

# ВІСНИК

КІЇВСЬКОГО НАЦІОНАЛЬНОГО УНІВЕРСИТЕТУ ІМЕНІ ТАРАСА ШЕВЧЕНКА

ISSN 1728-2411

ФІЗИКА

13/2011

Засновано 1958 року

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. Кулик, 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, телефон 526-86-76.
Затверджено	Вченю 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, б-р Т.Шевченка, 14, кімн. 43 телефон (38044) 239 3172, 239 3222; факс 239 3128

---

---

## ЗМІСТ

---

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

---

**CONTENTS**

---

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

Вплив часу анодування при різних величинах густини струму анодування демонструє лінійний характер залежності зростання товщини шару порутатого 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)  $r_p$  змінюється у межах 0.98–2.22 г/см<sup>3</sup> 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 порутатого кремнію.

2. Зростання густини анодного струму від 5 мА/см<sup>2</sup> веде до збільшення порутатості шарів порутатого кремнію за слабкою квадратичною залежністю, яка досягає свого максимуму при 100 мА/см<sup>2</sup> і становить приблизно 42%.

3. Використаний в роботі розчин фтористоводневої кислоти та ізопропилового спирту дозволяє отримувати шари порутатого кремнію завтовшки 0.5 – 10 мкм, з порутатістю 10% - 40% на пластинах, легованих бором з питомим опором 0.005 Ом<sup>\*</sup>см – 40 Ом<sup>\*</sup>см, при густині анодного струму до 100 мА/см<sup>2</sup> в інтервалі часу від 15 с до 500 с.

1. Астро娃 Е.В., Нечтайлов А.А. Краєвой 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., Волошук А.Г., Тевтуль Я.Ю. Вплив фінішної обробки кремнієвих пластин на кінетику формування порутатого 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. Гаврилин Е.Ю. Морфологические особенности зарождения пор в процессе формирования макропористого кремния. // Диссертация на соискание учёной степени кандидата физико-математических наук. – Черноголовка. ИПТМиОМ. – 2006. – 180 с. 7. Fuller C.S., Ditzenberger 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 порутатого кремнію та епітаксіальних шарів на його поверхні // Вісник СумДУ. Серія Фізика, математика, механіка. – 2007. – №1. – С.157–162. 9. Мельниченко М.М., Свеженцова К.В., Шмірева О.М., Сизов Ф.Ф. Особливості формування порутатого кремнію на текстуріваний 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., Christoffersen 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. – Р. 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. Зу С. Физика полупроводниковых приборов. – М., – 1984. – 456 с. 17. Зимин С.П. Электрофизика пористого кремния и структур на его основе // Диссертация на соискание учёной 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., Christoffersen 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 нанофаз. Результати дозволяють запропонувати новий спосіб термодинамічного опису нанофаз.**

**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 стільки 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 потенційної енергії взаємодії атомів в середині наноматеріалу.

Розмірна-залежна поведінка повинна спостерігатися також і для багатьох інших властивостей дисперсних систем, наприклад, таких як модуль Юнга, температура Дебая, теплосмінність. 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 – взаємовідношення 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 побудуванні функції міжатомної взаємодії. З цих позицій зrozуміти 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 багатоповерхового будинку": "взаємодія і скоординовані дії людей і найближчих сусідів, що живуть в одному багатоповерховому 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 представлений 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.

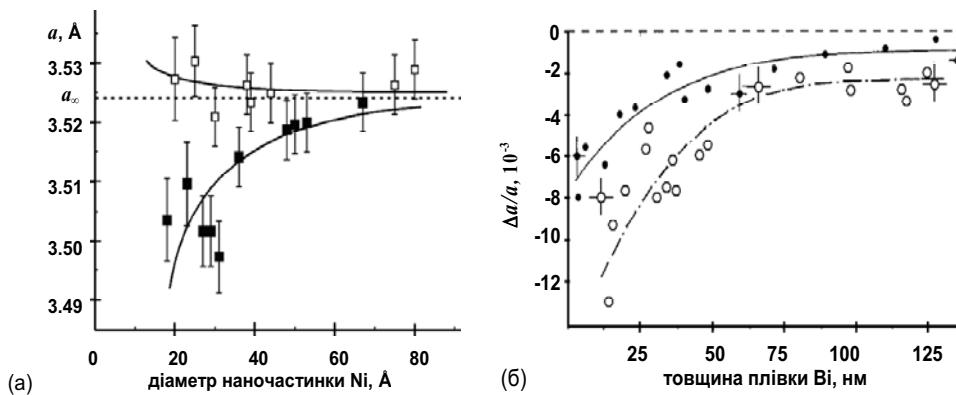


Рис. 1 Залежність параметру решітки наноматеріалів ГЦК металів від розміру: (а) – для наночастинок Ni, що отримані різними швидкостями конденсації (■ – 28 Å/сек, □ – 4 Å/сек) [1], (б) – для наноплівок Bi, що отримані на підложці вуглецю (●) і на формварній підложці (○) [16].

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

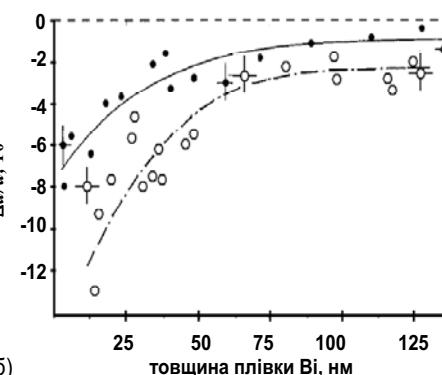
**Теоретична оцінка.** Фундаментальною проблемою моделювання твердих тіл є адекватний опис потенціалу міжатомної взаємодії. Спроби отримати універсальний потенціал міжатомної взаємодії в аналітичному вигляді, який дозволив би вирішувати весь клас завдань статистичного моделювання поки залишаються невдалими, 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.

**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 ГЩУ (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 конкурючі 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  $R$ ),  $a_\infty$  – асимптотичне значення параметра решітки для великих розмірів,  $b$  – параметр апроксимації.



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  $\alpha$  – 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, ГЩУ металів і досить добре вивчена [13;20]. Заслуговує уваги той факт, що перерозподіл зарядів на поверхні металів вимагає врахування кулонівської (іон-електрон-іон) складової взаємодії атомів, яке залишається поза увагою в багатьох парних потенціалах, у тому числі в потенціалі Морзе. Детальні дослідження різних авторів показують, що далекодюча частина потенціалу Морзе гірше узгоджується з експериментальними даними, оскільки в цій частині відстаней обернена ступенева залежність 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 координатна 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 координатній  $\Phi(R)=U(r_{opt})$  як функцію товщини плівки:

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

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

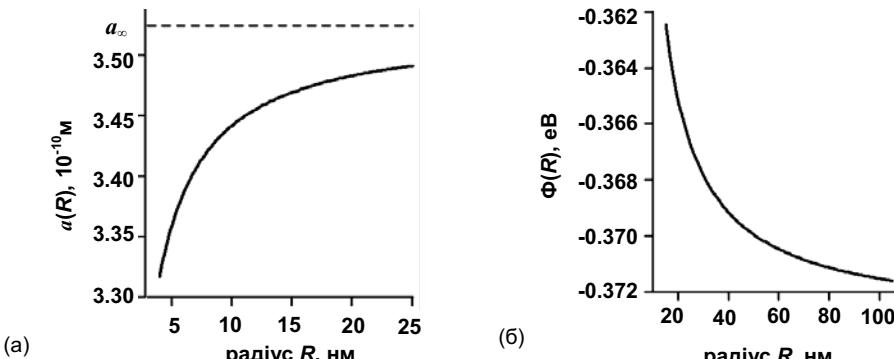


Рис. 2 Теоретичний розрахунок розмірного ефекту для ГЦК наночастинок Ni:

(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,  $U_0 = 0.4205$  е·Б,  $a_\infty = 3.524 \cdot 10^{-10}$  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 A, B і між собою, відповідно в наноматеріалі. Величини  $\Phi_{AA}$ ,  $\Phi_{BB}$  і  $\Phi_{AB}$  є відповідними енергіями взаємо-

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

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 отримуємо аналогічний результат про наявність розмірної залежності, подібної (3).

Детальний аналіз потенціалу Морзе для ГЦК структур металів показує, що внесок найближчих сусідів атомів в енергію взаємодії атома з решіткою складає близько 75%, внесок інших координатних 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 нанофаз.** 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  $\Phi_\infty$  – потенціал міжатомної взаємодії в об'ємній фазі, який відповідає діаграмі стану масивного матеріалу,  $h$  – товщина наноплівки. Величина  $\eta$  – параметр апроксимації, який залежить від типу структури, сорту атомів.

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

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

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 нанофаз 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 вищепередового (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 нанофаз дасть залежності потенціалів Гіббса, в яких внутрішня енергія суміші атомів в певній нанофазі стане залежної від товщини плівки. У загальному вигляді для певної нанофази 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 нанофази; функція  $U_{\text{bulk}}(x, T)$  є внутрішньою енергією розчину, що відповідає об'ємній фазі,  $G_{AA} = \frac{ZN_A}{2}U_{AA}$ ,

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

$\eta_{\text{mix}} = \eta_{AB} - \frac{\eta_{AA} + \eta_{BB}}{2}$  – параметр змішування,  $Z$  – координаційне число,  $N_A$  – стала Авогадро,  $R$  – універсальна газова стала.  $e(x, T)$  – функція, яка характеризує швидкість зміни залежності потенціалу Гіббса із зміною товщини певної нанофази. Таким чином, ми отримали, що для опису регулярного розчину достатньо знати три параметра  $\eta_{AA}$ ,  $\eta_{BB}$ ,  $\eta_{AB}$ . 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 нанофаз.

Детальний молекулярно-статичний 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., Богатиренко 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 Твердого Тела. – 2004. – Т.46. №5. – С. 924–937. 5. Морохов И.Д., Петинов 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. Физико-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 Debey-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 Shubaev 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