слабкою квадратичною залежністю, яка досягає свого максимуму при 100 мА/см² і становить приблизно 42%.

3. Використаний в роботі розчин фтористоводневої кислоти та ізопропилового спирту дозволяє отримувати шари поруватого кремнію завтовшки 0.5 – 10 мкм, з поруватістю 10% - 40% на пластинах, легованих бором з питомим опором 0.005 Ом*см – 40 Ом*см, при густині анодного струму до 100 мА/см² в інтервалі часу від 15 с до 500 с.

1. Астрова Е.В., Нечитайлов А.А. Краевой эффект при электрохимическом травлении кремния. // ФТП. – 2008. – Т.42. – С.480–484. 2. Astrova E.V., Borovinskaya T.N., Tkachenko A.V., Balakrishnan S., Perova T.S., Rafferty A., Gun'ko Y.K.. Morphology of Macro-pores formed by Electrochemical Etching of p-Type Si // Journal of Micromechanics and Microengineering. – 2004. – V.14. – PP.1022–1028. 3. Воробець М.М., Воробець Г.І., Волощук А.Г., Тевтуль Я.Ю. Вплив фінішної обробки кремнієвих пластин на кінетику формування поруватого кремнію // Наук. вісник ЧНУ. Чернівці. – 2009. – в.453.: Хімія. – С.69–74. 4. Canham L. Properties

of porous silicon. // Institution of Engineering and Technology. – 1997. – Vol. 18. – PP.1–405. 5. Dubey R.S., Gautam D.K. Synthesis and Characterization of Nanocrystalline Porous Silicon Layer for Solar Cells Applications. // Journal of Optoelectronic and Biomedical Materials. – 2009. – V.1. – PP. 8–14. 6. Гаєрилин Е.Ю. Морфологические особенности зарождения пор в процессе формирования макропористого кремния. // Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук. – Черноголовка. ИПТМиОМ. – 2006. – 180 с. 7. Fuller C.S., Ditzemberger J.A. Diffusion of Donor and Acceptor Elements in Silicon // J. Appl. Phys. – 1956. – V.27, PP. 544–553. 8. Хрипко С.Л. Властивості шарів поруватого кремнію та епітаксialних шарів на його поверхні // Вісник СумДУ. Серія Фізика, математика, механіка. – 2007. – №1. – С.157–162. 9. Мельниченко М.М., Свєженцова К.В., Шмирева О.М., Сизов Ф.Ф. Особливості формування поруватого кремнію на текстурованій поверхні фотоелектричних перетворювачів // Наукові вісті НТУУ "КПІ". – 2005. – № 2. – С. 20–24. 10. Muller G., Friedberger A., Knese K. Porous Silicon Based MEMS// Handbook of Silicon Based MEMS Materials and Technologies. – 2010. – PP. 409–431. 11. Николаев К.П., Немировский Л.Н., Новицкий В.М. и др. Особенности формирования пористого кремния на слаболегированных подложках из кремния электронного типа проводимости. // Электронная техника. Сер. 2. Полупроводниковые приборы. –1985. – в.5. – С. 81–85. 12. Ogata Y.H., Yoshimi N., Yasuda R., Tsuboi T., Sakka T., Otsuki A. Structural change in p-type porous silicon by thermal annealing. // Journal of Appl. Phys. – 2001. – V. 90. – PP. 6487–6492. 13. Ouyang H., Christophersen M., Fauchet P.M. Enhanced control of porous silicon morphology from macropore to mesopore formation // Physica Status Solidi A. – 2005. – V. 202. – PP. 1396–1401. 14. Turner D. Electropolishing silicon in hydrofluoric acid solutions // J. Electrochem. Soc. – 1958. – V.5. – P. 402–405. 15. Yongquan Qu, Lei Liao, Yujing Li, Hua Zhang, Yu Huang, Xiangfeng Duan. Electrically Conductive and Optically Active Porous Silicon Nanowires. // Nano Letters. – 2009. – V.9. – PP. 4539–4543. 16. Зі С. Фізика напівпровідникових приборів. – М., – 1984. – 456 с. 17. Зимин С.П. Электрофизика пористого кремния и структур на его основе // Диссертация на соискание ученой степени доктора физико-математических наук. – Ярославль, ЯГУ. – 2003. – 305 с. 18. Zhang X.G. Morphology and Formation Mechanisms of Porous Silicon. Journal of the Electrochemical Society. – 2004. – V.151, №1, – PP. C69–C80. 19. Zheng J., Christophersen M., Bergstrom P. Formation technique for macroporous morphology superlattice. // Physica Status Solidi A. – 2005. – V. 202. – PP. 1662–1667. 20. Zhong X, Qu Y, Lin YC, Liao L, Duan X. Unveiling the formation pathway of single crystalline porous silicon nanowires. // ACS Appl. Mater. Interfaces. – 2011. – V.3. – PP. 261–270.

Надійшла до редакції 01.09.11

УДК: 538.9+536.7+539.2

А. Шірінян, канд. фіз.-мат. наук, доц., Ю. Білогородський, асп.

ОЦІНКА ВПЛИВУ РОЗМІРУ МЕТАЛЕВОЇ НАНОСИСТЕМИ НА ЕНЕРГІЮ МІЖАТОМНОЇ ВЗАЄМОДІЇ

Автори пропонують теоретичну оцінку залежності потенційної енергії взаємодії атомів від розміру на підставі наявних експериментальних даних про параметри решітки кристалічних нанокластерів. Результати дозволяють запропонувати новий спосіб термодинамічного опису нанокластерів.

Authors offer the theoretical estimation for the dependence of potential energy of atomic interaction on the size based on the existing experimental data about the lattice parameters of the crystalline nanophases. The results allow one to offer the method of the thermodynamic description for nanophases.

Вступ. Проблема опису впливу розміру на властивості і стабільність наносистем є однією з центральних наукових проблем сучасної фізики конденсованого середовища. Наноматеріали демонструють нові фізико-хімічні властивості, які часто не можуть бути пояснені традиційними уявленнями [1;8;10]. Пояснити, наприклад для тонких суцільних плівок, експериментальні розмірні залежності поверхневої енергії за рахунок кривизни поверхні неможливо. На нашу думку, така розмірна залежність є наслідком впливу не тільки кривизни поверхні, скільки розмірно-залежної зміни ефективної парної енергії взаємодії атомів наноматеріалу, не тільки на поверхні матеріалу, але і в середині, в об'ємі речовини. У зв'язку з цим виникає необхідність окремого дослідження енергетичних залежностей і атомної взаємодії в наносистемах.

Зміна розмірів наносистеми може змінювати густину речовини в рівноважному стані [1; 10]. Цей досить простий експериментальний факт приводить до нової ідеї існування розмірної залежності середньої потенціальної енергії взаємодії атомів в середині наноматеріалу.

Розмірно-залежна поведінка повинна спостерігатися також і для багатьох інших властивостей дисперсних систем, наприклад, таких як модуль Юнга, температура Дебая, теплоємність. Цікаво відмітити, що подібна поведінка може існувати в інших дисциплінах. Скажімо, в економіці існує так звана "економіка масштабу", де розглядається вплив розміру фірми на рентабельність роботи [11; 28], в біології та описовій статистиці розглядають так звану статистичну важливість [19], в освіті – взаємодіювання між розміром групи і студентськими досягненнями, якістю знань учнів [15; 17].

Опис впливу розмірів на властивості і стабільність наноматеріалів припускає розуміння проблеми на атомному рівні і в багатьох випадках базується на побудованні функцій міжатомної взаємодії. З цих позицій зрозуміти розмірну залежність фізичних величин для наноматеріалів можна з таких міркувань. Для сферично-симетричних тіл це може бути зв'язано, наприклад, із зміною Лапласового тиску з розмірами, і, відповідно, зміною середньої міжатомної відстані сусідніх атомів, що, у свою чергу, може приводити до зміни густини поверхневої енергії [4] і

потенційної енергії взаємодії атомів в середині наноматеріалу. Іншим чинником, що приводить до розмірної залежності потенційної енергії взаємодії атомів може бути наявність підвищеної дефектності наноматеріалів. Наприклад, наявність і зміна концентрації вакансій із зменшенням розмірів може приводити до зміни координаційного числа атомів [14]. Тому, якщо застосувати термодинамічний опис, наприклад, до бінарної наносистеми з використанням моделі локально-конфігураційної взаємодії [7] типу моделі регулярного розчину (де зазвичай для знаходження внутрішньої енергії використовується енергія міжатомної взаємодії), то стає зрозумілою необхідність обліку такої розмірної залежності.

Основну ідею запропонованого дослідження можна умовно інтерпретувати за аналогією як "ефект розміру багатопверхового будинку": "взаємодія і скоординовані дії людей і найближчих сусідів, що живуть в одному багатопверховому будинку", будуть різними для малої і великої будівлі. У нашому випадку будівля це наноматеріал, а сусіди - атоми. Іншими словами, властивості наноматеріалів стають залежними для розміру і можна запропонувати атомну гіпотезу: "найближча взаємодія і скоординовані дії атомів в наноматеріалі будуть різними в залежності від розміру матеріалу". Основна фізична причина існування такої залежності полягає в тому, що варіація за розміром приводить до зміни числа атомів в атомних координаційних сферах і змінює взаємодію. Метою нашого дослідження є теоретичний опис впливу розміру металевої наносистеми на енергію міжатомної взаємодії на основі запропонованої атомної гіпотези.

У представленій роботі спочатку обговорюються експериментальні результати (параграф 2). Далі проводиться теоретична оцінка на прикладі ГЦК металу (параграф 3) і показується можливість використання отриманих результатів (параграф 4) в термодинаміці. У останній частині роботи приводяться заключні зауваження.

Експериментальні дані щодо впливу розміру наносистеми. Експериментальні дані для металевих наносистем показують зміну періоду решітки із зменшенням розмірів [3; 6]. Аналогічні результати дають методи Монте-Карло розрахунків ГЦК структур [3;5-6]. У більшості експериментів отримана оптимальна структура нанорозмірних плівок і частинок металів виявляється ГЦК. Наприклад, електронографічні дослідження плівок Ta, Nb, W, Mo виявляють ГЦК структуру з середнім розміром 5–10 нм замість звичної ОЦК структури [3;5–6]. Для рідкісноземельних металів Y, Gd, Tb, Ho, Tm експериментально отримані ГЦК структури замість ГЦУ (як це для масивних кристалів) [21]. Експериментальні результати для наноматеріалів часто дають величину відносної зміни параметра решітки $\Delta a/a_\infty$ в межах 1–2% [16;26].

Приведені експериментальні результати показують, що існують конкуруючі причини зміни періодів решітки в наноматеріалах (рис. 1). До того ж на поведінку наноматеріалів накладаються експериментальні похибки приладів і погрішності методик. Водночас в більшості випадків набуті в експериментах значення для параметрів решітки металів з достатнім ступенем точності можуть бути описані за допомогою функції апроксимації гіперболічного типу:

$$a(L) = a_\infty (1 + b/L) \quad (1)$$

Тут L – характерний розмір наносистеми (товщина плівки h , діаметр або радіус наночастинки R), a_∞ – асимптотичне значення параметра решітки для великих розмірів, b – параметр апроксимації.

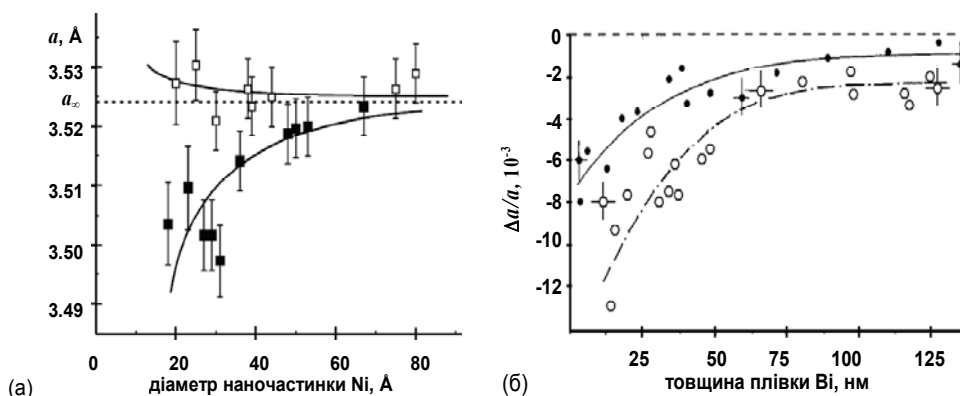


Рис. 1 Залежність параметру решітки наноматеріалів ГЦК металів від розміру: (а) – для наночастинок Ni, що отримані різними швидкостями конденсації (■ – 28 Å/сек, □ – 4 Å/сек) [1], (б) – для наноплівки Bi, що отримані на підложці вуглецю (●) і на формварній підложці (○) [16].

Скористаємося цими результатами для теоретичної оцінки, заснованої на мікроскопічній моделі взаємодії атомів.

Теоретична оцінка. Фундаментальною проблемою моделювання твердих тіл є адекватний опис потенціалу міжатомної взаємодії. Спроби отримати універсальний потенціал міжатомної взаємодії в аналітичному вигляді, який дозволить би вирішувати весь клас завдань статистичного моделювання поки залишаються невдалими, насамперед, унаслідок відмінності електронної структури взаємодіючих атомів. Тому автори частіше використовують емпіричні потенціали, де функції запропоновані таким чином, що всі стійкі потенційні криві можуть бути апроксимовані певними алгебраїчними залежностями.

Одним з таких потенціалів є експоненціальний потенціал Морзе (P. M. Morse), запропонований в 20-х роках минулого сторіччя. Використання спектроскопічних даних дозволило Морзе підібрати параметри потенціалу для великого класу різних молекул, інертних газів в металах. Для опису стану твердого тіла і властивостей кубічних кристалів потенціал Морзе був вдало застосований в роботах Слатера (Slater J.) і пізніше Торенса (Torrens I.), Жіріфалько (Girifalco L.) і Вейзера (Weizer V. G.), які використовували експериментальні значення енергії паротворення, параметра решітки, коефіцієнта стисливості [2;12;18;24;27].

Потенціал Морзе може бути представлений у такому вигляді [18;27]:

$$U(r) = U_0 \left(\exp \{ -2\alpha(r-r_0) \} - 2 \exp \{ -\alpha(r-r_0) \} \right), \quad (2)$$

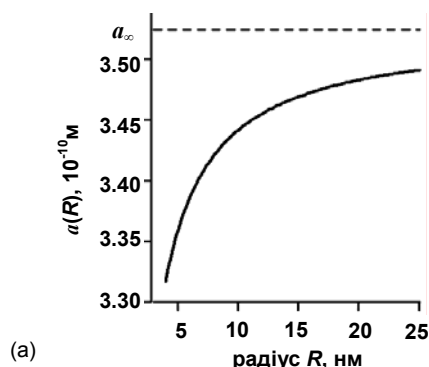
де $U_0 = |U(r_0)|$ і α – параметри енергії дисоціації пари атомів і ступеня ангармонізму потенційної енергії відповідно; r_0 – рівноважна відстань між двома атомами, $\Delta r = r - r_0$ – зсув атома із стану рівноваги, r – відстань між атомами.

Потенціальна функція Морзе часто застосовується для моделювання ковалентних молекул, дефектів кубічних кристалів, ОЦК, ГЦК, ГШУ металів і досить добре вивчена [13;20]. Заслугує уваги той факт, що перерозподіл зарядів на поверхні металів вимагає врахування кулонівської (ион-електрон-ион) складової взаємодії атомів, яке залишається поза увагою в багатьох парних потенціалах, у тому числі в потенціалі Морзе. Детальні дослідження різних авторів показують, що далекодіюча частина потенціалу Морзе гірше узгоджується з експериментальними даними, оскільки в цій частині відстані обернена ступеня залежності працює краще за експоненціальну і навіть можуть існувати осциляційні “хвости” у профілі потенціалу [22;23;26]. При $r = 0$ значення потенціалу Морзе є кінцевим, що також обмежує його застосування. Проте він задовільно описує коливальні рівні кристалів, оскільки для них важлива область відстаней в околі мінімуму r_0 .

Виконаємо теоретичне оцінювання розмірного ефекту за допомогою потенціалу Морзе. Для випадку суцільної плівки завтовшки h експериментальна формула (1) дозволяє оцінити відстань між найближчими атомами в ГЦК металі, а саме, перша координаційна сфера для такого металу визначиться як $r_{opt} = a(h)/\sqrt{2}$. Якщо підставити цей вираз у формулу для енергії (2), то отримаємо залежність енергії міжатомної взаємодії в першій координаційній $\Phi(R) = U(r_{opt})$ як функцію товщини плівки:

$$\Phi(h) = U_0 \left(\exp \left\{ -\frac{2\alpha \cdot a_\infty}{\sqrt{2}} \left(1 - \frac{r_0 \sqrt{2}}{a_\infty} + \frac{b}{h} \right) \right\} - 2 \exp \left\{ -\frac{2\alpha \cdot a_\infty}{\sqrt{2}} \left(1 - \frac{r_0 \sqrt{2}}{a_\infty} + \frac{b}{h} \right) \right\} \right) \quad (3)$$

Таким чином, отримаємо важливий і головний результат – наявність розмірної залежності енергії міжатомної взаємодії (3).



Це і є “ефект багатоповерхівки”: якщо міняється товщина плівки, то міняється і середня енергія міжатомної взаємодії.

Подібне дослідження може бути застосовано і для наночастинок. Для прикладу ми знайшли параметр апроксимації b для наночастинок Ni, отриманих при конденсації атомів на підкладку [1] і побудували графіки залежності параметра решітки $a(R)$ за формулою (1) і енергії міжатомної взаємодії $\Phi(R) = U(r_{opt})$ за формулою (2) від радіуса R наночастинки (рис. 2). Знов отримуюмо аналогічний результат про наявність розмірної залежності, подібної (3).

Детальний аналіз потенціалу Морзе для ГЦК структур металів показує, що внесок найближчих сусідніх атомів в енергію взаємодії атома з решіткою складає близько 75%, внесок інших координаційних сфер – близько 20% і близько 5% доводиться в середньому на пружну взаємодію, обумовлену можливим відхиленням положення атомів від рівноважної відстані r_0 між атомами [25].

Скористаємося отриманим результатом і покажемо приклад можливого використання приведеного підходу для термодинамічного опису стану наносистеми.

Термодинамічне наближення для опису наноплівки. Розглянемо випадок суцільної біметалічної плівки товщиною h . Припустимо, що потенціал парної взаємодії атомів (3) в суцільній наноплівці (в результаті кореляції між товщиною плівки і оптимальним розташуванням атомів в плівці) в першому наближенні можна записати у вигляді розкладу в ряд Тейлора:

$$\Phi(h) = \Phi_\infty \{ 1 - \eta/h \}.$$

Тут Φ_∞ – потенціал міжатомної взаємодії в об'ємній фазі, який відповідає діаграмі стану масивного матеріалу, h – товщина наноплівки. Величина η – параметр апроксимації, який залежить від типу структури, сорту атомів.

Базовою гіпотезою, виникаючою з нашого розгляду, для бінарної плівки може стати наближення (4):

$$\begin{aligned} U_{AA}(h) &= U_{AA} \left(1 - \frac{\eta_{AA}}{h} \right), \\ U_{BB}(h) &= U_{BB} \left(1 - \frac{\eta_{BB}}{h} \right), \\ U_{AB}(h) &= U_{AB} \left(1 - \frac{\eta_{AB}}{h} \right) \end{aligned} \quad (4)$$

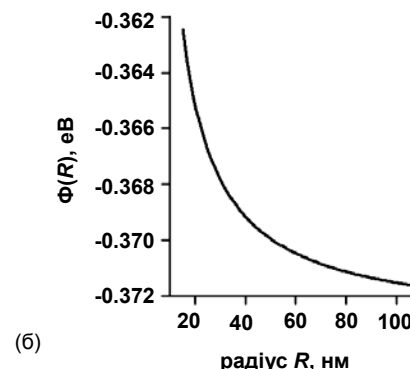


Рис. 2 Теоретичний розрахунок розмірного ефекту для ГЦК наночастинок Ni:

(а) – функціональна апроксимація $a(R) = a_\infty (1 + b/R)$ для параметра решітки, отриманого експериментальним шляхом при конденсації атомів на підкладку із швидкістю 28 Å/сек, що показано на рис. 1а [1];

(б) – функціональна залежність енергії міжатомної взаємодії (2), отримана за допомогою апроксимації на рис. 2а.

Параметри для Ni: $r_0 = 2.78 \cdot 10^{-10}$ м, $\alpha = 1.4199 \cdot 10^{10}$ м, $U_0 = 0.4205$ еВ, $a_\infty = 3.524 \cdot 10^{-10}$ м, $b = 2.304 \cdot 10^{-10}$ м для змінного радіусу.

Тут $\Phi_{AA}(h)$, $\Phi_{BB}(h)$ і $\Phi_{AB}(h)$ є енергіями парної взаємодії атомів сорту А, В і між собою, відповідно в наноматеріалі. Величини Φ_{AA} , Φ_{BB} і Φ_{AB} є відповідними енергіями взаємодії атомів для макроскопічного зразку. Згідно виразу (4) характеристики наноматеріалу суцільної плівки для великої товщини асимптотично наближаються до відповідних

дії атомів для макроскопічного зразку. Згідно виразу (4) характеристики наноматеріалу суцільної плівки для великої товщини асимптотично наближаються до відповідних

значень в масивних зразках. Такі розмірно-залежні енергії міжатомної взаємодії $\Phi(h)$ можуть знайдені з експериментальних діаграм стану наносистем [1,9].

Отриманий результат (3–4) дозволяє запропонувати новий спосіб термодинамічного опису наночастинок на основі припущення про наявність функціональної залежності енергії міжатомної взаємодії $\Phi(h)$ від розміру наносистеми, яка враховує нелокальність взаємодії атомів, кореляційні ефекти координаційних сфер атомів. Зокрема, на наш погляд, при використанні моделей (ідеального, регулярного або субрегулярного) розчинів в термодинаміці тонких плівок і наносистем енергії міжатомної взаємодії $\Phi(h)$ повинні бути модифіковані з урахуванням вищенаведеного (4).

Для демонстрації такої можливості скористаємося добре відомою моделлю регулярного розчину для конденсованого середовища, яке складається з атомів двох сортів А і В [7]. Підстановка наближення (4) для випадку наночастинок дасть залежності потенціалів Гіббса, в яких внутрішня енергія суміші атомів в певній наночастинці стане залежною від товщини плівки. У загальному вигляді для певної наночастинок плівки товщиною h , складу x і температури T це може бути записано так:

$$\begin{cases} g(x, T, h) = U(x, T, h) + RT \{ x \ln(x) + (1-x) \ln(1-x) \}, \\ U(x, T, h) = U_{\text{bulk}}(x, T) - \frac{e(x, T)}{h}, \\ e(x, T) = [(1-x)G_{AA}\eta_{AA} + xG_{BB}\eta_{BB} + x(1-x)E_{\text{mix}}\eta_{\text{mix}}]. \end{cases} \quad (5)$$

Тут вирази $g(x, T, h)$ і $U(x, T, h)$ характеризують густину потенціалу Гіббса і внутрішню енергію атомів наночастинок; функція $U_{\text{bulk}}(x, T)$ є внутрішньою енергією розчину,

що відповідає об'ємній фазі, $G_{AA} = \frac{ZN_A}{2} U_{AA}$,

$$G_{BB} = \frac{ZN_A}{2} U_{BB}, \quad E_{\text{mix}} = ZN_A \left(U_{AB} - \frac{U_{AA} + U_{BB}}{2} \right),$$

$\eta_{\text{mix}} = \eta_{AB} - \frac{\eta_{AA} + \eta_{BB}}{2}$ – параметр змішування, Z – коор-

динаційне число, N_A – стала Авогадро, R – універсальна газова стала. $e(x, T)$ – функція, яка характеризує швидкість зміни залежності потенціалу Гіббса із зміною товщини певної наночастинок. Таким чином, ми отримали, що для опису регулярного розчину достатньо знати три параметра η_{AA} , η_{BB} , η_{AB} . Аналогічним чином можна отримати, що для опису ідеального розчину достатньо двох параметрів.

Висновки. Огляд експериментальних результатів показав, що, по-перше, густина наноматеріалу змінюється з зміною його розміру, по-друге, залежності для параметрів решітки різних металів з достатнім ступенем точності можуть бути описані за допомогою функціональної апроксимації гіперболічного типу. Отримана експериментальна апроксимація дозволила авторам використати модель Морзе міжатомної взаємодії і вперше теоретично оцінити залежність енергії міжатомної взаємодії від розміру наносистеми і таким чином отримати феноменологічне підтвердження атомної гіпотези, розмірного ефекту на мікроскопічному рівні і важливий для сучасної науки результат.

Авторами аргументовано, що при використанні моделей (ідеального, регулярного або субрегулярного) розчинів в термодинаміці наносистем, енергія парної міжатомної взаємодії і залежності для густини потенціалу Гіббса повинні бути модифіковані з урахуванням функціональної залежності від розмірів відповідних наносистем. Це дозволяє запропонувати термодинамічний опис наночастинок.

Детальний молекулярно-статистичний і молекулярно-динамічний аналіз станів різних наносистем, заснований на мікроскопічному описі поведінки атомів, є предметом подальшого дослідження.

1. Гладких Н.Т., Дукаров С.В., Кришталь А.П., Ларин В. Н., Сухов В.Н., Богатыренко С.И. Поверхностные явления и фазовые превращения в конденсированных пленках. – Х., 2004. 2. Каплан И.Г. Введение в теорию межмолекулярных взаимодействий. – М., 1982. 3. Комник Ю.Ф. Физика металлических пленок. Размерные и структурные эффекты. – М., Атомиздат, 1979. – 264 с. 4. Магомедов М.Н. О зависимости поверхностной энергии от размера и формы нанокристалла // Физика Твёрдого Тела. – 2004. – Т.46. №5. – С. 924–937. 5. Морозов И.Д., Петин В.И., Трусов Л.И., Петрунин В.Ф. Структура и свойства малых металлических частиц // Успехи Физических Наук. – 1981. – Т.133, №4. – С. 653–689. 6. Петров Ю.И. Физика малых частиц. – М., 1982. 7. Пинес Б.Я. Очерки по металлофизике. – Х., 1961. 8. Скороход В. В., Уварова И. В., Рагуля А. В. Фізико-хімічна кінетика в наноструктурних системах. – К., 2001. 9. Ширинян А.С., Белогородский Ю.С. Построение фазовой диаграммы сплошных нанопленок Bi-Sn с помощью модели зависимости потенциалов атомного взаимодействия от размера системы // Металлофизика и Новейшие Технологии. – 2010. Т.32., №11. – С. 1493–1508. 10. Ширинян А.С., Макара В.А. Актуальные проблемы наноматериалов и нанотехнологий // Наносистемы, Нанотехнологии, Наноматериалы. – 2010. – Т.8., №2. – С.223–269. 11. Fiegenbaum A. and Karnani A. Output Flexibility: A Competitive Advantage for Small Firms // Strategic Management Journal. – 1991. – Vol.12. – P. 101–114. 12. Girifalco L.A., Weizer V.G. Application of the Morse Potential Function to Cubic Metals // Physical Review. – 1959. – V.114. – P. 687–690. 13. Hung N.V. and Rehr J.J. Anharmonic correlated Einstein-model Debye-Waller factors // Physical Review B. – 1997. – V.56., №1. – P. 43–46. 14. Jiang Q., Lu H.M., Zhao M. Modeling of surface energy of elemental crystals // Journal Physics: Condensed Matter. – 2004. – V.16., №4. – P. 521–530. 15. Lee, V. E., Loeb, S. School size in Chicago elementary schools: Effects on teachers' attitudes and students' achievement // American Educational Research Journal. – 2000. – Vol. 37. – P. 3–31. 16. Lisgarten N.D., Peppiatt S.J. and Samblest J.R. Lattice parameter changes in thin films of bismuth // Journal of Physics C: Solid State Physics. – 1974. – Vol. 7. – P. 2263–2268. 17. Moody W. B., Bausell R. B., Jenkins J. R. The effect of class size on the learning of mathematics: A parametric study // Journal for Research in Mathematics Education. – 1973. – Vol. 4. – P. 170–176. 18. Morse P.M. Diatomic molecules according to the wave mechanics. II. Vibrational levels. // Physical Review. – 1929. – V. 34. – P. 57–64. 19. Nakagawa, S., Cuthill, I.C. Effect size, confidence interval and statistical significance: a practical guide for biologists. // Biological Reviews Cambridge Philosophical Society. – 2007. – Vol. 82. – P. 591–605. 20. Pirog I.V., Nedosekina I.I., Zarubin I.A. and Shuvaev A.T. Anharmonic pair potential study in face-centred-cubic structure metals // Journal Physics: Condensed Matter. – 2002. – V. 14. – P. 1825–1832. 21. Qi W.H. and Wang M.P. Size and shape dependent lattice parameters of metallic nanoparticles // Journal of Nanoparticle Research. – 2005. – V. 7. – P. 51–57. 22. Rieth M. Molecular Dynamic Calculations for nanostructured systems: PhD Thesis. – Patras, 2000. 23. Schommers W. The effect of van der Waals-type interactions in metals: A pseudopotential model // Z. Phys. B. – 1976. – Vol. 24., №2. – P. 171–175. 24. Slater J.C. Introduction to Chemical Physics. – New York, 1939. 25. Smirnov B.M. Cluster Processes in Gases and Plasmas. – Weinheim, 2010. 26. Sumiyama K., Nakamura Y. Lattice expansion in Fe films produced by sputtering // Transactions of the Japan Institute of Metals. – 1982. – Vol. 23., №23. P. 108–110. 27. Torrens I.M. Interatomic Potentials. – New York, 1972. 28. Wing C., Yiu M. Firm size and performance of manufacturing enterprises in People's Republic of China: The case of Shanghai's manufacturing industries. // Small Business Economics. – 1997. – Vol. 9. – P. 287–298.

Надійшла до редколегії 02.09.11

УДК 53.06

В. Яшук, д-р фіз.-мат. наук, проф., Г. Головач, канд. фіз.-мат. наук, доц., В. Кілін, магістр.

МОДЕЛЬ МАКРОМОЛЕКУЛИ З ОДНОНАПРЯМЛЕНИМ ПЕРЕНЕСЕННЯМ ЕЛЕКТРОННИХ ТРИПЛЕТНИХ ЗБУДЖЕНЬ

Запропоновано нову модель макромолекули, в якій реалізується одностороннє перенесення триплетного збудження. Змодельовано процес перенесення збудження в такій макромолекулі. Проаналізовано визначальні параметри та їх вплив на процес перенесення збудження.

A new model of the macromolecule with unilateral transfer of triplet excitation was proposed. Process of transfer of triplet excitation in such molecule was simulated. Defining parameters and their influence on the transfer of excitation were analyzed.

Вступ. Тенденція зменшення розмірів базових елементів електроніки стимулює розвиток наноелектроніки. Сучасна наноелектроніка, яка здебільшого базується на напівпровідникових елементах, перебуває в стані насичення: при зменшенні розмірів до нанометрових значень починають переважати квантові ефекти. В більшості випадків при переході від мікроелектронних елементів до наноелектронних, квантові ефекти є паразитними. Наприклад, роботі класичного транзистора при зменшенні розмірів перешкоджає тунелювання заряду. Тому актуальним стає розробка базових елементів, які б працювали на квантових ефектах. Одним з можливих напрямків є використання окремої молекули або молекулярної групи в якості такого елемента [1;4].

Базовим елементом може бути макромолекула, в якій реалізується одностороннє перенесення синглетного або триплетного збудження. Копелман [2] вказав на можливість реалізації одностороннього перенесення збудження в одновимірному молекулярному агрегаті за рахунок відмінності в енергетичній будові окремих молекул. Модель макромолекули, в якій забезпечується: 1) поглинання виключно першою ланкою; 2) одностороннє перенесення енергії збудження; 3) локалізація енергії збудження виключно останньою ланкою була побудована В.М.Яшуком [3;5]. На рис.1. зображено ієрархію енергетичних рівнів відповідно до моделі.

Для забезпечення такої ієрархії кожна ланка повинна мати енергетичну будову відмінну від інших, тобто ланки мають бути різними за своєю будовою. Це накладає суттєві обмеження на конструювання такої молекули, а саме, на кількість ланок.

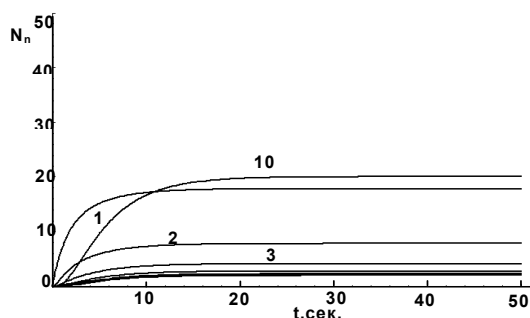


Рис.1. Ієрархія енергетичних рівнів за В.М.Яшуком [5,17]

В даній роботі пропонується нова модель макромолекули, в якій одностороннє перенесення збудження реалізується завдяки зростанню ймовірності передачі енергії між молекулами при зменшенні відстані між ними. За Декстером ймовірність передачі збудження триплет-триплет за рахунок обмінного механізму можна подати в вигляді:

$$W = W_{const} \cdot e^{-2 \cdot \frac{R}{L}}, \quad (1)$$

де L – ефективний середній борівський радіус для збудженого та не збудженого станів, R – відстань між молекулами, W_{const} – константа, не залежна від відстані між молекулами. Ймовірність перенесення збудження є залежною від відстані і її можна промодельовувати в просторі, змінюючи відстань, тобто створити перевагу в перенесенні збудження в певному напрямку.

Це дає можливість побудувати макромолекулу з одностороннім перенесенням збудження розміщуючи хромофори подібно тому, як зображено на рис.2. Хромофори утворюють скінченний ланцюг. Відстань між ланками зменшується на заданий крок зі зростанням номеру ланки, а отже ймовірність передачі збудження буде зростати в напрямку зростання номеру ланки і буде відбуватись одностороннє перенесення збудження.

Для аналізу необхідно отримати залежність концентрації збудження (екситонів) на кожній ланці від часу. Позначимо кількість збуджень на першій ланці N_1 . Тоді для зміни цієї величини можна отримати рівняння:

$$\frac{dN_1}{dt} = W^{III} \cdot N_{ph} - W_{12}^I \cdot N_1 - W^I N_1 + W_{21}^{II} \cdot N_2, \quad (2)$$

де W^{III} – ймовірність поглинання фотона, N_{ph} – кількість падаючих фотонів збудження, W_{12}^I – ймовірність передачі збудження від першої до другої ланки, W_{21}^{II} – ймовірність передачі збудження від другої до першої ланки, $W^{(1)}$ – ймовірність дезактивації збудження випромінювальним або безвипромінювальним шляхом на першій ланці.

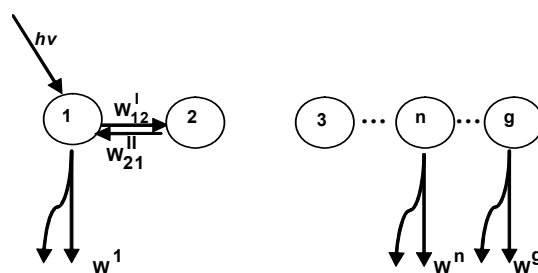


Рис.2. Схема макромолекули

Відповідно для другої і третьої ланки:

$$\frac{dN_2}{dt} = W_{12}^I \cdot N_1 - W^{(n)} \cdot N_2 - W_{21}^{II} \cdot N_2 + W_{32}^{II} \cdot N_3 - W_{23}^I \cdot N_2, \quad (3)$$

$$\frac{dN_3}{dt} = W_{23}^I \cdot N_2 - W^{(n)} \cdot N_3 - W_{32}^{II} \cdot N_3 + W_{43}^{II} \cdot N_4 - W_{34}^I \cdot N_3, \quad (4)$$

де $W^{(n)}$ – ймовірність дезактивації збудження випромінювальним або безвипромінювальним шляхом на будь-якій проміжній ланці. Для n -тої проміжної ланки рівняння матиме вигляд:

$$\frac{dN_n}{dt} = W_{n-1,n}^I \cdot N_{n-1} - W_n^n \cdot N_n - W_{n,n-1}^{II} \cdot N_n + W_{n+1,n}^{II} \cdot N_{n+1} - W_{n,n+1}^I \cdot N_{n+1} \quad (5)$$

І, нарешті, для останньої ланки :

$$\frac{dN_g}{dt} = -W^{(g)} \cdot N_g - W_{g,g-1}^{II} \cdot N_g + W_{g-1,g}^I \cdot N_{g-1}, \quad (6)$$

де $W^{(g)}$ – ймовірність дезактивації збудження випромінювальним або безвипромінювальним шляхом на останній ланці. Отже отримаємо лінійну систему диференціальних рівнянь:

$$\begin{aligned} \frac{dN_1}{dt} &= W^{III} \cdot N_{ph} - W_{12}^I \cdot N_1 - W_{11}^I N_1 + W_{21}^{II} \cdot N_2, \\ \frac{dN_2}{dt} &= W_{12}^I \cdot N_1 - W^{(n)} \cdot N_2 - W_{21}^{II} \cdot N_2 + W_{32}^{II} \cdot N_3 - W_{23}^I \cdot N_3, \\ \frac{dN_3}{dt} &= W_{23}^I \cdot N_2 - W^{(n)} \cdot N_3 - W_{32}^{II} \cdot N_3 + W_{43}^{II} \cdot N_4 - W_{34}^I \cdot N_4, \quad (7) \\ \frac{dN_n}{dt} &= W_{n-1,n}^I \cdot N_{n-1} - W_n^n \cdot N_n - W_{n,n-1}^{II} \cdot N_n + W_{n+1,n}^{II} \cdot N_{n+1} - W_{n,n+1}^I \cdot N_{n+1} \\ \frac{dN_g}{dt} &= -W^{(g)} \cdot N_g - W_{g,g-1}^{II} \cdot N_g + W_{g-1,g}^I \cdot N_{g-1}. \end{aligned}$$



Рис.3. Ієрархія енергетичних рівнів в молекулі.

Врахуємо

$$W_{n,n+1}^I = W_{n+1,n}^{II} \sim e^{-\frac{2 \cdot R_{n,n+1}}{L}}, \quad (8)$$

де L – ефективний середній борівський радіус для збудженого та не збудженого станів, $R_{n,n+1}$ – відстань між молекулами n і $n+1$, очевидно

$$R_{n,n+1} = R_{1,2} - (n-1) \cdot \Delta, \quad (9)$$

де Δ - фіксований крок на який зменшується відстань між молекулами тоді

$$W_{n,n+1}^I = W_{n+1,n}^{II} = W_{const} \cdot e^{-\frac{R_{1,2} - (n-1) \cdot \Delta}{L}} = W_{12}^I \cdot e^{\frac{2 \cdot (n-1) \cdot \Delta}{L}} = W_{12}^I \cdot e^{(n-1) \cdot d} \quad (10)$$

де $d = 2 \cdot \frac{\Delta}{L}$

Можливі такі режими : а) імпульсного збудження ; б) постійного збудження. В першому випадку матимемо $N_1(t=0) = const = N$ і в системі (7) необхідно покласти $W^{III} \cdot N_{ph} = 0$; в другому випадку $W^{III} \cdot N_{ph} = const$ і $N_1(t=0) = 0$. В обох випадках для $N_{n \neq 1}(t=0) = 0$.

На рис. 4–6 зображені розв'язки для різних умов. При обчисленні розв'язків було введено коефіцієнт η :

$$\eta = \frac{W_{g,g-1}^{II}}{W_{g-1,g}^I}, \quad (11)$$

що враховує відмінність ймовірності зворотних переходів $W_{g,g-1}^{II}$ від прямих $W_{g-1,g}^I$ за рахунок різниці між енергетичними рівнями передостанньої і останньої ланок. При розрахунках виявилось, що аналогічна відмінність для першої і другої ланки суттєво не впливає на розв'язки.

В режимі імпульсного збудження (рис.4) зменшення збудження на першій ланці і зростання на останній свідчить про перехід збудження від першої ланки до останньої. Причому розв'язки для проміжних ланок мають максимум, який зсувається по часу для ланок з більшим номером. Якщо ввести умовний коефіцієнт ефективності переносу збудження $N_{10}(t=\tau_{max})/N_1(t=0)$, то при обраних параметрах

$$g = 10, N_1(t=0) = 100, W^{III} \cdot N_{ph} = 0, d = 1, \eta = 0.1,$$

$$W^{(n)} = 10^{(-5)}, W^{(g)} = 5 \cdot 10^{(-1)}, \text{ він складатиме } \approx 0.25,$$

тобто 25 % відсотків збудження досягне останньої ланки.

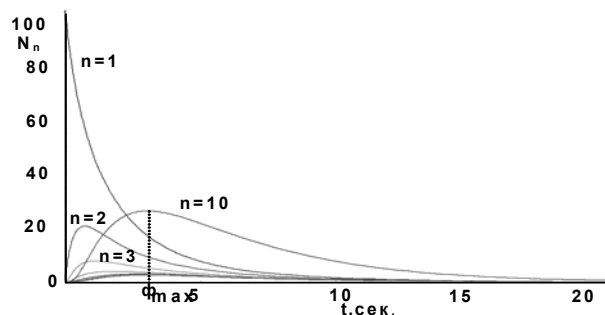


Рис.4. Розв'язки в режимі імпульсного збудження для

$$g = 10, N_1(t=0) = 100, W^{III} \cdot N_{ph} = 0, d = 1,$$

$$\eta = 0.1, W^{(n)} = 10^{(-5)}, W^{(g)} = 5 \cdot 10^{(-1)}$$

В таблиці 1 наведено коефіцієнт передачі при фіксованих параметрах

$$g = 10, N_1(t=0) = 100, W^{III} \cdot N_{ph} = 0, d = 1,$$

$\eta = 0.1, W^{(n)} = 10^{(-5)}, W^{(g)} = 1 \cdot 10^{(-5)}$ для різної кількості ланок.

Таблиця 1

g кількість ланок	$N_{10}(t=\tau_{max}) / N_1(t=0)$ (режим імпульсного збудження)
10	0,55
20	0,35
30	0,24

При збільшенні кількості ланок коефіцієнт передачі зменшується, що створює обмеження кількість ланок. Але як видно з рис.5, змінюючи параметри η і $W^{(g)}$, можна варіювати коефіцієнт передачі.

В режимі постійного збудження (рис.6) відбувається насичення, яке реалізується блуканням збудження в системі. Останнє дозволяє накопичити збу-

дження на останній ланці, що перевищує збудження на першій в декілька десятків разів.

Значення $N_{10}(t=\tau_{нас}) / W^{III} \cdot N_{ph}$ суттєво залежить від величини $W^{(g)}$. Наприклад, якщо при $W^{(g)} = 5 \cdot 10^{(-1)}$ $N_{10}(t=\tau_{нас}) / W^{III} \cdot N_{ph} = 2$, то при $W^{(g)} = 5 \cdot 10^{(-3)}$ вже 1748.

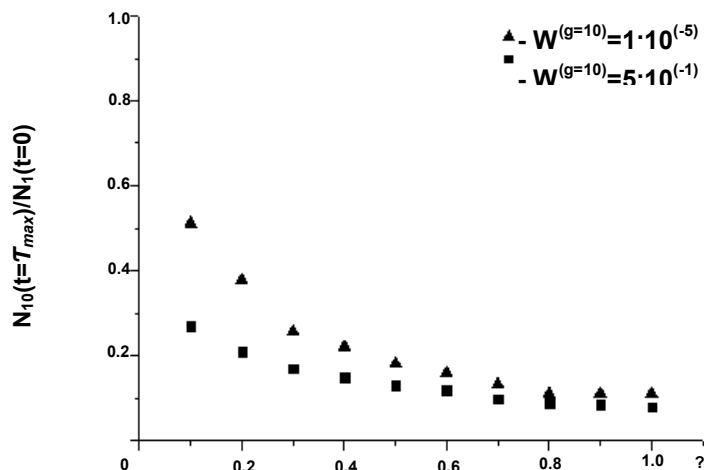


Рис.5. $N_{10}(t=T_{\max}) / N_1(t=0)$ в залежності від параметра η при $g = 10$, $N_1(t=0) = 100$, $W^{III} \cdot N_{ph} = 0$, $d = 1$,

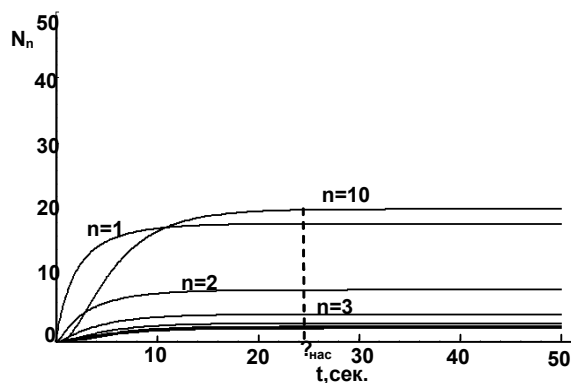
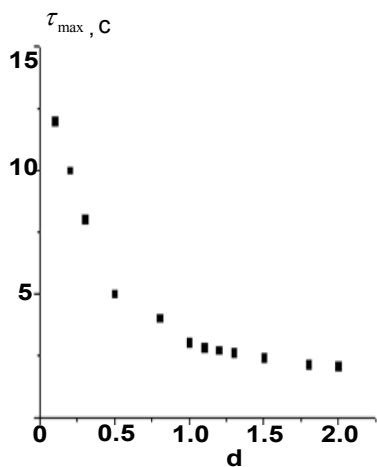


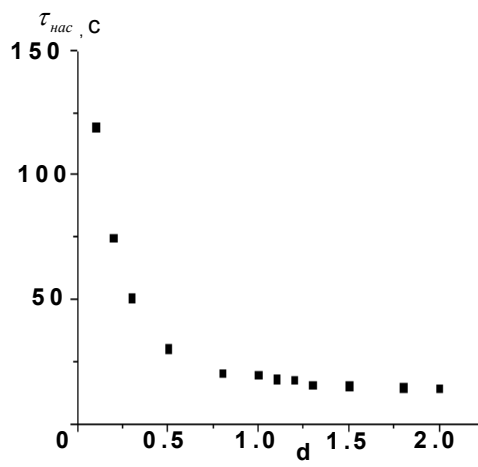
Рис.6. Розв'язок N_{10} в режимі постійного збудження для $g = 10$, $N_1(t=0) = 0$, $W^{III} \cdot N_{ph} = 10$, $d = 1$, $\eta = 0.1$, $W^{(n)} = 10^{(-5)}$, $W^{(g)} = 5 \cdot 10^{(-1)}$

На рис. 7 зображено залежності $\tau_{\max}$ (а) та $\tau_{\text{нас}}$ (б) від d , з яких видно можливість варіювати характерні

часи процесу перенесення збудження від першої ланки до останньої, змінюючи відстань між ланками.



(а)



(б)

Рис.6. Залежність $\tau_{\max}$ та $\tau_{\text{нас}}$ від d , при $g = 10$, $d = 1$, $\eta = 0.1$, $W^{(n)} = 10^{(-5)}$, (а) – $N_1(t=0) = 100$, $W^{(g)} = 5 \cdot 10^{(-1)}$, $W^{III} \cdot N_{ph} = 0$, (б) – $N_1(t=0) = 0$, $W^{III} \cdot N_{ph} = 10$.

Висновки. З проведеного аналізу випливає, що запропонована модель реалізує однонаправлене перенесення збудження. Змінюючи крок зменшення відстані між ланками, можна задавати характерні часи, за які здійснюється передача збудження від першої ланки до останньої. В такій моделі можна суттєво змінювати коефіцієнт передачі, підбираючи положення енергетичних рівнів тільки в першій і останній ланці, що дає можливість конструювати макромолекулу з відносно великою кількістю ланок. В режимі імпульсного збудження можна досягти коефіцієнт передачі, що складає понад 50%. В режимі постійного збудження за рахунок блукання збудження можливо створити інверсну заселеність на останній ланці.

1. *Faidysh A.N., Slobodyanik V.V., Yashchuk V.N.* Intramolecular energy transfer by singlet and triplet excitons in macromolecules. // J. Luminescence. – 1979. – Vol.21. – P. 85–92.
2. *Kopelman R.* Excitons in Pure and Mixed Molecular Aggregates // Records of Chemical Progress, – 1970. – Vol.34 – P. 211.
3. *Огульчанський Т.Ю., Ящук В.М., Савченко І.О., Колендо О.Ю., Сиром'ятніков В.Г.* Деякі макромолекули як базові елементи молекулярної електроніки // Український фізичний журнал. – 1995. – Т.40, №4. – С. 286–287.
4. *Syromyatnikov V.G., Yashchuk V.I.* The applied aspects of polymer photophysics, that contain pi-electron systems in back chain // The Reports of NAS of Ukraine. – 1995. – N12. – P. 56–59.
5. *Syromyatnikov V.G., Yashchuk V.M., Ogul'chansky T.Yu., Savchenko I.O., Kolendo O.Yu.* Some light-sensitive imide molecular systems with the determined functional properties // Molecular Crystals and Liquid Crystals. – 1996. – Vol.283. – P. 293–298.

Надійшла до редколегії 05.09.11

..

Наукове видання



ВІСНИК
КИЇВСЬКОГО НАЦІОНАЛЬНОГО УНІВЕРСИТЕТУ ІМЕНІ ТАРАСА ШЕВЧЕНКА
ФІЗИКА

Випуск 13

Оригінал-макет виготовлено Видавничо-поліграфічним центром "Київський університет"

Автори опублікованих матеріалів несуть повну відповідальність за підбір, точність наведених фактів, цитат, економіко-статистичних даних, власних імен та інших відомостей. Редколегія залишає за собою право скорочувати та редагувати подані матеріали. Рукописи та дискети не повертаються.



Підписано до друку 12.01.12. Формат 60x84^{1/8}. Вид. № Фз2. Гарнітура Arial. Папір офсетний.
Друк офсетний. Наклад 300. Ум. друк. арк. 2.44. Обл.-вид. арк. 2,63. Зам. № 211-5893.

Видавничо-поліграфічний центр "Київський університет"

01601, Київ, б-р Т. Шевченка, 14, кімн. 43,

☎ (38044) 239 32 22; (38044) 239 31 72; (38044) 239 31 58; факс (38044) 239 31 28

E-mail: vydav_polygraph@univ.kiev.ua

WWW: <http://vpc.univ.kiev.ua>