

Міністерство освіти і науки, молоді та
спорту України
Прикарпатський національний університет
імені Василя Стефаника



ВІСНИК
Прикарпатського
національного
університету
імені Василя Стефаника

ВИПУСК XV

Серія Хімія

ФІЗИКА ТА ХІМІЯ ПОВЕРХНІ ТВЕРДОГО ТІЛА

2012

УДК 537.532.2: 548; 537.533.2; 537.311.1; 535.32; 535.34

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ, МОЛОДІ ТА
СПОРТУ УКРАЇНИ**

**ВІСНИК
ПРИКАРПАТСЬКОГО НАЦІОНАЛЬНОГО
УНІВЕРСИТЕТУ**

імені Василя Стефаника

СЕРІЯ ХІМІЯ

ВИПУСК XV



Івано-Франківськ
2012

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ, МОЛОДІ ТА
СПОРТУ УКРАЇНИ**

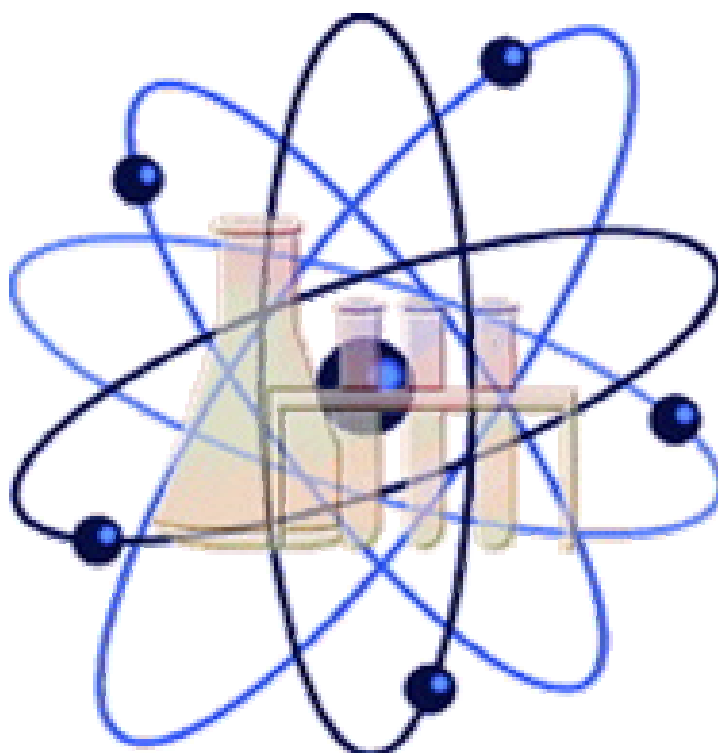
**Прикарпатський національний університет
імені Василя Стефаника**

ВІСНИК

**Прикарпатського національного університету
імені Василя Стефаника**

Серія ХІМІЯ

ВИПУСК XV



ФІЗИКА ТА ХЕМІЯ ПОВЕРХНІ ТВЕРДОГО ТІЛА

ХЕМІЧНІ НОВИНИ

МЕДИЧНА ХЕМІЯ

ХЕМІЯ ТВЕРДОГО ТІЛА

ЕЛЕКТРОХЕМІЯ

НЕОРГАНІЧНА ХЕМІЯ

ОРГАНІЧНА ХЕМІЯ

ФІЗИЧНА ХЕМІЯ

ФІЗИКА ТА ХЕМІЯ ТРИБОПОВЕРХНЕВИХ ЯВИЩ

МЕТОДОЛОГІЯ НАВЧАЛЬНОГО ПРОЦЕСУ

НАВЧАЛЬНІ ПРОГРАМИ З ХЕМІЇ

ВИДАТНІ ВЧЕНІ

ПРАВИЛА ДЛЯ АВТОРІВ

*Друкується за ухвалою Вченої Ради Прикарпатського національного
університету імені Василя Стефаника.
Протокол № 1 від 31.01.2012.*

Редакційна колегія: д.х.н. І.Ф. МИРОНЮК (головний редактор), д.т.н., проф. Г.О. СІРЕНКО (заступник головного редактора), Л.М. СОЛТИС (відповідальний секретар), д.х.н., проф. Б.М. ГУЦУЛЯК, д.х.н., проф. В.О. ЛАВРЕНКО, д.т.н., проф. П.І. МЕЛЬНИК, д.ф.-м.н., проф. Б.К. ОСТАФІЙЧУК, д.х.н., проф. З.Г. ПІХ, д.х.н., проф. Д.М. ФРЕЙК, д.х.н., проф. О.В. ШИЙЧУК, к.т.н., доц. В.П. БЕЖЕНАР к.х.н., доц. О.М. ВЕРСТА, к.т.н., доц. І.Ю. КОСТИВ, к.т.н., доц. С.А. КУРТА, к.х.н., доц. Б.Л. ЛИТВИН, к.х.н. А.В. ЛУЦАСЬ, к.х.н., доц. Є.Р. ЛУЧКЕВИЧ, к.т.н., доц. М.П. МАТКІВСЬКИЙ, к.х.н. Л.Я. МІДАК, к.х.н., доц. Т.М. ТАРАС, к.х.н. Т.Р. ТАТАР-ЧУК, к.т.н., доц. М.І. ХОМА.

Адреса редакційної колегії:

76000, м. Івано-Франківськ, вул. Галицька, 201, авд. 718.
Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника

**Вісник Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника. Серія
Хімія. – Івано-Франківськ: 2012. – Випуск XV. – 241 с.**

Тематична спрямованість Вісника: за результатами досліджень і наукові оглядові статті та рецензії за розділами: неорганічна хемія, органічна хемія, аналітична хемія, фізична і колоїдна хемія, хемія високомолекулярних сполук, пластичні маси, радіохемія, трибохемія, хемія і технологія мастильних матеріалів, композиційні матеріали, хемічна технологія, біоорганічна хемія (хемічні науки), хемія твердого тіла (хемічні науки), фізика твердого тіла (фізико-математичні науки), математичні методи в хемії і хемічній технології, українська хемічна термінологія та номенклатура тощо.

Сфера розповсюдження – загальнодержавна. Вісник адресується викладачам, студентам, науковим співробітникам вищих навчальних закладів, науковим співробітникам науково-дослідних інститутів Національної Академії Наук України та Академій галузевих Міністерств України.

**Newsletter Precarpathian National University named after Vasyl Stefanyk. Herald. Chemistry. –
Ivano-Frankivsk: 2012. – Part XV. – 241 p.**

The subject of Newsletter: the results of research and scientific review articles and reviews by section: Inorganic Chemistry, Organic Chemistry, Analytical Chemistry, Physical and Colloidal Chemistry, Chemistry of Highly Molecular Compounds, plastic material, Radiochemistry, Tribochemistry, Chemistry and Engineering of Lubrication Oil, Composite Materials, Chemical Technology, Bioorganic Chemistry (chemical sciences), Chemistry of Solid State (chemical sciences), Physics of Solid State (physical and mathematical sciences), mathematical methods in chemistry and chemical technology, Ukrainian chemical terminology and nomenclature etc.

Scope of dissemination is a national. Journal addressed teachers, students, researchers of higher education institutions, researchers of scientific and research institutes of the National Academy of Sciences of Ukraine and the Academy of sectoral Ministries of Ukraine.

Наукове видання зареєстроване Міністерством юстиції України. Свідectво про державну реєстрацію: Серія КВ № 13140-2024 від 25.07.2007 р.

Засновник: Державний вищий навчальний заклад «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника».

«Вісник Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника. Серія Хімія» затверджений Постановою Президії ВАК України № 1-05/2 від 27.05.2009 р. як фахове видання.

Міністерство освіти і науки, молоді та спорту України
Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника

Наукове видання

ВІСНИК

Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника

Серія Хімія. Випуск XV. 2012.

Видається з 1995 р.

Адреса редакційної колегії:

76000, м. Івано-Франківськ, вул. Галицька, 201, авд. 718 (7 поверх).

Тел. 0342.59.61.69; 0342.77.64.15; 096.813.93.53.

Ministry of Education and Science, Youth and Sport of Ukraine

Pecarpathian National University named after Vasyl Stefanyk

NEWSLETTER

Pecarpathian National University named after Vasyl Stefanyk

Herald. Chemistry. Part XV. 2012.

Published since 1995

Editorial address:

Institute of Natural Sciences, Pecarpathian National University named after Vasyl Stefanyk,

201, Galytska Str., Ivano-Frankivsk, 76000, Ukraine.

Tel. 0342.59.61.69; 0342.77.64.15; 096.813.93.53.

Листування

Катедра неорганічної та фізичної хемії,

Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,

вул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, 76025, Україна.

E-mail: orijant@gmail.com

Correspondence

Department Inorganic and Physical Chemistry,

Pecarpathian National University named after Vasyl Stefanyk,

57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76025, Ukraine.

E-mail: orijant@gmail.com

Головний редактор: Миронюк І.Ф.

Старший редактор: Головчак В.М.

Літературний редактор: Сіренко Г.О.

Відповідальний за випуск: Солтис Л.М.

Комп'ютерний набір: автори статей.

Правка і верстка: Солтис Л.М.

Технічний редактор: Кузишин О.В.

Коректор: Гриців Н.

Під загальною редакцією доктора технічних наук, професора Сіренка Г.О.

Наукове видання зареєстроване Міністерством юстиції України.

Свідоцтво про державну реєстрацію серія КВ № 13140-2024 від 25.07.2007 р.

«Вісник Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника. Серія Хімія»
затверджений Постановою Президії ВАК України № 1-05/2 від 27.05.2009 р. як фахове видання

Передполіграфічна підготовка – Солтис Л.М.

Підписано до друку 31.01.2012 р. Формат 60×84. Папір офсетний. Гарнітура «Times New
Roman». Умовн. друк. арк. – 10,4. Обл. вид. арк. – 10,9. Замов. 50. Наклад 100 примір.

Видавець

Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника

76000, м. Івано-Франківськ, вул. С.Бандери, 1, тел. 0342.71.56.22

П.В. Галій

Електронні властивості та мікро- і наноструктура поверхонь галогенідів цезію й селенідів індію

*Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Університетська, 1, м. Львів, 79000, Україна*

У роботі досліджені електронні властивості та особливості мікро- і наноструктури поверхонь галогенідів цезію та селенідів індію. Одержані нові результати, які полягають: у встановленні взаємозв'язку структури поверхонь галогенідів цезію та селенідів індію (дефекти, мікро- та наноструктура) та їх електронних властивостей; у виявленні особливості кінетики радіаційного дефекто- та фазоутворення на поверхні галоїдів цезію під час їх опромінення, а також релаксаційних електронних процесів. Досліджена радіаційна стійкість поверхонь галоїдів цезію та показана рівнобіжність релаксацій дефектно-йонної та електронної підсистем. Встановлені граничні густини радіаційного потоку та дози опромінення, при яких має місце накопичення радіаційних дефектів і радіоліз поверхонь з особливими нано- та мікроутвореннями. Встановлені структурні та електронні особливості поверхонь і природа електронних локалізованих станів; анізотропія зонної структури та електронних спектрів поверхонь кристалів In_4Se_3 ; особливості поверхневих фазових та міжфазових утворень з метою створення на цій основі технології формування поверхневих наноструктур.

Ключові слова: галоїди цезію, густина електронних станів, електронні властивості, електронна спектроскопія та мікроскопія, екзоелектронна емісія, електронні спектри, поверхневі електронні стани, радіаційні дефекти, селеніди індію, скануючі тунельні мікроскопія та спектроскопія, наноструктура.

P.V. Galiy

Electronic Properties, Micro- and Nanostructure of Caesium Halides and Indium Selenides Surfaces

*Ivan Franko Lviv National University,
1, Universytetska Str., Lviv, 79000, Ukraine*

The work is devoted to investigation of electronic properties and peculiarities of micro- and nanostructures of caesium halides and indium selenides surfaces. The new results are given that reveal interconnection between the real surface structure of caesium halides and indium selenides (defects, micro- and nanostructure) and their electronic properties. They also reveal peculiarities of radiative defects and phase creation kinetics on the surface of caesium halides under irradiation and also relaxation electronic processes; structural and electronic surface features and the nature of electronic localized states, anisotropy of band structure and electronic spectra of In_4Se_3 crystal surfaces, establish peculiarities of surface structural.

The experimental and theoretical studies of exoelectron emission (EE) phenomenon from irradiated caesium halides surfaces have been conducted. It is established, that this phenomenon occurs due to the electronic relaxations of radiative defects in anion sublattice, also its recombination model has been proposed and grounded, and the performance of these crystals as materials suitable for exoemission skin-dosimetry was evaluated.

The main stages of exoelectron emission phenomenon have been studied both experimental and theoretically, particularly, the creation of exoemission active centres (EAC), exoelectron originating, its movement towards the surface with scattering on defects and phonons, overcoming of the surface barrier with further emission into vacuum. The studies of electron exoemission, the processes of its generation, scattering, together with the quantitative theoretical description of phenomena are vital and develop the methodology of the novel method electron emission spectroscopy, namely, exoelectron emission spectroscopy (EES). The studies show on high performance while usage the EES in spectroscopy of surface defects and impurities, and its application for observation and investigation of insulator surface defects is grounded.

The radiative stability of CsBr/CsI surfaces under irradiation has been studied and the relaxations in defect-anion and electronic subsystems at isothermal and thermo stimulated modes of EE phenomena has been shown by highly sensitive to surface state methods of electron spectroscopies – EES, AES, XPS and microscopies – SEM, AFM. It has been established experimentally the limits of radiative flux densities and

radiation dose for process of radiative defects accumulation and radiolysis of crystal surfaces with special nano- and microformations.

The experimental energetic spectra of emitted exoelectrons and analytically given spectra of born ones, that satisfactory correlate, have been obtained for UV and electron irradiated surfaces of caesium halides. Besides, it is shown that exoemission current is determined by intensity of thermostimulated and tunnel Auger-like electron relaxations of radiative defects on surface.

The complex studies (LEED, AFM/AFS, STM/STS, SEM, XPS) of atomic scale crystal-lography and topography and also electron energetic structure of (100) surfaces in pure and intercalated layered In_4Se_3 crystals, formation of interfaces have been conducted. The studies of gases adsorption activity processes and their thermal dependencies for cleavage surfaces of layered crystals of indium and gallium selenides have revealed and gave the possibilities to interpret the novel peculiarities as a result of crystal native low dimensionality.

For the first time, the methods UPS/ARUPS gave the results, that allowed to analyze methodology peculiarities for obtaining of electronic spectra for (100) cleavages (ion and VUV irradiation, exposition in UHV), and there have been obtained the electron spectra of cleavages $E(\mathbf{k})$ for surface Brillouin zone – parallel and perpendicular to the lattice parameter c of (100) surface and along to the normal of (100) surface. The electron spectra and density of states have been calculated for In_4Se_3 crystals by method of electron density functional with local approximation for exchange-correlation interaction. As a result, the band structure, electron spectra and density of states have been obtained in good agreement with UPS/ARUPS and STS.

The novel results on electronic properties of In_4Se_3 layered crystal (100) surfaces were obtained. These results reveal structural peculiarities of the surfaces and anisotropy of their electronic spectra and origin of localized states, establish features of structure and phase interactions. The set of these results might be formulated as solving a vital problem – detection of surface structural peculiarities for (100) In_4Se_3 layered crystals, as sample of native low dimensional chain systems, in formation of surface electronic properties, that is aimed in developing the physical concepts for surface nanostructures creation on the base of this material.

Key words: caesium halides, density of states, electronic properties, electron spectroscopy and microscopy, exoelectron emission, electronic spectra, electronic states, radiative defects, indium selenides, scanning tunnel microscopy and spectroscopy, nanostructure.

Стаття поступила до редакції 25.09.2011; прийнята до друку 25.01.2012.

Вступ

1. Розвиток сучасних нано- та мікро-електронних технологій, створення принципово нових приладів вимагає знань про особливості електронних властивостей, процесів та явищ, що мають місце на поверхні та в приповерхневих шарах матеріалів нано-, мікро- та твердотільної електроніки. Проблема створення ефективних, стабільних у радіаційних полях приймачів та перетворювачів йонізуючих випромінювань, матеріалів для запису та відображення інформації тісно переплетена з електронними властивостями поверхонь галогенідів цезію. Проблеми локальної елементно-фазової аналізи, структури, топографії, фізико-хімічних і електронних властивостей поверхні, як і релаксаційні електронні процеси на поверхнях після різноманітних дій і впливів, набули особливого значення. Виникла необхідність цілеспрямованого керування електронними властивостями поверхні матеріалів і міжфазових меж, що дозволило б формувати поверхневі наноструктури з напередзаданими властивостями в анізотропних матрицях, наприклад, селеніду індію.

2. Особливе зацікавлення викликають електронні процеси, що протікають на поверхні та в приповерхневих шарах напівпровідників і

діелектриків. Однією з основних характеристик цих процесів є наявність дефектів обробки, що виникають при радіаційних, газо- та рідинно-фазових впливах, супроводжуючи цілий комплекс електронних та йонних фізико-хімічних процесів.

Фізико-хімія поверхні твердої фази є одним з напрямків наукових досліджень, що швидко розвивається. Особливі умови асиметрії взаємодій, в яких знаходяться атоми поверхні твердої фази, порівняно з об'ємом, породжують специфіку цих шарів, що відбивається на відмінностях їх мікроскопічних характеристик від об'ємних. Так, при радіаційних впливах на тверду фазу, її деструкція і руйнування починається з утворення дефектів поверхні. Кристалічні матриці галогенідів цезію (CsBr , CsI) є основою приймачів та перетворювачів йонізуючих випромінювань, матеріалів для запису та відображення інформації, для яких проблема граничних радіаційних навантажень та початкових стадій утворення радіаційних дефектів поверхні є надзвичайно актуальною.

3. Напівпровідникові матеріали на основі селенідів індію (In_4Se_3 , InSe) та їх поверхні продовжують привертати увагу дослідників завдяки своїм нетривіальним анізотропним властивостям. Ці сполуки кристалізуються у шаруваті структури, окремі шари яких мають високий ступінь індивідуальності. Це зумовлює не тільки анізотропію

електронних спектрів їхніх поверхонь, багатьох фізичних властивостей, але й також породжує певні особливості структури поверхні – шорсткість з ланцюжковими структурами для (100) In_4Se_3 . Інтеркалювання шаруватих структур дозволяє здійснювати планомірне управління електронними властивостями їхніх поверхонь, через гетерування поверхонь та одержання на поверхнях періодично легованих структур. Стабільність міжшарових поверхонь сколювання та перспективність використання шорстких анізотропних поверхонь сколів у якості матриць для формування поверхневих нанодротів та наноструктур, також викликає зацікавлення. Вирішення цих завдань вимагає дослідження структури поверхонь шаруватих кристалів, їхніх електронних властивостей, контролю міжфазних взаємодій з можливим формуванням інтерфейсів.

4. Важливість подібних досліджень, як у випадку галогенідів цезію, так і селенідів індію, зумовлена також чутливістю їхніх поверхонь до зовнішніх впливів, особливо радіаційних.

Мета роботи полягала у встановленні взаємозв'язку реальної структури поверхонь (дефекти, мікро- та наноструктура) та електронних властивостей поверхонь галогенідів цезію та селенідів індію й розгляді на цій основі технології створення нових поверхневих структур.

Для досягнення цієї мети у роботі **вирішувалися такі завдання:**

- вивчення спектроскопії дефектів та дослідження релаксаційних електронних властивостей поверхонь галогенідів цезію, що працюють у радіаційних полях;
- вивчення електронно-стимульованих структурних та електронних процесів на поверхні галогенідів цезію, з'ясування природи електронних та діркових локалізованих станів дефектів і їх ролі у процесах, зумовлюючих екзоелектронну емісію (ЕЕ);
- побудова і обґрунтування рекомбінаційної моделі явища ЕЕ для кристалів цезій галогенідів, а також оцінка їх ефективності в якості матеріалів для екзоemisійної скін-дозиметрії; обґрунтування ефективності релаксаційної екзоелектронної emisійної спектроскопії (ЕЕС) для дослідження дефектів поверхні діелектриків;
- встановлення зв'язку електронних властивостей поверхонь галогенідів цезію з процесами структурних дефектних та фазових перетворень;
- дослідження структурних і електронних властивостей поверхонь шаруватих кристалів (ШК) селенідів індію, з'ясування природи поверхневих електронних станів In_4Se_3 і їх ролі у формуванні міжфазових меж;
- встановлення взаємозв'язку інтеркалювання ШК селенідів індію і легування їх міжшарових поверхонь сколювання з електронними взаємодіями та процесами структурних і фазових перетворень на їхніх поверхнях;

- дослідження анізотропії електронних спектрів та особливих наноутворень на поверхнях сколювання ШК селенідів індію;
- вивчення процесів формування на поверхні кристалів селенідів індію інтерфейсного покриття у різних газових середовищах та дослідження адсорбційної газової активності й селективності; з'ясування механізмів адсорбції.

Об'єктом дослідження є електронні процеси і явища, що пов'язані з особливостями дефекто- та фазоутворення на поверхнях матеріалів $\text{A}^{\text{I}}\text{B}^{\text{V}}$ та $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$. Вплив йонізуючих випромінювань на вказані процеси та особливості мікро- і наноструктури поверхонь.

Предметом дослідження є електронні властивості та мікро- і наноструктура поверхонь галогенідів цезію (CsBr , CsI) й селенідів індію (In_4Se_3 , InSe).

I. Методи та методологія дослідження

1.1. Загальна характеристика.

1. Монокристали галогенідів цезію й селенідів індію вирощували методами Кіропулоса-Чохральського та Бріджмена-Стокбаргера.

Для експериментальних досліджень поверхонь та приповерхневих шарів кристалів використані такі методи:

- дифракції повільних електронів (ДПЕ);
- скануючої тунельної мікроскопії (СТМ), атомно-силової мікроскопії (АСМ) та растрової електронної мікроскопії (РЕМ);
- X-променевої структурної аналізи (ХСА) та X-променевої фазової аналізи (ХФА) – дослідження кристалічної, мікро- та наноструктури поверхонь, формування кластерів дефектів, нано- і мікрофаз;
- екзоелектронної emisійної спектроскопії (ЕЕС) й радіаційно-наведеного оптичного поглинання (РНОП) – для дослідження дефектів поверхні й релаксаційних електронних процесів за їх участю, встановлення механізмів цих процесів, порівняння радіаційної стійкості поверхонь;
- оже-електронної спектроскопії (ОЕС), X-променевої фотоелектронної спектроскопії (ХФЕС), ультрафіолетової фотоелектронної спектроскопії (УФЕС) та мас-спектрометрії (МС) – для дослідження елементно-фазового складу поверхонь, процесів адсорбції газів та появи нових електронних взаємодій на поверхнях з формуванням інтерфейсного покриття;
- ультрафіолетової фотоелектронної спектроскопії з кутовим розділенням (УФЕСКР), скануючої тунельної спектроскопії (СТС) – для дослідження зонно-енергетичної структури, густини електронних станів та електронних спектрів поверхонь.

2. Для більш повного опису електронних властивостей поверхонь (окрім експерименталь-

них досліджень) проведені квантово-механічні розрахунки:

- ефективного перетину Оже-рекомбінаційного процесу народження екзоелектронів;
- енергетичних спектрів народжених екзоелектронів;
- кінетики загасання струму ізотермічної екзоemisії у рамках термоактивованих та тунельних електронних релаксацій дефектів;
- анізотропії зонної структури, густини електронних станів та електронних спектрів у рамках методу повного модельного потенціалу та квазівільних електронів.

1.2. Параметри методів.

1. Експериментальний комплекс для “Дослідження елементно-фазового складу поверхні твердих тіл, радіаційних фізико-хімічних процесів на поверхні та процесів формування міжфазових меж” зібраний на базі серійного оже-електронного спектрометра 09ИОС-2 і, окрім каналу «растрової електронної спектроскопії» ОЕС, містить вмонтовані канали: екзоелектронної (механо-, фото- та термостимульованих) emisійних спектроскопій поверхні; мас-спектрометрії (мас-спектрометр МХ7304А); напуску газів (балони Ar , O_2 , CO та двоканальна система напуску CH_4); фотоелектронної спектроскопії (ксенонова лампа КсРМ-П з $h\nu=8,43$ eV, монохроматор на дифракційній ґратці МУМ-1 (1,55-6,2 eV)). Дослідження проводяться в умовах високого (попередня камера 10^{-7} Тор) та надвисокого (основна камера $5 \cdot 10^{-10}$ Тор) вакууму.

2. Мінімальні граничні концентрації хімічних первнів, які реєструються на поверхні (n_s) методом ОЕС становлять $n_s \geq 10^{11}$ ат./см², що еквівалентно об’ємним $N_v \geq 10^{17}$ ат./см³ (реєструє хімічні первні із $Z \geq 3$, при локальності аналізу 20-30 мкм). Граничні поверхневі концентрації екзоemisійно-активних дефектів, що реєструються методом ЕЕС становлять $n_{ds} \geq 10^{10}-10^{11}$ см⁻².

3. Діапазони масових чисел молекул, які реєструвалися методом мас-спектрометрії (МХ7304А): основний – 1-200 а. о. м., додатковий – 2-350 а.о.м. Поріг чутливості мас-спектрометра по Ar – $7,5 \cdot 10^{-14}$ Тор, при роздільній здатності ліній мас-спектру – 1 а. о. м.

4. Розглянуто принципи кількісної ОЕС, яка дозволяє проводити кількісну діагностику поверхні та міжфазових меж на атомному рівні. Методологія визначення відносних поверхневих концентрацій компонент гомогенних багатокомпонентних сполук за відносною інтенсивністю оже-піків хімічних первнів (метод чистих стандартів та чистих стандартів з матричними поправками) мала відповідне програмне забезпечення.

1.3. Опис об’єктів дослідження.

1. Чисті та леговані кристали галоїдів цезію CsBr , CsBr-Cd , CsI , CsI-Cd , CsI-CO_3 , $\text{CsI}_x\text{Br}_{1-x}$ та шаруватих напівпровідників In_4Se_3 , InSe , GaSe , TlGaSe_2 . Селеніди індію та галію належать до шаруватих кристалів і привертають увагу, перш за

все, анізотропією електронних властивостей, яка зумовлена кристалічною структурою та природою зв’язків.

2. Монокристали In_4Se_3 , були вирощені за методом Чохральського в атмосфері водню із попередньо синтезованого стопу, що містить надстехіометричний (до 10 ат.%) індій, який відіграв роль розчинника. Монокристали InSe та GaSe були вирощені методом Бріджмена-Стокбаргера у кварцевих вакуумованих ампулах. Чисті та спеціально леговані кристали діелектриків CsBr , CsI вирощувались за методами Кіропулоса-Чохральського (К) та Бріджмена-Стокбаргера (Б).

3. Результати спектроскопії дефектів поверхні кристалів броміду цезію методами релаксаційної екзоелектронної emisійної спектроскопії (ЕЕС) та встановлений взаємозв’язок радіаційних дефектів (РД) та екзоemisійно-активних центрів (ЕАЦ) в УФ-опромінених кристалах дозволили одержати для кристалів CsBr , Cd спектри надтепловій стимулюючої енергії екзоелектронів (ТСЕЕ) та дозові залежності екзосуми у широкому інтервалі доз їх ультрафіолетового опромінення (УФ), разом з експериментами з фото- і терморуїнування радіаційно-наведених центрів забарвлення (ЦЗ) та спектрами поглинання УФ-опромінених кристалів та дозволили встановити електронні та діркові ЦЗ, що беруть участь у електронних релаксаційних процесах, зумовлюючи ТСЕЕ CsBr , CsBr-Cd , самі процеси, а також ЕАЦ.

4. Об’єкти дослідження CsBr , CsI , з точки зору радіаційної фізико-хімії об’єму, є добре вивченим, зі значною кількістю встановлених характеристик. Водночас, електронні властивості їх поверхонь, експериментальні та теоретичні дослідження електронних релаксаційних процесів на поверхні, що супроводжуються ЕЕ у вибраних об’єктах, є актуальними і невивченими.

1.4. Методологія дослідження.

1. Дозові залежності ТСЕЕ та термостимульованої люмінесценції (ТСЛ) опромінених кристалів CsBr разом із залежностями термостимульованої провідності (ТСП) γ -опромінених підтверджують “об’ємний” характер процесів ініціюючих ТСЕЕ, а також те, що під час нагрівання радіаційно забарвлених кристалів має місце ряд йонно-вакансійних, електронно-діркових процесів, які зумовлюють ТСЕЕ, ТСЛ, ТСП і їхню рівнобіжність (рис. 1).

2. Встановлено рекомбінуючі комплекментарні пари радіаційних дефектів (РД) та ЕАЦ. На основі об’ємних термоактиваційно-рекомбінаційних механізмів розраховано кінетичні параметри ТСЕЕ, що задовільно збігаються з відомими даними, одержаними під час відпалу ЦЗ опромінених кристалів CsBr .

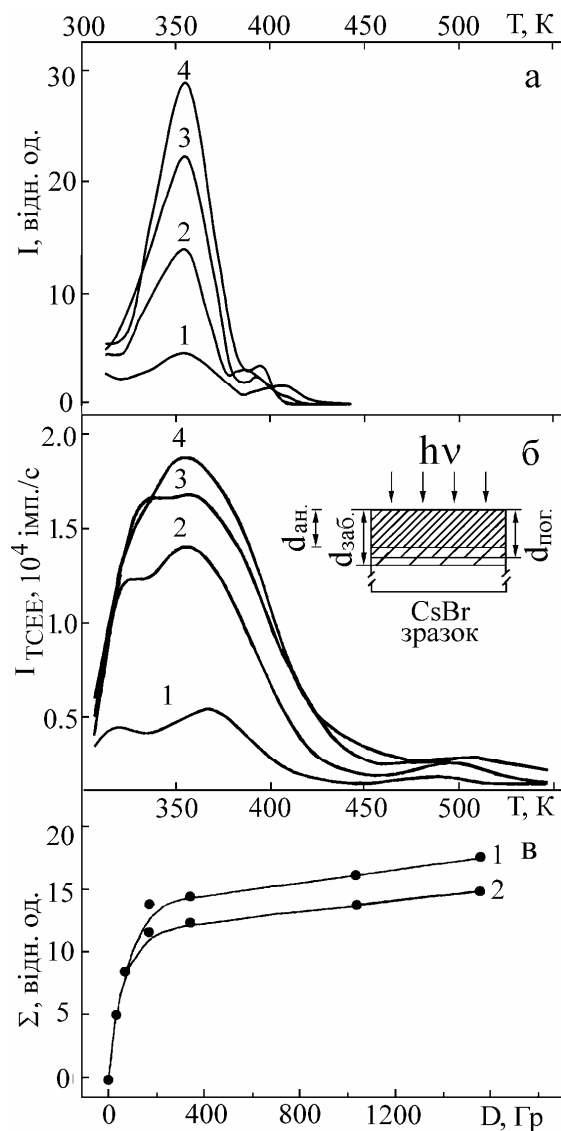


Рис. 1. Термостимульовані явища (ТСЯ) в опромінених кристалах CsBr:

а) ТСЛ (460 нм) при $\beta=0,12$ К/с після різних доз Х-опромінення: 1 – $D=1,7 \cdot 10^2$; 2 – $1 \cdot 10^3$; 3 – $2 \cdot 10^3$; 4 – $4 \cdot 10^3$ Гр.

б) ТСЕЕ ($\beta=0,08$ К/с) після різних доз УФ-опромінення: 1 – $D=35$; 2 – 70; 3 – 170; 4 – 700 Гр. На вставці – зображення поверхневого шару: $d_{\text{заб.}}=10^{-3}$ см – забарвленого; $d_{\text{пог.}}=10^{-4}$ см – поглинаючого УФ; $d_{\text{ан.}}=10^{-5}$ см – аналізованого методом ЕЕС.

в) Залежність екзосуми ТСЕЕ для кристалів CsBr (1) та CsBr-Cd (2) від дози УФ-опромінення.

3. Для опромінених електронами тонких плівок $\text{CsBr}_{1-x}\text{I}_x$ одержані енергетичні спектри емітованих екзоелектронів (рис. 2). Положення максимумів у цих спектрах свідчить про ТСЕЕ, що з енергетичних міркувань дозволяє припустити їх народження в особливих Оже-рекомбінаційних процесах. Теоретичні дослідження цих процесів дозволили впевнитись у правдивості зробленого вище припущення і з'ясувати механізми рекомбінаційної ЕЕ, яка корелює з релаксацією енерге-

тично нерівноважних поверхонь, супроводжуючи їх релаксацію і є надзвичайно інформативним неруйнівним методом дослідження. За величиною струму ЕЕ можна робити висновки про: концентрацію поверхневих дефектів, енергетичний спектр електронних пасток у поверхневому шарі, енергетичну нерівноважність поверхні, процеси самовільної та індукованої релаксації та самовільного/індукованого стирання інформації, записаної на центрах.

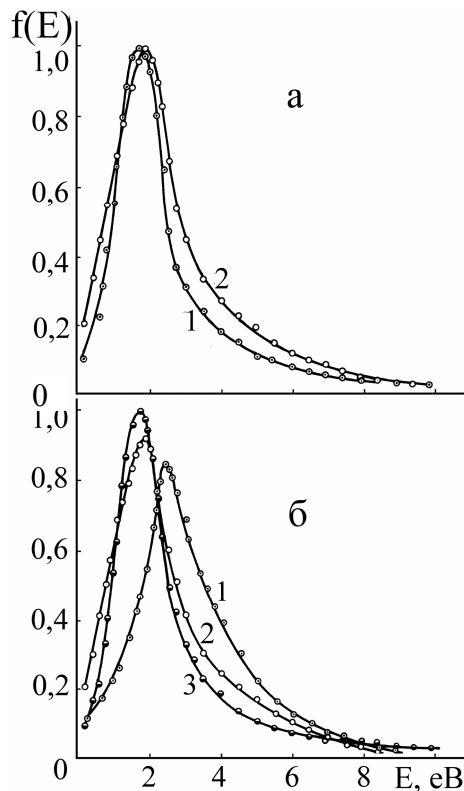


Рис. 2. Нормовані на максимальне значення (а) та ненормовані (б) енергетичні спектри екзоелектронів (ТСЕЕ) для плівок $\text{CsI}_x\text{Br}_{1-x}$ опромінених електронами з енергією E , кеВ:

а) $E=3,0$ кеВ; 1 – $\text{CsI}_{0,93}\text{Br}_{0,07}$; 2 – $\text{CsI}_{0,90}\text{Br}_{0,10}$.

б) $\text{CsI}_{0,93}\text{Br}_{0,07}$: 1 – $E=1,0$ кеВ; 2 – 2,0 кеВ; 3 – 3,0 кеВ.

4. Дослідження екзоemisії електронів, процесів їх генерації, розсіяння є актуальними і такими, що розвивають методологію ЕЕС. ТСЕЕ чистих та легованих кристалів CsBr вказує на ефективність використання ЕЕС для спектроскопії домішок і дефектів поверхні широкозонних діелектриків.

II. Результати та обговорення

2.1. Електронні процеси радіаційного дефектоутворення у поверхневому шарі кристалів.

1. Електронні процеси радіаційного дефектоутворення у поверхневих шарах кристалів CsBr/CsI під час електронного та УФ-опромінення, як і радіаційна стійкість кристалів, окрім методу ЕЕС, досліджена методами ОЕС, ХФЕС та

оптичної абсорбційної спектроскопії (ОАС). Також досліджено взаємозв'язок радіаційного накопичення дефектів, їх агрегатного стану, радіолізу кристалів і їх ТСЕЕ. Оцінені критичні потужності та поглинуті дози опромінення CsBr/CsI, що приводять до деструкції поверхні, накопичення дефектів та радіаційного руйнування.

Зауважимо, що процеси радіаційного дефектоутворення на поверхні кристалів відрізняються від таких же процесів в об'ємі. В останньому випадку відбувається накопичення у ґратці, з можливою зворотною рекомбінацією, комплементарних пар дефектів – електронних F-ЦЗ і діркових V-ЦЗ. Під час радіаційного дефектоутворення у поверхневому шарі можлива деструкція поверхні за галогеном і накопичення тільки однієї компоненти комплементарної пари – аніонних вакансій $\alpha(\mathcal{G}_a^+)$ або $F(\mathcal{G}_a^+e^-)$ -ЦЗ у поверхневому шарі, а на поверхні $\alpha_s(\mathcal{G}_{as}^+)$ або $F_s(\mathcal{G}_{as}^+e^-)$ – поверхневих ЦЗ. Це є причиною більш швидкого радіаційного руйнування поверхні, ніж об'єму кристалів CsBr, CsI.

2. Утворенні на початкових стадіях опромінення з “технологічних” дефектів (аніонних $\mathcal{G}_a^+$ і катіонних $\mathcal{G}_c^+$ вакансій, дислокацій, що з'явилися у процесі вирощування кристалів та обробки їх поверхні), центри захоплення зарядів, а також РД поверхневого шару можуть ставати ЕАЦ і проявлятися у спектрах ТСЕЕ. Тому ТСЕЕ, як одна із мод ЕЕС, може служити високочутливим неруйнівним, релаксацийним методом виявлення “технологічних” дефектів поверхні, а також початкових стадій утворення та накопичення РД у приповерхневому шарі ($n_{ds} \approx 10^{10}-10^{11} \text{ см}^{-2}$), використовуватись для порівняння радіаційної стійкості поверхонь кристалів. ТСЕЕ разом з ОЕС і ОАС може бути використана і для дослідження більш пізніх стадій накопичення ЦЗ, деструкції і радіолізу з виділенням фаз компонент сполуки, що у випадку CsBr спостерігалось при дозах електронного опромінення $\Phi \geq 5 \cdot 10^{17} \text{ ел./см}^2$ і накопиченні РД $N_d \approx 10^{20}-10^{21} \text{ см}^{-3}$, зумовлюючи гасіння ТСЕЕ (рис. 3, рис. 4 та рис. 5).

Під час електронного опромінення кристалів CsBr/CsI спектри ТСЕЕ мають складну структуру, яка, як і при УФ, змінюється із зростанням дози (рис. 3). Однак, під час електронного – зміни в структурі спектрів відбуваються швидше і є менш

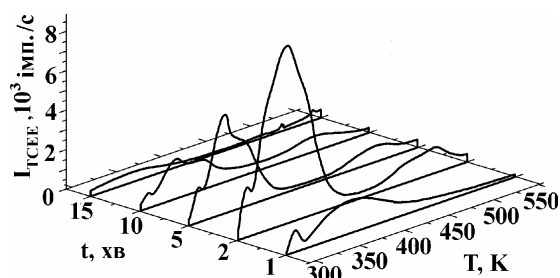


Рис. 3. Спектри ТСЕЕ CsBr-Cd при різних дозах електронного опромінення (дози вказані для кожного спектра у хв.): $j = 2 \text{ А/м}^2$ ($1,3 \cdot 10^{15} \text{ ел./см}^2 \cdot \text{с}$), $E = 2,5 \text{ кеВ}$.

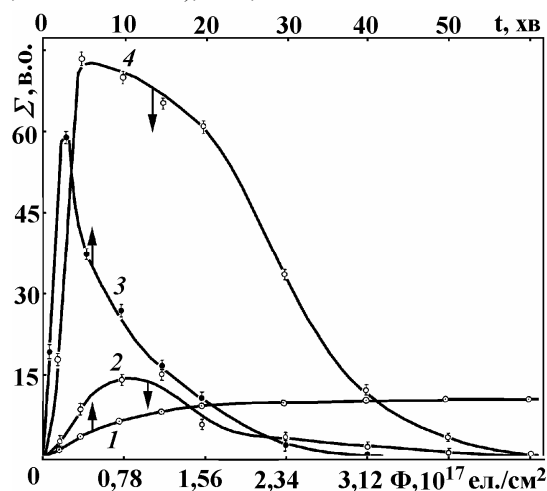


Рис. 4. Дозові залежності екзосуми Σ для кристалів CsBr-Cd (1-3) та CsBr (4) опромінені електронами з енергією $E = 2,5 \text{ кеВ}$ при різних густинах струму: 1 – $0,01 \text{ А/м}^2$; 2, 4 – $0,2 \text{ А/м}^2$; 3 – $2,0 \text{ А/м}^2$.

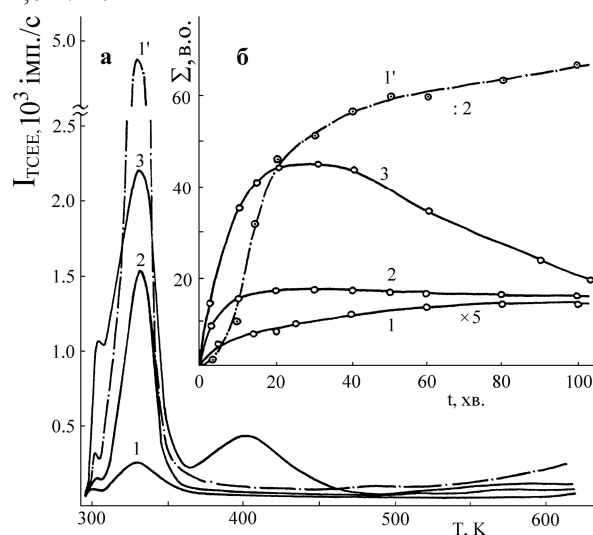


Рис. 5. а) Спектри ТСЕЕ кристалів CsI-Cd(Б) (1-3), CsI(K) (1') після електронного опромінення ($E = 2,5 \text{ кеВ}$; $t = 20 \text{ хв.}$) з різною густиною струму: 1, 1' – $j = 0,01 \text{ А/м}^2$ ($\Phi = 7,5 \cdot 10^{15} \text{ ел./см}^2$), 2 – $0,1 \text{ А/м}^2$ ($7,5 \cdot 10^{16} \text{ ел./см}^2$), 3 – $10,0 \text{ А/м}^2$ ($7,5 \cdot 10^{18} \text{ ел./см}^2$). б) Залежність екзосуми CsI-Cd(Б) (1-3) та CsI(K) (1') від дози електронного опромінення з різною густиною струму: 1, 1' – $j = 0,01$; 2 – $0,1$; 3 – $10,0 \text{ А/м}^2$.

яскраво вираженими. Це зумовлено природою електронного опромінення, генерацією РД у тонкому поверхневому шарі та інтенсивнішого радіаційного руйнування поверхні. Інтенсивність ТСЕЕ для CsBr під час електронного збудження є нижчою, ніж при УФ, внаслідок значної ерозії поверхні і зростання розсіяння електронів та погіршення умов їх виходу.

3. За параметрами опромінення, і концен-

траціями F-ЦЗ, оцінені затрати енергії на утворення F-ЦЗ, що виживає у генераційно/рекомбінаційних процесах. Під час збільшення дози опромінення кристалів CsBr спостерігається зростання енергії утворення F-ЦЗ, причому, чим більша доза і густина радіаційного потоку, тим затрати вищі. Концентрації F-ЦЗ не є адитивними відносно дози опромінення, коли потужності дози різні.

4. Разом з кінетикою накопичення та відпаду ЦЗ досліджена релаксаційна ізотермічна та TCEE кристалів CsBr, CsI після різних доз електронного опромінення. Виявлено взаємозв'язок термовідпаду ЦЗ та піків рекомбінаційної TCEE. Результати вказують на те, що ЕАЦ є електронні ЦЗ, оскільки за їх відсутності TCEE не спостерігається. Експерименти з фото-, терморуїнування ЦЗ в опроміненіх кристалах CsBr, CsI, поряд з дослідженням дозових залежностей TCEE і ОАС, дозволили ідентифікувати ЦЗ, що беруть участь у рекомбінаційних процесах і зумовлюють TCEE, та зробити висновок, що основним механізмом генерації екзоелектронів є оже-рекомбінаційний і термойонізаційний механізми. Співставлення концентрацій N_F і N_e дозволило ототожнити електронні F-ЦЗ і ЕАЦ.

Із зростанням дози електронного опромінення змінюється не лише структура спектрів TCEE кристалів CsBr/CsI, а й також інтегральна екзосума. При досягненні доз $D > D_{кр.}(G_{кр.})$ спектри TCEE починають відображати незворотні зміни на поверхні кристалів, а саме, радіоліз поверхні з виділенням фаз компонент, що супроводжується зменшенням екзосуми з можливим гасінням TCEE (відсутні точкові РД – комплементарні рекомбінанти). Вказані зміни залежать від присутності у кристалах домішок та густини радіаційного потоку. Критична доза електронного опромінення для CsBr при $j = 1,3 \cdot 10^{14}$ ел./см²·с становить $\Phi_{кр.} = 0,5 \cdot 10^{18}$ ел./см², а при збільшенні густини збудження до $1,3 \cdot 10^{15}$ ел./см²·с зміни в структурі спектрів і зростання екзосуми та її подальше зменшення відбувається значно швидше. При цій густині електронного потоку флюенси Φ_m і $\Phi_{кр.}$ рівні $2,3 \cdot 10^{17}$ та $3,1 \cdot 10^{18}$ ел./см². Виявлене зменшення екзосуми при великих дозах опромінення CsBr, CsI зумовлене радіолізом, гасіння TCEE є неадитивним щодо дози (рис. 4, рис. 5), коли густини струму опромінення є різними.

5. За спектрами TCEE CsBr проведено розрахунок параметрів кінетики TCEE, а також концентрації ЕАЦ N_e . Аналіза результатів і співставлення концентрацій N_e і N_F також дозволили ототожнити електронні F-ЦЗ і ЕАЦ. Встановлено, що під час електронного опромінення TCEE зумовлена, як процесами рекомбінаційного відпаду, релаксацією поверхні, що зазнає радіолізу, так і “розсмоктуванням об'ємного заряду”, причому, частка електронів, народжених рекомбінаціями, є визначальною. При однакових

умовах електронного опромінення флюенсами $\Phi < \Phi_{кр.}$, коли екзосума “пропорційна” дозі, інтенсивність TCEE для CsBr майже у 5 разів вища, ніж для CsBr-Cd. Інтенсивність TCEE останнього у 40 разів перевищує TCEE CsI-Cd. Це пов'язано з різними концентраціями РД, що утворюються опроміненням, а також демонструє вищу радіаційну стійкість кристалів CsBr-Cd у порівнянні з CsBr, а CsI-Cd – у порівнянні з CsBr-Cd.

Електронне опромінення CsI,-Cd(Б) з густиною потоку $1,3 \cdot 10^{13}$, $1,3 \cdot 10^{14}$ ел./см²·с при $E = 2,5$ кеВ не спричиняє утворення “об'ємних” ЦЗ і TCEE, зумовлена релаксацією поверхні, що зазнала радіаційної ерозії і термойонізацією електронних пасток (рис. 5). При вказаних густинах опромінення не виявлено гасіння TCEE кристалів CsI,-Cd(Б) навіть при опроміненні флюенсами $\Phi \geq 10^{18}$ ел./см². Опромінення CsI(K), CsI-CO₃(K) електронами з густиною $6,25 \cdot 10^{12}$ ел./см²·с та CsI(Б), CsI-Cd(Б) – $6,25 \cdot 10^{12}$ – $1,25 \cdot 10^{15}$ ел./см²·с не приводить до утворення РД в об'ємі кристалів. При таких потужностях дози має місце деструкція поверхні.

Накопичення радіаційних ЦЗ в об'ємі кристалів CsI спостерігається тільки під час інтенсивного електронного опромінення $j \geq 6,25 \cdot 10^{16}$ ел./см²·с. Критичні потужності дози опромінення, що приводять до накопичення дефектів в об'ємі кристалів CsI(K), CsI(Б), CsI-Cd(Б), оцінені методом ОАС, рівні $-G_{кр.}(j) \geq (0,3-0,5) \cdot 10^6$ Гр/с, а методом TCEE для CsI(Б), CsI-Cd(Б) – $\approx 5 \cdot 10^6$ Гр/с і задовільно узгоджуються між собою. При великих густинах потоку і швидкостях генерації РД ефективність їх накопичення визначається взаємодією однойменних РД і не залежить від домішки. Встановлена ефективність ЕЕС для спектроскопії дефектів поверхні та домішок.

Виявлено значний вплив оксигеновмісних домішок на екзоемісійну активність і радіаційну стійкість кристалів CsI. Цей вплив має місце під час релаксації електронних збуджень, по-перше, змінюючи, під час опромінення, радіаційну стійкість матриці; по-друге, при трансформації домішок і формуванні на основі домішкововакансійних диполів, під час йонізації їх компонент і розвалі диполів, ЕАЦ. Кристали CsI-CO₃, які володіють радіаційно стійкою до УФ матрицею CsI, при легуванні CO₃²⁻ проявляють TCEE і представляють зацікавлення як УФ чутливий матеріал, а ЕЕС є ефективною для виявлення оксигеновмісних домішок у CsI (рис. 5).

6. Кількісні значення параметрів, що характеризують процеси утворення дефектів, їх накопичення та радіоліз кристалів CsI, оцінені в широкому інтервалі потужностей та доз опромінення електронами середніх енергій ≤ 10 кеВ. Ступінь забарвлення CsI при $G > G_{кр.}$ залежить від інтегральної дози і температури опромінення. Відпад ЦЗ (РД) приводить до залишкового наведеного поглинання навіть після прогріву до 600 К,

оскільки під час нагрівання опромінених кристалів, окрім процесів рекомбінаційного відпаду ЦЗ, відбуваються процеси їх агрегації. Встановлено значний вплив потужностей доз і кількості доз опромінення на ТСЕЕ з її гасінням при $j \geq 6,25 \cdot 10^{16}$ ел/см²·с та $\Phi_{кр.} \approx (0,5-1,0) \cdot 10^{18}$ ел/см² для кристалів CsI(K), CsI-CO₃(K) і $\Phi_{кр.} \approx (2,5-3,0) \cdot 10^{19}$ ел/см² для CsI(Б), CsI-Cd(Б) відповідно, що є результатом радіолізу поверхні.

Експерименти показали вплив РД та домішок на спектри ТСЕЕ і дозову залежність екзосуми, а метод ЕЕС є ефективним для реєстрації їх присутності в діелектриках.

ЕЕС може служити високочутливим релаксаційним методом виявлення “технологічних” дефектів поверхні при їх підготовці, кінцевих (фінішних) обробках, а також початкових стадій утворення та накопичення РД ($n_{ds} \approx 10^{10}-10^{11}$ см⁻²) у поверхневому шарі, як і радіолізу з гасінням ТСЕЕ.

2.2. Електронні процеси дефектоутворення та радіолізу поверхні кристалів під час опромінення.

1. Методами ОЕС, РЕМ та АСМ досліджено закономірності електронних процесів дефектоутворення і радіолізу поверхні CsI під час опромінення електронами середніх енергій у широкому діапазоні потужностей і доз опромінення. Оцінені потужності і дози опромінення, під час яких відбувається зміна стехіометрії та поява фазових утворень на поверхні. Встановлені дози електронного опромінення, при яких має місце радіоліз кристалів з виділенням цезію у металічну фазу, причому, для поверхні CsI, спостерігається деяка квазіперіодичність накопичення металічної фази цезію у залежності від дози опромінення.

2. Зауважимо, що кристалічна ґратка CsI (CsI-Na, CsI-Tl, CsI-CO₃) служить основою сцинтилюючих детекторів йонізуючого випромінювання, характеристики яких, у значній мірі, визначаються: концентрацією активатора (Na, Tl, CO₃), сторонніми, важко контрольованими, особливо, оксигеновмісними (CO₃²⁻, SO₄²⁻, OH⁻), домішками, дефектами ґратки. Останні два фактори є небажаними, оскільки погіршують параметри детекторів. Чисті кристали CsI використовуються як високоефективні сцинтилятори для реєстрації X-, β- та γ-випромінювань. Кристали і тонкі шари CsI є одними із найбільш ефективних X-проміньовоелектронних перетворюючих матеріалів, фотоелектронних емітерів УФ-діапазону та вторинних електронів. Крім того, CsI є одним з найперспективніших матеріалів для прохідної оптики лазерів ІЧ-діапазону (1,06 та 10,6 мкм). Для реальних кристалів CsI поглинання лазерного інфрачервоного (ІЧ) випромінювання, окрім оксигеновмісними домішками, залежить від стану поверхні, її дефектності. Характеристики детектуючих, перетворюючих та виконуючих інші функціональні призначення кристалів CsI, що працюють у полях

радіаційних випромінювань та концентрованих потоках променевої енергії, у значній мірі, погіршуються внаслідок утворення та накопичення дефектів ґратки. Тому, дослідження початкових стадій радіаційного дефектоутворення на поверхні кристалів CsI, їх радіаційної стійкості, радіолізу зумовило актуальність досліджень.

3. Оже-спектри поверхні кристалів CsI після різних доз опромінення (рис. 6) дозволили безпосередньо спостерігати радіоліз поверхні з виділенням фази металічного цезію при флюенсах $\Phi_{кр.} \approx 3 \cdot 10^{19}$ ел/см² ($D_{кр.} \geq 2,5 \cdot 10^5$ МГр). Стехіометрія поверхні у процесі опромінення у всьому діапазоні доз є порушеною, у порівнянні з початковою, у бік надлишку концентрації цезію. Одержані критичні дози опромінення CsI методами емісійних спектроскопій – ТСЕЕ та ОЕС, при яких має місце остання стадія радіолізу CsI з гасінням ТСЕЕ і утворенням фази металічного цезію, добре узгоджуються між собою і становлять $\Phi \approx (2,5-3) \cdot 10^{19}$ ел/см².

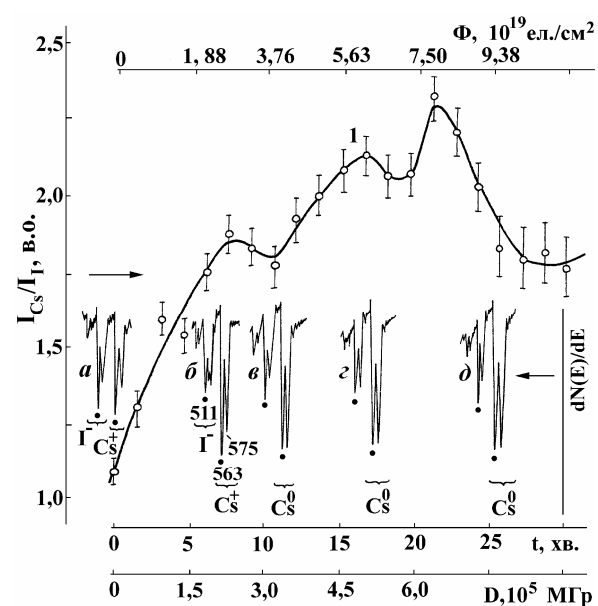


Рис. 6. Зміна стехіометрії поверхні кристалу CsI у процесі електронного опромінення ($j=10^2$ А/м², $E=3$ кеВ): 1 – залежність стехіометрії (I_{Cs}/I_I) від дози опромінення. Фрагменти Оже-спектрів (а-д) поверхні CsI після різних доз опромінення (хв.) (запис фрагмента – 1,5 хв.): а – 0-1,5 хв.; б – 6,0-7,5; в – 9,0-10,5; з – 16,5-18,5; д – 24-25,5 хв.

4. Радіаційне опромінення за кімнатних температур з потужностями дози $G(j) \geq (0,3-5) \cdot 10^6$ Гр/с чистих та легованих кристалів CsI приводить до накопичення діркових та електронних ЦЗ в об’ємі кристалів. Концентрації та агрегатний стан РД визначається, окрім матриці і домішок, умовами опромінення – видом йонізуючого випромінювання, дозою її потужністю, температурою. При опроміненні CsI електронами з потужностями дози

$G(j) \geq G_{кр}$, і дозами $\Phi \approx 8 \cdot 10^{19}$ ел/см² ($D \geq 6,5 \cdot 10^5$ МГр), відбувається руйнування поверхневого шару кристалу, його деструкція за галогеном і утворенням з катіонного каркаса фази металічного цезію.

5. Стехіометрія поверхні кристалів та плівок CsI у широкому діапазоні доз електронного опромінення є порушеною. Процеси радіаційної тряски та радіаційно стимульованої міграції/дифузії приводять до появи кристалічних наростів та нових фазових утворень на поверхні (рис. 6), утворення мікропор і мікротріщин. При досягненні доз опромінення CsI величиною $\Phi \geq 1 \cdot 10^{20}$ ел/см² ($D \approx 1 \cdot 10^6$ МГр), відбувається руйнування усього приповерхневого шару кристалу за глибиною проникнення електронів і відновлення вихідної кристалічної структури стає неможливим навіть під час багатократного відпалу. Ці виділення нових наночастинок, при дозах опромінення ($\Phi \geq 4,5 \cdot 10^{19}$ ел/см²), щільно покривають поверхню і вказують на незворотні зміни на ній з її руйнуванням. Розміри утворених наночастинок “правильної” форми – “голковидних” нанокристалів досягають 12-15 нм за висотою та 100-120 нм у поперечному напрямку (рис. 7). Глибокий радіоліз поверхні CsI, з вибухоподібною появою нових фаз на ній, у вказаному діапазоні доз електронного опромінення, окрім методів ОЕС, РЕМ, підтверджений також методом АСМ.

6. Методом АСМ з нанороздільністю вперше досліджено радіоліз поверхні CsI під час електронного опромінення. Встановлений ріст “голковидних” нанокристалів у процесі радіолізу поверхні CsI, що є результатом радіаційно-стимульованої міграції (дифузії) продуктів радіолізу по (до) поверхні та самоорганізації нових фаз з мінімізацією їхньої вільної енергії.

7. Результати експериментальних, теоретичних та модельних досліджень ізотермічної ЕЕ, зумовленої термоактивованими і тунельними електронними релаксаціями комплементарних пар РД, утворених опроміненням, дозволили зробити такі висновки. Ізотермічна ЕЕ має місце у процесі опромінення, а також відразу після його припинення, супроводжуючи релаксацію метастабільних електронних станів збудженої поверхні. Загасання ЕЕ контролюється тривалістю релаксаційних процесів у поверхневому шарі і залежить від кристалу, дози та температури опромінення / реєстрації.

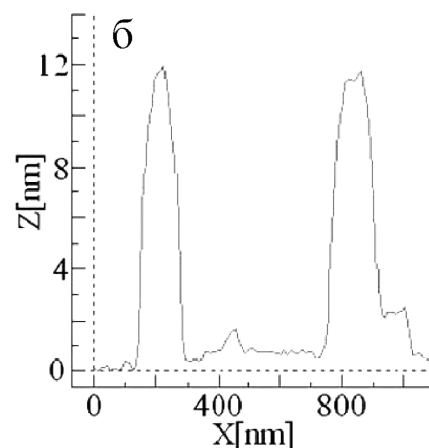
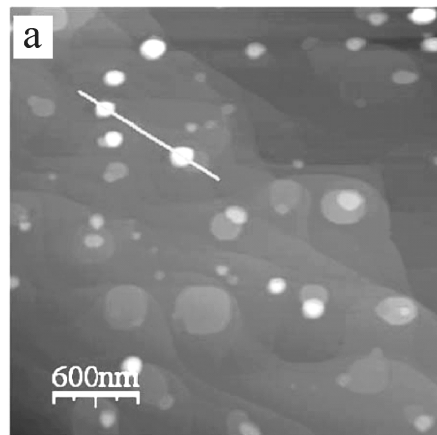


Рис. 7. **а)** АСМ-зображення радіолізу поверхні плівки CsI опроміненої електронами ($E=1$ кеВ, $j=20$ А/м²) протягом ≥ 60 хв. ($\Phi \geq 4,5 \cdot 10^{19}$ ел/см²) (ділянка плівки 3×3 мкм²); **б)** Профіль опроміненої поверхні вздовж лінії, наведеної на рис. 7 а.

Методом ізотермічної ЕЕ одержано експериментальні релаксаційні характеристики кристалів CsBr після електронного та УФ-опромінення. Формальною аналізою кривих загасання струму ЕЕ кристалів CsBr встановлено другий порядок кінетики релаксаційної ЕЕ, що підтверджує її рекомбінаційний характер та запропоновано механізм термо-активованих і тунельних електронних релаксацій комплементарних пар РД.

8. Проведено розрахунок компонент струму ізотермічної ЕЕ, зумовлених тунельними ($[V_k, F]$) та термоактивованими ($[H, F]$ і $[V_k, F]$) рекомбінаціями дефектів (рис. 8) та його порівняння з експериментальним загасанням ЕЕ після різних доз УФ-опромінення CsBr.

Зауважимо, що розгляд кінетики ізотермічної ЕЕ проведено з поверхневого шару за товщиною, що співмірна з довжиною вільного пробігу народженого електрона $d \leq \lambda(E)$. Крім того, вважалось, що емітують тільки електрони, народжені в рекомбінаціях з імпульсом, напрямленим до поверхні. Кінетика загасання струму розрахована у рамках дифузійно-контрольованих термоактивованих та тунельних Оже-рекомбінацій.

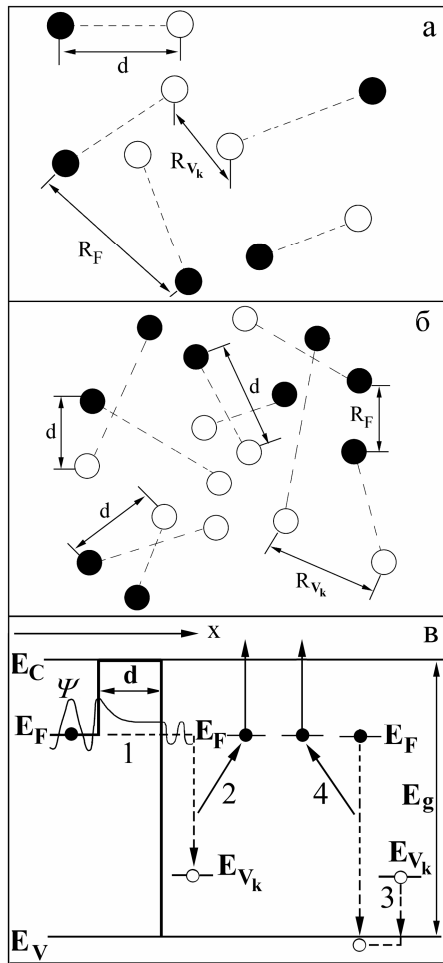


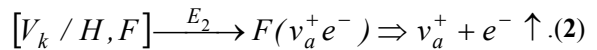
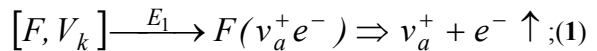
Рис. 8. “Генетично зв’язані” комплементарні пари РД, утворені різними дозами опромінення (а – низькі, б – високі дози). d – відстань між комплементарними (електронно-дірковими) компонентами пар; R_F та R_{V_k} – відстані між однотипними (електронними – R_F , дірковими – R_{V_k}) ЦЗ. в) Енергетична схема тунельних $[F, V_k]$ електронних релаксацій комплементарних пар РД (E_g – зона заборонених енергій; E_C – дно зони провідності та E_V – стеля валентної зони): 1 – тунелювання електрона F-центра через енергетичний бар’єр та його рекомбінація з діркою V_k -центра; 2 – йонізація сусіднього електронного F-центру (Оже-процес народження екзоелектрона); 3, 4 – термоактивований дірковоіндукований (термічно делокалізованою діркою з V_k , чи Н-центрів) Оже-рекомбінаційний процес народження екзоелектрона.

9. Для розрахунку тунельної компоненти густини струму ЕЕ $J_1(t)$, за вихідні параметри взято: σ_I – ймовірність йонізації; r_0 – половину Борівського радіуса для поверхневого F_s -ЦЗ; R_a – радіус Оже-йонізації; $n_{hs} = n_{es}$ – поверхневі концентрації рекомбінуючих діркових та електронних центрів, які однакові; ν_0 – частотний фактор тунельних рекомбінацій. Для кінетики струму $J_2^X(t, T)$, зумовленого термоактивованими рекомбінаціями, рівняння містить: Y^X – “вихід” екзо-

електронів, народжених в Оже- $[X, F] \rightarrow (F)$ процесах, в який входять ймовірності рекомбінації $[X, F]$ -пари, Оже-йонізації F-центру та виходу електрона; R – ефективний радіус рекомбінації; D_X – коефіцієнт дифузії, який залежить від температури та ініціює рекомбінацію з комплементарним партнером; n_{es} , n_0 – концентрація F-центрів у момент припинення опромінення ($t = 0$). Індекс X вказує ініціаторів рекомбінацій – Н- та V_k -центрів ($n_{hs} = n_{es} = n_0$).

10. Кінетика ізотермічної ЕЕ, добре узгоджується за величиною струму і тривалістю згасання з експериментальною і подана на рис. 9. Це дозволило оцінити екзоemisійну скін-дозиметричну ефективність CsBr і зробити висновок, що кристал має достатню ефективність для застосування в екзоemisійній УФ-скін-дозиметрії для вимірювання малих доз опромінення. За порядком цієї характеристики (10^6 - 10^7 ел./Гр·см²) CsBr не поступається відомим дозиметричним матеріалам, наприклад α -Al₂O₃ для γ -випромінювання, що вказує на перспективність його застосування в УФ-скін-дозиметрії.

Екзорекції рекомбінацій у нерівноважній релаксуючій твердій фазі (опромінений кристал CsBr) з виділенням енергій (E_1 , E_2) та Оже-йонізації сусідніх F-центрів з появою екзоелектронів, що є основними механізмами генерації екзоелектронів (1, 2) та (3, 4) подані відповідно:



Розгляд термоактивованих рекомбінацій $[H, F]$ необхідно проводити паралельно з $[V_k, F]$ -рекомбінаціями, оскільки як перші, так і другі роблять внесок у ізотермічну ЕЕ.

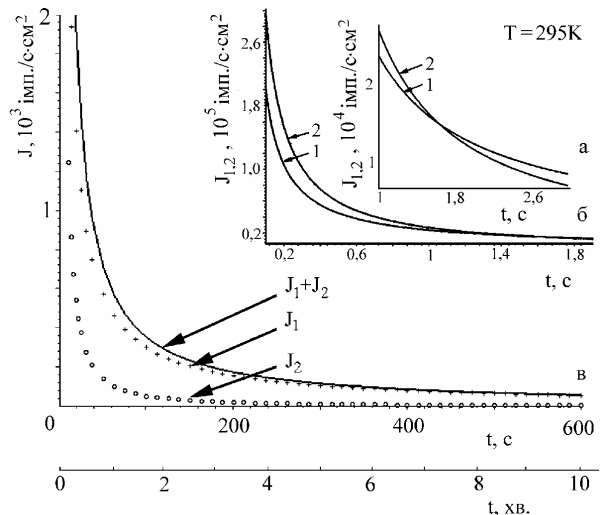


Рис. 9. Кінетики ізотермічної ЕЕ для кристалів CsBr: а, б – порівняння вкладів тунельної (1) та термоактивованої (2) складових густини струму ізотермічної ЕЕ для характеристичних часів згасання; в – густини струму ізотермічної ЕЕ та її складових за кімнатної температури.

Порівнюючи згасання обох компонент, з'ясовано, внесок яких рекомбінацій термоактивованих чи тунельних є визначальним у результуючому струмі ізотермічної ЕЕ на різних етапах релаксації поверхні. Встановлено, що для часів згасання, співмірних з характеристичними $t^X = (16\pi n_0^2 R^2 D_X)^{-1}$, термоактиваційна компонента ізотермічної ЕЕ є переважаючою.

11. Проведені дослідження ТСЕЕ опроміненних кристалів CsBr/CsI дозволили обґрунтувати, що ЕЕ обумовлена процесами рекомбінаційного відпаду ЦЗ за Оже-рекомбінаційним механізмом. Екзоенергетичну реакцію рекомбінації ЦЗ може ініціювати не лише дірка, звільнена при термостимулюванні, а й міжвузловий атом галогену, делокалізований із Н-центру, а також з діркових V_2 -центрів під час їх руйнування. Міжвузлові атоми галогену, як і дірки, приймають участь в електронних релаксаціях РД, ініціюючи їх Оже-

релаксації і генеруючи “надтеплові” екзоелектрони (рис. 10). Тим самим доведено Оже-рекомбінаційний механізм ЕЕ опроміnenних кристалів CsBr/CsI.

У рамках цього механізму, за густиною струму у максимумах ТСЕЕ (T_m), розраховані концентрації екзоemisійно-активних центрів (ЕАЦ) N_e кристалів CsBr/CsI, як у випадку діркового, так і інтерстиціал-індукованої ТСЕЕ. Розраховані концентрації ЕАЦ N_e (табл. 1) за величиною задовільно співпадають як між собою (для максимумів ТСЕЕ), так і з концентраціями електронних F-ЦЗ, отриманих зі спектрів поглинання. Цим підтверджено тотожність електронних F-ЦЗ та ЕАЦ. Це разом з іншими аргументами вказує на адекватність моделі реальним електронним релаксаційним процесам в опроміnenних кристалах цезій галоїдів CsBr/CsI.

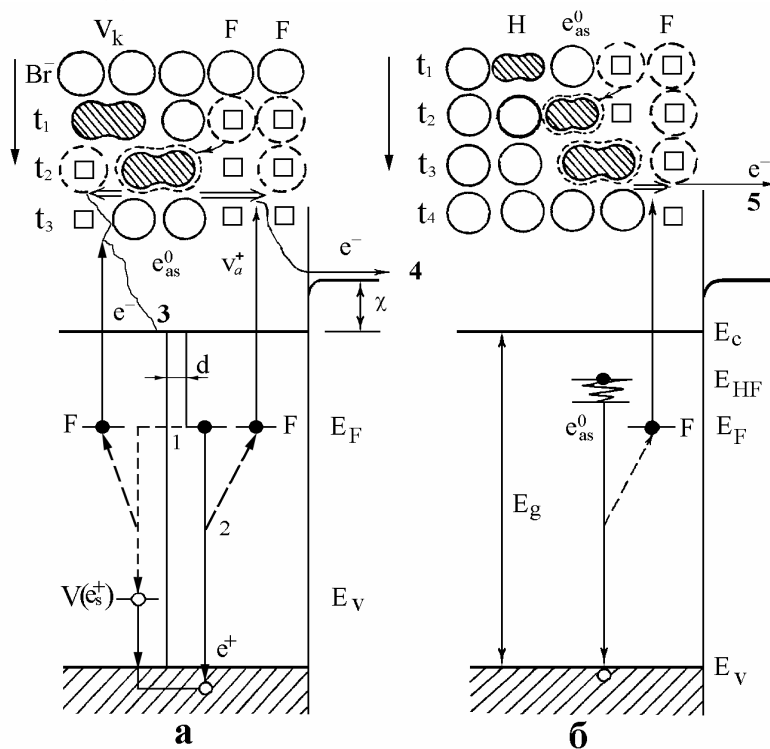


Рис. 10. Енергетичні та просторово-часові модельні схеми Оже-рекомбінаційної екзоелектронної емісії (ЕЕ) і термоактиваційні рекомбінаційні процеси в аніонній підґратці CsBr: **а)** Процеси ініційовані діркою, що утворилася при розпаді діркового V-центра: 1 – тунельна рекомбінація електрона F-центра (d – товщина, а E_F – висота бар’єру) з автолокалізованою діркою e_s^+ ; 2 – рекомбінація зонної вільної дірки e^+ ; Оже-процес типу $[V,F] \rightarrow (F)$; **б)** Процес, зумовлений міжвузловим атомом галогена i_a^0 : $[H,F] \rightarrow (F)$ Оже-процес; t_n – час; 3 – термалізований електрон; 4, 5 – емісія частково термалізованого та “гарячого” електронів відповідно (**а, б**).

Таблиця 1
Концентрації ЕАЦ та параметри кінетики ТСЕЕ CsBr, опроміненого УФ ($D \leq 4 \cdot 10^3$ Гр)

ЛГК	T_m , K	Процес	J , 10^{-15} А/см 2	E_a , eB	ν_0 , с $^{-1}$	σ_r , см 2	N_e , см $^{-3}$
CsBr	312	$[H,F] \rightarrow (F)$	4,56	0,55	$4,85 \cdot 10^6$	$7,53 \cdot 10^{-19}$	$0,64 \cdot 10^{18}$
	390	$[V_k,F] \rightarrow (F)$	4,50	0,75	$2,36 \cdot 10^7$	$6,55 \cdot 10^{-19}$	$0,70 \cdot 10^{18}$
CsI	342	$[H,F] \rightarrow (F)$	0,32	0,59	$2,7 \cdot 10^6$	$1,0 \cdot 10^{-19}$	$0,37 \cdot 10^{18}$
	405	$[V_k,F] \rightarrow (F)$	0,08	0,81	$7,9 \cdot 10^7$	$1,1 \cdot 10^{-18}$	$0,35 \cdot 10^{18}$

12. Розраховано також кінетичні параметри процесів TCSE. Отримані значення енергії активації TCSE та малий порядок частотного фактора вказують на те, що TCSE зумовлена бімолекулярним процесом рекомбінаційного відпаду ЦЗ.

Рекомбінаційні Оже-процеси типу $[V_k/H,F] \rightarrow \rightarrow (F)$ можуть постачати у ЗП вільні електрони з енергією E_e вищою, ніж тепла $E_e \leq E_g - 2E_F \cong 3,3$ еВ. Для CsBr: $E_g \cong 7,0$ еВ; $E_F \cong 1,85$ еВ. Все це разом вказує на адекватність моделі Оже-електронних релаксацій РД реальним процесам у радіаційно-опромінених кристалах CsBr/CsI, а також на ефективність використання методу ЕЕС для спектроскопії РД поверхонь широкозонних діелектричних матеріалів.

2.3. Теоретичні дослідження енергоспектрів екзоелектронів, народжених у кристалах.

1. Результати теоретичних розрахунків “енергетичних спектрів” народжених екзоелектронів, які насправді є ймовірностями народження електрона з тою чи іншою енергією у Оже-релаксаційному процесі РД дозволили розглядати для кристалів CsBr/CsI ймовірності переходу електрона F-ЦЗ у вільний стан під дією миттєвого збурення – енергії, що виділилася під час анігіляції віртуального АЛЕ, утвореного внаслідок $[H,F]$ -рекомбінації (рис. 11). Енергії $[H,F]$ -рекомбінації достатньо для йонізації F-центру. Розрахунки електронних релаксацій РД проведені у одноелектронному наближенні рекомбінаційної моделі ЕЕ.

2. Отже, на основі Оже-механізму електронних релаксацій дефектів, для кристалів CsBr/CsI розраховані енергетичні спектри народжених екзоелектронів як ймовірності переходу електрона F-центра у вільний стан з тою чи іншою енергією (густини ймовірності (3)) під дією миттєвого збурення – енергії, що виділилася під час анігіляції віртуального екситона e_{as}^0 , утвореного $[H,F]$ -рекомбінацією). Розраховані параметри енергетичних спектрів екзоелектронів для CsBr/CsI наведені в табл. 2.

Отримані середні енергії електронів 2 еВ для найбільш фізично ймовірної ділянки локалізації 0,39 нм близької до величини першої координаційної сфери CsBr (0,37 нм), дозволили зробити висновок, що одержані величини є реальними, а модель адекватно описує електронну релаксацію точкових РД з народженням екзоелектронів. Параметри енергетичних спектрів народжених екзоелектронів, разом з експериментальними енергетичними спектрами емітованих екзоелектронів, дозволили порівняти їх та оцінити і впевнитись в адекватності моделі для опису ЕЕ. Одержані теоретичні спектри народжених разом з експериментальними спектрами емітованих екзоелектронів подані на рис. 12. Закономірності формування енергетичних спектрів народжених екзоелектронів є важливими, оскільки вони, разом з процесами їх руху до поверхні, як межі розділу фаз, формують енергетичні спектри емітованих екзоелектронів.

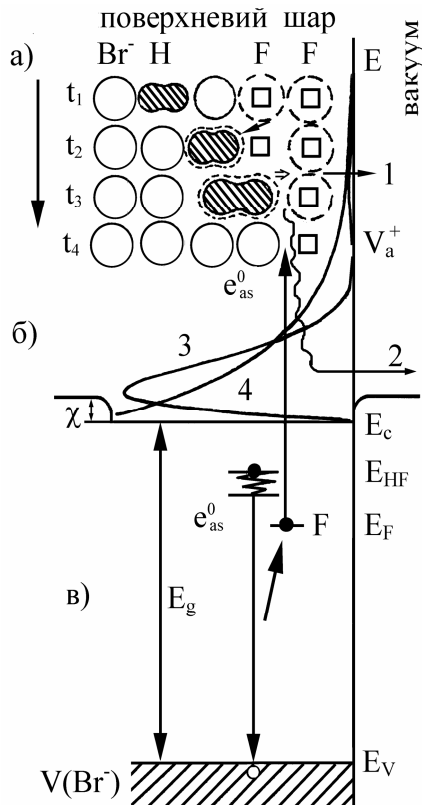


Рис. 11. а) Рекомбінаційний $[H,F] \rightarrow (F)$ Оже-процес народження екзоелектрона. t_n – етапи розгортання термоактивованого рекомбінаційного процесу в аніонній підґратці кристала CsBr в часі: 1, 2 – емісія “гарячих” та частково термалізованих екзоелектронів, народжених на поверхні відповідно.

б) Один із розрахованих за рівнянням (3) “енергоспектрів” народжених екзоелектронів (3) та його апроксимація нормованим експоненціальним енергетичним розподілом екзоелектронів (4):

$$W_{F \rightarrow free}(E, a) = \frac{2}{7} \frac{\alpha^3 \hbar^2}{mqE} \times \left(\frac{2a^3}{3} - \frac{\hbar}{\sqrt{2mqE}} \int_0^a \frac{\sin(\sqrt{8mqE}(r-a)/\hbar)}{r-a} r^2 dr \right)^{-1} \times \left(\int_0^a r(1+\alpha r) e^{-\alpha r} \left(\sin\left(\frac{\sqrt{2mqE}}{\hbar} r\right) - \frac{r \sin((2a-r)\sqrt{2mqE}/\hbar)}{2a-r} \right) dr \right)^2. \quad (3)$$

У рівнянні (1): a – ділянка локалізації збудженого екзоелектрона з електронного F-ЦЗ; m – ефективна маса; q – заряд; E – енергія вільного народженого екзоелектрона.

в) Зонно-енергетична схема та Оже-електронні релаксації дефектів у кристалах CsBr/CsI: E_c – “дно” ЗП; E_{HF} – енергетичні рівні віртуального АЛЕ, утвореного $[H,F]$ -рекомбінацією; E_F – енергетичний рівень електрона F-центра в основному (початковому) стані, описує сферично-симетрична воднеподібна хвильова функція.

Таблиця 2

Характеристики збуджених на F-центрах екзоелектронів кристалів CsBr/CsI: співставлення перших та других координаційних сфер $R_I=0,37/0,40$, $R_{II}=0,43/0,46$ нм; p – ймовірність “локалізації”; a – ділянка локалізації збудженого електрона; W_{tot}^* – повна ймовірність народження; $\langle E^* \rangle$ – середня енергія; $E_{mp.}$ – найбільш ймовірна енергія народжених вільних екзоелектронів.

P	a , нм	W_{tot}^*	$\langle E^* \rangle$, eB	$E_{mp.}$, eB
0,5	0,39/1,64	0,64/0,04	2,00/0,14	1,12/0,1
0,75	0,56/2,30	0,53/ –	1,01/ –	0,56/ –
0,99	1,08/4,50	0,17/ –	0,26/ –	0,14/ –

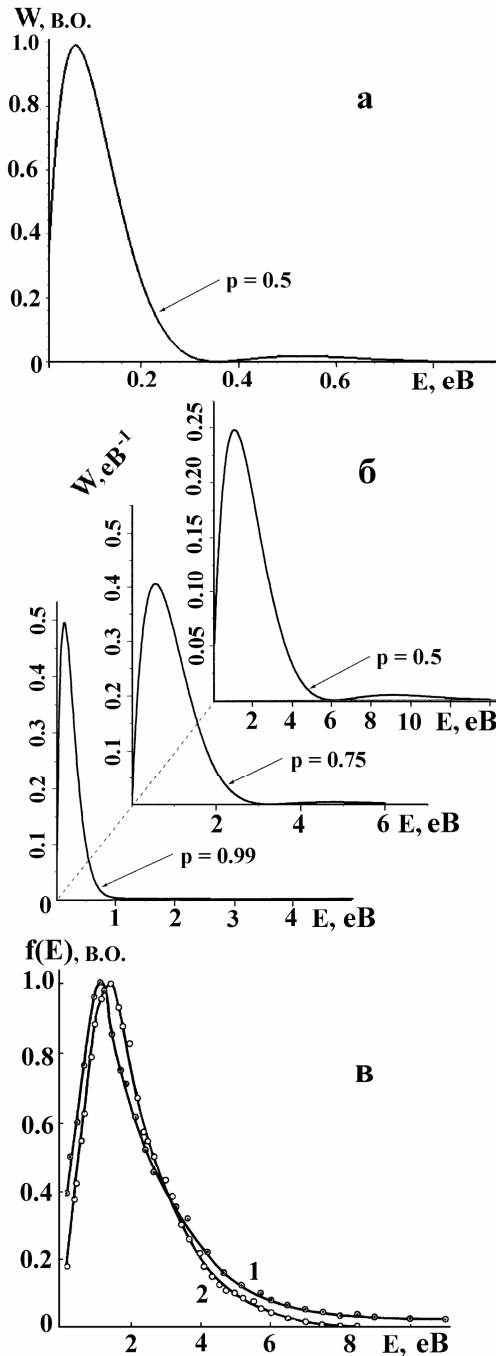


Рис. 12. Співставлення енергетичних спектрів народжених та емітованих екзоелектронів для CsI та CsBr:

а) Один з пронормованих енергетичних спектрів народжених екзоелектронів, розрахований для CsI (для найменшої ділянки локалізації електрона F-центра $a = 1,64$ нм);

б) Розраховані ненормовані енергетичні спектри збуджених екзоелектронів для CsBr при значеннях параметра p (0,5; 0,75; 0,99), або ж “ділянок локалізації” збуджених екзоелектронів;

в) Експериментальні нормовані енергетичні спектри емітованих екзоелектронів, що одержані методом затримуючого поля для опромінених електронним пучком ($E=2,5$ кеВ, $j=0,1$ А/м², $t=20$ хв.) полікристалічних плівок: 1 – CsBr; 2 – CsI.

Труднощі, під час дослідження енергетичних спектрів емітованих електронів, виникають через низькі інтенсивності ЕЕ, що можуть бути на рівні 15 ел/см²·с. Водночас, спектри народжених екзоелектронів, одержані теоретичними розрахунками, як і при коректно поставлених експериментах, спектри емітованих екзоелектронів, можуть слугувати критерієм адекватності фізичної моделі явища ЕЕ, що найбільш повно і адекватно описує процес ЕЕ.

Виявлені відмінності між теоретичними енергетичними спектрами народжених екзоелектронів у CsBr, а особливо для CsI та їх характеристиками (величини повної ймовірності ЕЕ та середньої енергії народжених екзоелектронів (табл. 2)) пов’язані з особливостями релаксації електронних збуджень і протікання процесу екзоemisії у CsI (при врахуванні його електронного споріднення $\chi=0,7$ еВ) та не ставлять під сумнів адекватність опису явища Оже-рекомбінаційною моделлю.

3. Використовуючи розраховану середню енергію народжених екзоелектронів, змодельовано процеси їх руху до поверхні та подолання поверхневого енергетичного бар’єру та їх вихід у вакуум. Етап руху екзоелектронів до поверхні є найскладнішим для теоретичного опису внаслідок різноманітних процесів, що мають місце при цьому: розсіювання на фононах, заряджених та нейтральних дефектах, прискорення у можливих заряджених приповерхневих структурах. Важливою для з’ясування механізму ЕЕ є інформація про товщину шару, що бере участь в ЕЕ, так званого, екзоemisійно-активного шару.

4. Для CsBr/CsI проведено оцінки глибини виходу екзоелектронів як суми довжин вільного пробігу між актами розсіювання на LO-фононах. Знайдено максимальну глибину, з якої можуть вийти електрони, народжені у результаті екзоemisії. Оцінка ефективної глибини виходу екзоелектронів для кристалу CsBr у дифузійно ізотропній моделі їх руху до поверхні з врахуванням розсіювання на LO-фононах та дефектах дала результат 14 нм. Використання, для оцінки глибини виходу

екзоелектронів, модельного розрахунку з їх розсіювання на LO -фононах з повним їх “згасанням” дало результат 11 нм, який більш близький до експериментального (6-7 нм). Показано, що екзоелектрони, що народжені в поверхневому шарі товщиною, співмірною з ефективною глибиною виходу, з великою ймовірністю можуть досягти поверхні, зберігши енергію та імпульс, які отримані під час народження, а повна ймовірність акту екзоemisії для них становить 0,12.

5. Модельні дослідження ймовірності подолання екзоелектронами поверхневого енергетичного бар'єра у залежності від енергії, з якою вони досягли поверхні, та електронного споріднення у “точці” emisії дозволили виявити, що ймовірність подолання поверхневого бар'єру є вищою для електронів більшої енергії, і в тих точках поверхні, де споріднення менше (рис. 13).

Наведені результати, одержані за “істинними енергетичними спектрами” екзоелектронів $W(E, a_i)$, народжених у рекомбінаційних процесах (див. рівн. (3)) та провівши інтегрування (4):

$$P(\chi, E) = \int_{\chi}^{\infty} \int_0^{2\pi} \int_0^{\arccos(\sqrt{\chi/E})} \frac{1}{2\pi} W(E, a_i) \times \sin \theta d\theta d\varphi dE. \quad (4)$$

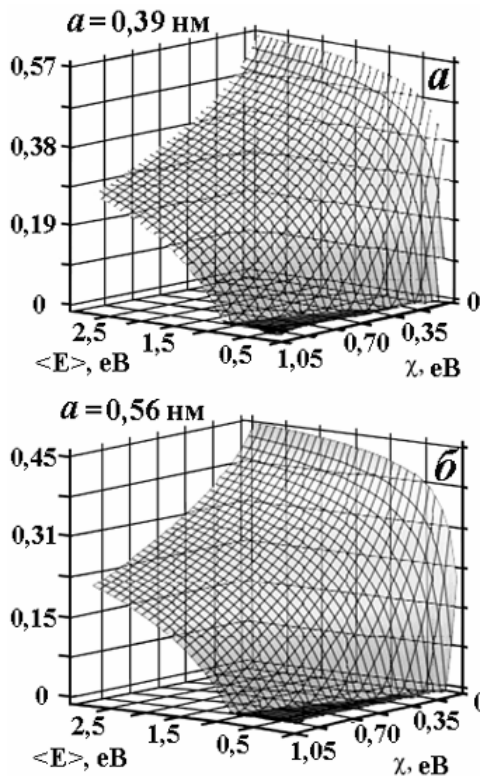


Рис. 13. Розраховані для кристалу CsBr ймовірності подолання народженими екзоелектронами поверхневого бар'єру в залежності від їх середньої енергії у ЗП та енергетичної висоти бар'єру у різних точках emisуючої поверхні, для різних ділянок локалізації народженого електрона під час йонізації F-центра (a , b). Ділянки локалізації (a_i) наведені зліва зверху кожного рисунку.

Використання наближеного експоненційного виразу для енергетичних спектрів екзоелектронів в інтегралі (5) замість $W(E, a_i)$ не суттєво змінює результати розрахунків ймовірностей:

$$P = \int_{\chi}^{\infty} \int_0^{2\pi} \int_0^{\arccos(\sqrt{\chi/E})} \frac{1}{2\pi} \times \frac{1}{\langle E \rangle} \exp\left(-\frac{E}{\langle E \rangle}\right) \times \sin \theta d\theta d\varphi dE. \quad (5)$$

6. Для кристалу CsI, застосовуючи комп'ютерне моделювання процесів розсіювання на LO -фононах та прискорення в однорідному електричному полі, одержані енергетичні спектри екзоелектронів, що були народжені в Оже-рекомбінаціях РД та досягли поверхні. Одержані спектри демонструють “розгін” народжених низькоенергетичних екзоелектронів в електричному полі приповерхневого шару кристалу CsI, що утворюється під час електронного опромінення кристалу. Досягнутих електронами енергій при їх дрейфовому русі у приповерхневому шарі цілком достатньо для подолання поверхневого енергетичного бар'єру та emisії.

Результати розрахунків глибини виходу екзоелектронів (товщини екзоemisійно-активного шару) з кристалів CsBr, CsI дозволяють стверджувати, що метод екзоелектронної emisійної спектроскопії (ЕЕС) є високоефективним для спектроскопії дефектів поверхні та приповерхневих шарів, а також радіаційної скін-дозиметрії.

2.4. Дослідження поверхонь сколювання шаруватих кристалів.

1. Результати досліджень методами ДПЕ, АСМ/АСС, СТМ/СТС, ХФЕС, РЕМ, поверхонь сколювання (ПС) (100) напівпровідникових шаруватих кристалів In_4Se_3 , $In_4Se_3(Ag/Cu)$, експонованих як на повітрі, так і НВВ, дозволили провести дослідження структури ШК та їх (100) ПС, виявити особливості топографії ПС чистих та інтеркальованих кристалів. Досліджено вплив інтеркалювання ШК сріблом/міддю, вплив температури на адсорбційну активність ПС (100) In_4Se_3 і формування міжфазових меж.

2. Основна мета досліджень (п.2.4) полягала у визначенні особливостей електронних властивостей ПС ШК селенідів індію й галію та у встановленні прояву реальної структури та досконалості у формування електронних властивостей ПС (100) кристалу In_4Se_3 . На основі існуючих моделей та відомих на початок дослідження електронних властивостей об'єму ШК, зроблена порівняльна характеристика властивостей поверхонь, зокрема, газової адсорбційної активності ШК селенідів індію та галію. Проведена аналіза структурних та електронних властивостей ПС (100) ШК In_4Se_3 , який, маючи відмінну від інших ШК кристалічну структуру, вирізняється з посеред них особливостями електронних властивостей ПС, а саме – сильною анізотропією електронних спектрів та селективною адсорбційною активністю.

3. Найбільш загальною властивістю ШК є реалізація слабкого зв'язку між групами сильно-взаємодіючих атомів, структурно сформованих у шари-пакети. Це вказує на те, що визначальним чинником властивостей таких матеріалів є не слабка взаємодія між шарами, а структура та склад шару. ШК привертають увагу дослідників низкою нетривіальних властивостей, зокрема, їх сильній анізотропії, яка властива, як для кристалів, так і їхніх (100) ПС, що досліджуються.

Квазидвовірність поверхонь ШК і, наприклад, у c-Si, як можна було б сподіватися, відсутність на ПС ненасичених електронних зв'язків, може бути причиною особливостей електронних властивостей їх поверхонь – особливостей в адсорбційному відношенні, та, відповідно, особливостей формування міжфазових меж та поверхневих фаз.

4. Досліджуваними об'єктами були (100) ПС кристалічних зразків шаруватих напівпровідників In_4Se_3 , як чистих, так і легованих і інтеркальованих Ag/Cu . Монокристали In_4Se_3 , вирощені за методом Чохральського в атмосфері водню із попередньо синтезованого стопу, що містить надстехіометричний (до 10 ат.%) In , який відіграв роль розчинника. Синтез відповідних сполук $\text{In}_4\text{Se}_3 + 10 \text{ ат.}\% \text{ In}$ для вирощування ШК In_4Se_3 здійснювали безпосередньо топленням компонент у вакуумованих кварцевих ампулах. Така методика отримання In_4Se_3 дозволяє одержувати леговані та інтеркальовані кристали. У цьому випадку вирощування проводилось зі стопів $\text{In}_4\text{Se}_3 + 10 \text{ ат.}\% \text{ In} + x \text{ ат.}\% \text{ Ag}/\text{Cu}$ з додатковим вмістом Ag/Cu ($x = 0-3,5 \text{ ат.}\%$). Шляхом термообробки одержаних кристалів (відпалюванням у вакуумі протягом 30-200 год. за температури 523-573 K) інтеркалююча домішка випадає у міжшарову шпирину.

5. Методами ХСА та ХФА досліджено структурні особливості чистих та інтеркальованих ШК In_4Se_3 , $\text{In}_4\text{Se}_3(\text{Cu})$. Визначені симетрія кристалічної ґратки та її параметри (останні добре співпадають з відомими в літературі). Помірне легування та інтеркалювання не змінює симетрію кристалічної структури. Вкорінення, під час інтеркалювання, атомів Ag/Cu у міжшарові шпарини, супроводжується збільшенням сталої ґратки a , елементарної чарунки, не змінюючи сталі b та c (у шарі). Кристали з концентраціями інтеркалюючих домішок Ag/Cu $x = 0-3,5 \text{ ат.}\%$ мали шаруватість, а з $x > 4 \text{ ат.}\%$ – отримувались неодноразні тривимірні зливки. Шляхом інтеркалювання кристалів $\text{In}_4\text{Se}_3(\text{Ag}/\text{Cu})$ з наступним сколюванням по міжшарових щілинах *in situ*, або ж на повітрі, одержували леговані інтеркалюючою домішкою ПС (100) ШК In_4Se_3 (рис. 14).

6. Атомна структура ПС (100) In_4Se_3 , одержаних *in situ*, досліджена методами ДПЕ та СТМ, АСМ, а електронна – СТС. Картинки ДПЕ ПС (100) In_4Se_3 , одержаних у НВВ, свідчать про ло-

кальну досконалість ПС. Тривала експозиція ПС в атмосфері залишкових газів НВВ (до 12 год. при $1,5 \times 10^{-10} \text{ Тор}$) і формування покриття на поверхні, приводить до зменшення інтенсивності дифракційних рефлексів та розмиття картини ДПЕ, але без зміни її симетрії, і свідчить про відсутність реконструкції ПС. Відношення векторів c^*/b^* двовимірних обернених ґраток ПС (100) In_4Se_3 не залежить ні від часу експозиції після сколювання у НВВ, ні від температури і вказує на те, що поверхнева ґратка не перебудовується і ПС (100) In_4Se_3 є структурно стабільними. Локальну досконалість та орторомбічність ШК In_4Se_3 та їх (100) ПС, одержаних *in situ*, демонструє рис. 15.

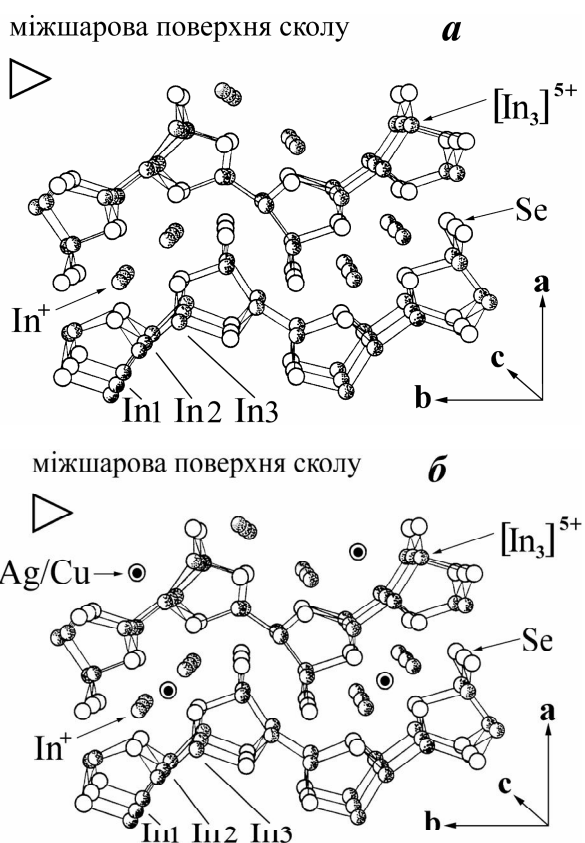


Рис. 14. Фрагменти міжшарових ПС (100) ШК In_4Se_3 відповідно до структури кристалів (проекція на площину (001)). Трикутник у верхній частині вказує на напрямок сколювання. $[\text{In}_3]^{5+}$ – полікатіон індію (In1 , In2 , In3) у шарі; In^+ – катіон індію у міжшаровій шпарині. Сталі кристалічної ґратки за результатами РСА: $a = 1,5297 (1)$, $b = 1,2308 (1)$, $c = 0,40810 (5) \text{ нм}$; просторова група $Pnnm (D_{2h}^{12})$ (ґратка орторомбічна): a – номінально чистий кристал ($n = 10^{15} \text{ см}^{-3}$); b – інтеркальований Ag/Cu ($n = 10^{19} \text{ см}^{-3}$), інтеркалююча домішка у міжшаровій шпарині та на отриманій ПС (100) (поверхнєве легування).

Результати СТМ, АСМ вказують на збереження регулярності поверхневої структури та наявності шорсткого рельєфу перпендикулярно осі b . Тобто СТМ-, АСМ-топограми вказують на

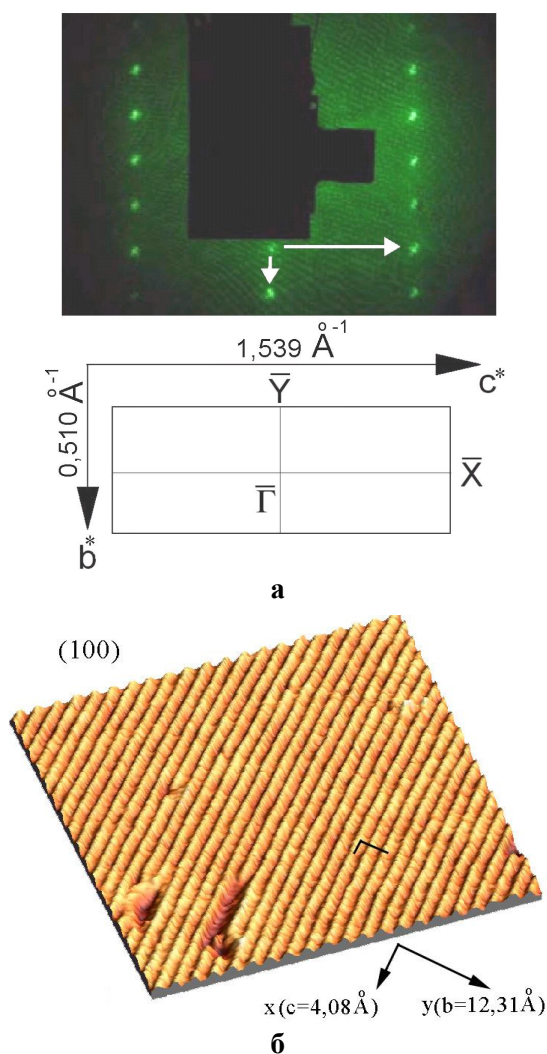


Рис. 15. Регулярність структури ПС (100) In_4Se_3 : **а)** зверху – картинка ДПЕ (76 еВ, ~ 20 хв. після сколу); внизу – поверхнева зона Бріллюена (ПЗБ) (простір оберненої ґратки); **б)** фрагмент 3D-зображення СТМ-картинки ($36 \times 36 \text{ nm}^2$) площадки АЧП та ланцюжки вздовж напрямку x (c). СТМ (зображення, одержане при $V_b=2$ В та струмі тунелювання $I_t=150$ рА).

існування періодичної, гофрованої структури на ПС, а одержані уздовж напрямів b і c профілі задовільно співпадають із сталими поверхневої ґратки відповідного напрямку ($b(y)$, $c(x)$) та глибиною западин шорстких поверхонь ($a(z)$), це вказує на те, що після сколювання, одержані ПС (100) In_4Se_3 не перебудовуються і є структурно стабільними.

На рис. 16 наведені 2D-, 3D-зображення з використанням FFT-Фур'є фільтрації атомної чистої поверхні (АЧП) (100) In_4Se_3 , одержаних *in situ*. СТМ-, АСМ-топограми (рис. 17) також підтверджують структурну стабільність і регулярність ПС.

7. Таким чином, кристалографія та топографія (100) In_4Se_3 одержаних *in situ* досліджена методами ДПЕ, СТМ, АСМ у надвисокому вакуумі (НВВ) вказує, що характерні розміри в одержаних СТМ- та АСМ-профілях ПС добре відповідають структурі і параметрам ґратки, одержаних для орторомбічних ШК In_4Se_3 методом ХСА.

Встановлено особливу поведінку ПС (100) In_4Se_3 , як квазінезалежних модельних двовимірних шарів з появою на них поверхневого електронного стану (ПЕС) на відміну від ШК InSe та GaSe . Ці результати є спонукаючими до дослідження електронних властивостей (100) ПС In_4Se_3 та $\text{In}_4\text{Se}_3(\text{Ag/Cu})$, як анізотропних і не досліджених щодо електронних властивостей поверхонь та їх електронних спектрів. Результати, що одержані методом СТМ/СТМ, вказують, що ПС (100) In_4Se_3 локально ($\sim 1,0$ - $2,0$ нм) є енергетично і фазово неоднорідними, особливо старої поверхні сколювання (СТПС), інтеркальованих ШК $\text{In}_4\text{Se}_3(\text{Ag/Cu})$.

8. Методом РФЕС виявлено появу нових електронних взаємодій з формуванням інтерфейсних фаз $\text{In}_4\text{Se}_3\text{-C}_2\text{O}$; $\text{In}_4\text{Se}_3(\text{Cu})\text{-C}_2\text{O}$ у міжфазових межах свіжих поверхонь сколювання (СВПС), та СТПС (100) чистих та інтеркальованих ШК. Використовуючи методику кількісної ХФЕС, методом чистих стандартів, розраховано відносні

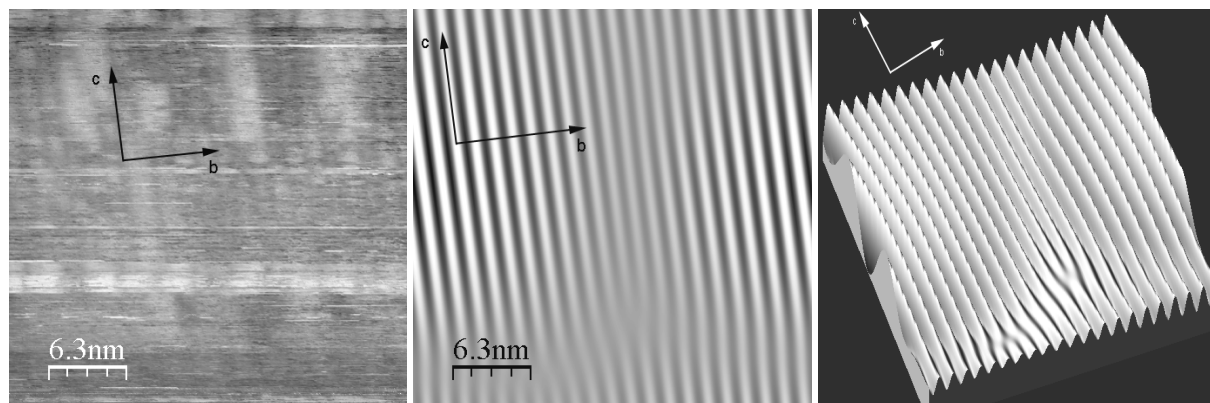


Рис. 16. СТМ-картинка ділянки $30 \times 30 \text{ nm}^2$ ПС (100) In_4Se_3 (зліва) та їх 2D і 3D FTF-зображення (справа). Стала поверхневої періодичної структури вздовж вектора b на 2D-зображенні становить 1,433 нм.

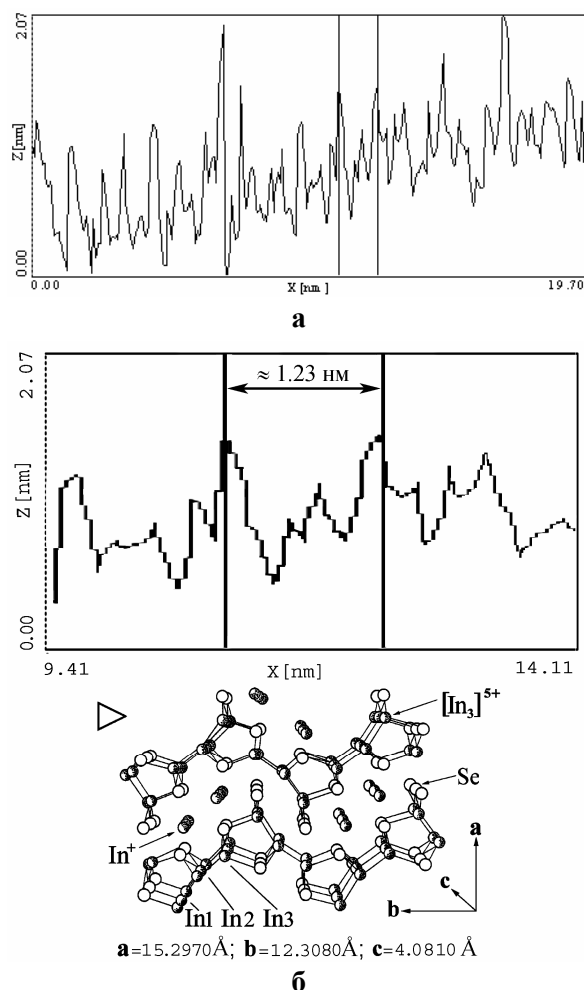
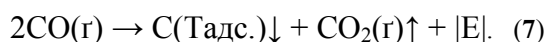
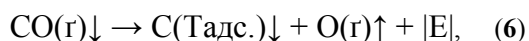


Рис. 17. **а)** Профіль, отриманий вздовж лінії на АСМ-зображенні ділянки $25 \times 12,5 \text{ nm}^2$ ПС (100) In_4Se_3 . Маркери відмічають характерну відстань у періодичній структурі ПС (1,23 нм – стала ґратки **b**); **б)** Збільшений фрагмент профілю (**б**), отриманого вздовж вектора **b** ґратки. Маркерами відмічені характерні відстані у періодичній структурі ПС, що демонструють задовільну відповідність профілю кристалічній структурі ПС (100) кристалу In_4Se_3 .

атомні концентрації хемічних первнів для цих інтерфейсних систем. Розкладаючи складні ХФЕС-піки компонент інтерфейсних шарів СТПС, чистих та інтеркальованих ШК, на складові, виявлені нові електронні взаємодії та нові фази, а також проведена їх кількісна фазова аналіза. У результаті розкладу піка $\text{C } 1s$ та $\text{Se } 3d$, зроблено висновок про формування зв'язків Se-C в інтерфейсах СТПС $\text{In}_4\text{Se}_3(\text{Cu})$, In_4Se_3 . Одержані енергії зв'язку $\text{Se } 3d_{5/2}$ для свіжого (54,3 еВ) та старого (53,7 еВ) сколів вказують на те, що селен взаємодіє, в основному, з карбоном, адсорбованим хемічно під час розпаду адсорбованих молекул CO :



Розкладом піку карбону $\text{C } 1s$ для СВПС отримано взаємодії карбону, що відповідають формуванню в інтерфейсі зв'язків C-Se ; C-O і C=O , а при розкладі $\text{C } 1s$ -піку для СТПС In_4Se_3 , отримано ряд піків, енергії зв'язку котрих відповідають взаємодіям: C-Se ; C-C -взаємодіям у "графітовій фазі" або ж C-C/C-H та C=O . Присутність РФЕС-піку з енергією зв'язку 444,8 еВ, що з'являється в результаті розкладу піку $\text{In } 3d_{5/2}$, свідчить, що індій в інтерфейсному шарі взаємодіє переважно з оксигеном, формуючи фазу In-O (рис. 18).

У ХФЕС-спектрах СТПС (100) In_4Se_3 виразно спостерігається формування поверхневих металічної In-In і оксидної In-O фаз у наступних співвідношеннях: In-In – 51,27%, а для In-O – 48,72%. За ХФЕС-піком оксигену $\text{O } 1s$ для інтерфейсних шарів $\text{In}_4\text{Se}_3\text{-C}_x\text{O}$ СТПС можна стверджувати, що оксиген у цих шарах, в основному, взаємодіє з індієм (In_4Se_3) та індієм і міддю ($\text{In}_4\text{Se}_3(\text{Cu})$), формуючи, відповідно, поверхневі оксидні фази – InO_x ($\text{O } 1s$ 530,4 еВ), In_2O_3 ($\text{O } 1s$ 529,8 еВ) та оксидну CuO ($\text{O } 1s$ 529,8 еВ). Енергетичні зсуви піків $\text{Cu } 2p_{3/2}$ на старих ПС(100) $\text{In}_4\text{Se}_3(\text{Cu})$, а також $\text{In } 3d_{5/2}$ (443,99 еВ) і $\text{Se } 3d_{5/2}$ (53,71 еВ), підтверджують існування електронних взаємодій Cu-In-Se з можливим формуванням нових поверхневих фаз, оскільки енергії зв'язку $\text{Cu } 2p_{3/2}$, $\text{In } 3d_{5/2}$, $\text{Se } 3d_{5/2}$ близькі до відповідних енергій зв'язку в CuInSe_2 .

2.5. Дослідження адсорбційної активності поверхонь сколювання кристалів.

1. Експериментальним дослідженням адсорбційної активності ПС кристалів селенідів індію підтверджено, що однією з основних причин, яка приводить до зміни електронних властивостей поверхонь, особливо АЧП, є адсорбція чужорідних частинок, які через електронний обмін з атомами поверхні змінюють її первнево-фазовий склад і тип зв'язків між атомами – формують інтерфейсні шари, а іноді й нові фази на міжфазових межах. Адсорбція є початковою стадією особливостей формування міжфазових меж – поверхня/середовище, крім того, адсорбція молекул на поверхні напівпровідників є ефективним методом керування їх електронними властивостями.

2. Одержані АЧП сколюванням *in situ* ШК In_4Se_3 , InSe , GaSe є зручними для дослідження адсорбційних явищ внаслідок визначеності їх хемічного складу, а ОЕС є одним з потужних і зручних методів дослідження кінетики адсорбції.

3. Результати оже-спектроскопічних досліджень ПС In_4Se_3 , InSe , GaSe , експонованих у різних газових середовищах, та аналізи кінетик адсорбції дозволили розглянути особливості адсорбції CO на ПС (100) In_4Se_3 , розрахувати коефіцієнти прилипання CO , провести оцінки ступеня покриття CO АЧП In_4Se_3 та запропонувати механізм дисоціативної адсорбції CO на ПС (100) In_4Se_3 . Досліджено вплив інтеркалювання (Ag/Cu),

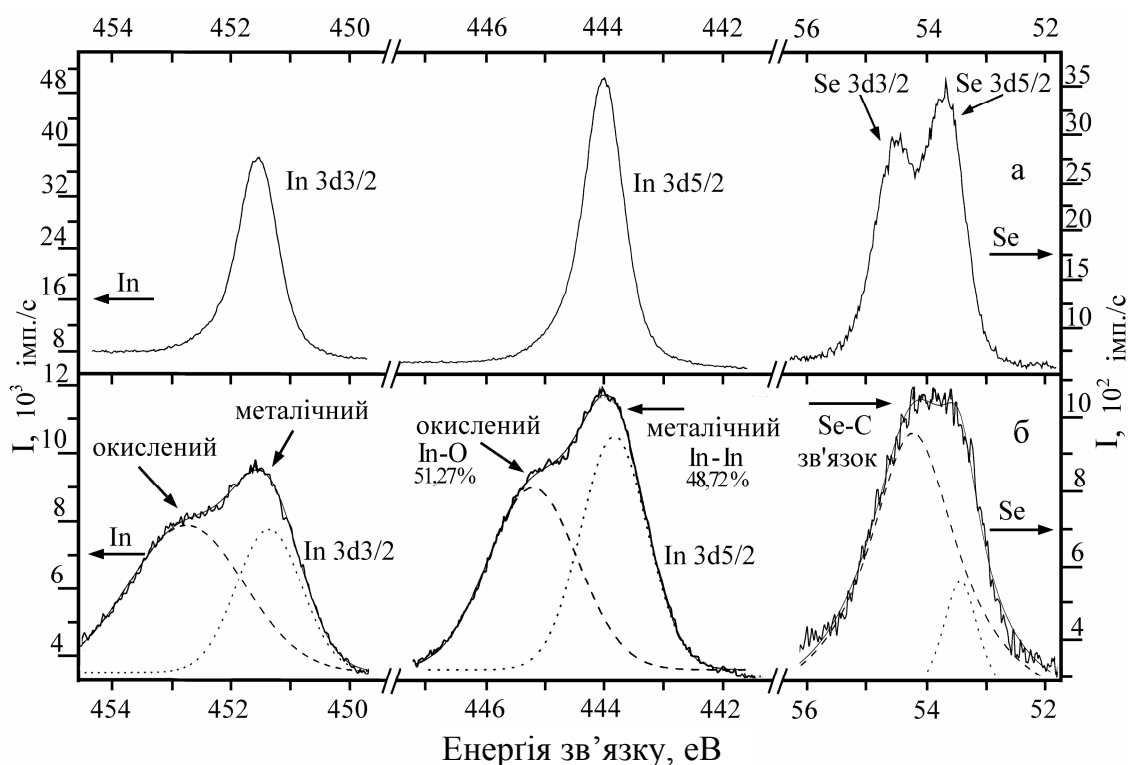


Рис. 18. РФЕС компонентів $\text{Se}3d_{3/2}$; $\text{Se}3d_{5/2}$; $\text{In}3d_{3/2}$; $\text{In}3d_{5/2}$ ПС (100) $\text{In}_4\text{Se}_3(\text{Cu})$: **а** – свіжий скол (СВПС); **б** – старий скол (СТПС). Розклад піків інтерфейсу СТПС: In ($3d_{5/2}$, $3d_{3/2}$) на гавсіани з метою кількісної фазової аналізи та піку Se ($3d_{5/2}+3d_{3/2}$) на лоренціани без вирахування фону.

температури та електронного опромінення на адсорбційну газову активність (100) In_4Se_3 та формування міжфазових меж і поверхневих фаз. Проведені порівняльні дослідження адсорбційної газової активності міжшарових ПС In_4Se_3 , InSe , GaSe .

Виявлено, що для АЧП (100) In_4Se_3 відсутня адсорбційна активність до нітрогену, кисню та парів води. АЧП (100) In_4Se_3 селективно адсорбційно активні до молекул CO з їх інтегральним коефіцієнтом прилипання $\alpha(\theta \rightarrow 1) = 1,65 \cdot 10^{-2}$. Аналіза кінетик адсорбції CO , ступеня покриття поверхні адсорбатом, структури оже-спектрів Se (40–100 eV), особливостей кристалічної і електронної структури ПС(100) In_4Se_3 дозволили встановити, що атоми Se є місцями першочергової адсорбції CO з їх розвалом, адсорбцією карбону (рис. 19, 20) і десорбцією кисню.

4. Встановлено, що дисоціативна адсорбція CO приводить до формування фази графіту на ПС(100) при $\theta \approx 1$, та запропонований її механізм. Зв'язування молекули CO з поверхнею (100) In_4Se_3 відбувається шляхом частинного перерозподілу електронної густини нерозділеної пари електронів 5σ -МО CO на незайняті локалізовані стани (ЛС) Моттвського типу в околі рівня Фермі. Зворотна донорно-акцепторна взаємодія з тунельним переносом густини електронного заряду з квазілокалізованих (КЛС), або ЛС типу Мотта на незаповнені 2π -МО CO приводить до збудження і дисоціації молекули CO з десорбцією кисню і зв'язуван-

ням карбону 5σ -зв'язками з ПС (100) In_4Se_3 – атомами селену.

5. Для АЧП (100) невідпалених та інтеркальованих атомами Аргентуму $\text{In}_4\text{Se}_3(\text{Ag})$ зареєстровано зменшення тривалості формування моношару адсорбату (зростання активності відносно CO з коефіцієнтами прилипання CO $2,32 \cdot 10^{-2}$ і $4,63 \cdot 10^{-2}$, відповідно (табл. 3)), а також наявність невеликої кількості адсорбованого кисню на СВПС і АЧП, на відміну від чистих ШК.

6. Для АЧП невідпалених ШК $\text{In}_4\text{Se}_3(\text{Ag})$ характерне зростання кількості центрів адсорбції, якими виступають, головним чином, дефекти структури, що завуальовує характерний для АЧП (100) In_4Se_3 мікромеханізм адсорбції. Інтеркалювання ШК In_4Se_3 , яке супроводжується вдосконаленням структури та легуванням міжшарових ПС, приводить до зростання концентрації ненасичених зв'язків на ПС і зумовлює зміни в адсорбційній активності інтеркаляту. Взаємодія ПС (100) In_4Se_3 з киснем і його хемосорбція спостерігається із зростанням температури і тривалості експозиції, що зумовлено появою термічно розірваних і, відповідно, ненасичених зв'язків на ПС (100) In_4Se_3 , а за кімнатних температур є меншою від адсорбції CO , CO_2 , CH_4 .

7. Адсорбційна активність до монооксиду карбону є приблизно однаково низькою для GaSe , TlGaSe_2 , зростає для InSe і є найбільшою для ШК In_4Se_3 . Незважаючи на приналежність їх до різних

структурних типів, що обумовлює різний «малюнок» міжшарової ПС, які не перебудовуються під час сколювання, а також мікомеханізми адсорбції, можна стверджувати, що загальну оцінку адсорбційної активності напівпровідникових ШК халькогенідів індію, галію, талію щодо СО можна здійснити, співставляючи величини ЗЗ кристалів. При цьому очевидно, що їх адсорбційна активність до СО зростає із зменшенням енергетичної ширини ЗЗ ΔE_g .

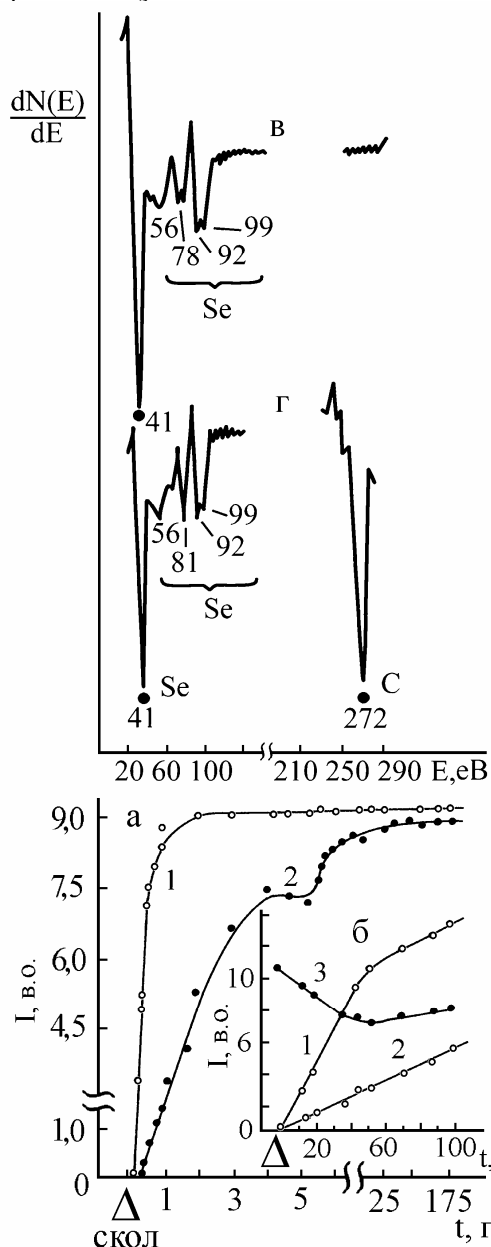


Рис. 19. (а, б) – кінетика адсорбції СО ($P_{CO} = 5 \cdot 10^{-9}$ Тор) на АЧП (100) In_4Se_3 : а) 1 – $I_{C(272 \text{ eV})}/I_{Se(41 \text{ eV})}$; 2 – $I_{C(272 \text{ eV})}/I_{In(404 \text{ eV})}$; б) 1 – $I_{C(272 \text{ eV})}/I_{Se(1315 \text{ eV})}$; 2 – $I_{C(272 \text{ eV})}/I_{In(404 \text{ eV})}$; 3 – $I_{Se(41 \text{ eV})}/I_{In(404 \text{ eV})}$. (в, г) – фрагменти спектрів оже-електронів низьких енергій ПС (100): в) Спектри оже-електронів АЧП (100) In_4Se_3 ; г) ПС з адсорбованим шаром карбону ($\theta \rightarrow 1$) (формування зв'язків C-Se).

Таблиця 3
Адсорбційна активність ПС кристалів з різним типом зв'язку та формування інтерфейсних шарів на їх АЧП за парціальним тиском СО $P_{CO} \approx 5 \cdot 10^{-9}$ Тор: α_{CO} – розраховані для них інтегральні коефіцієнти прилипання молекул СО

АЧП кристалу та його ΔE_g , eB	α_{CO} – коефіцієнти прилипання СО, в.о.	Q – експозиція СО, для формування моносару адсорбату, Л
$\text{In}_4\text{Se}_3(\text{Ag})$ інтеркальований ($\Delta E_g \leq 0,6-0,62 \text{ eB}$)	$4,6 \times 10^{-2}$	45,0
$\text{In}_4\text{Se}_3(\text{Ag})$ легований ($\Delta E_g \leq 0,6-0,62 \text{ eB}$)	$2,3 \times 10^{-2}$	90,0
In_4Se_3 (чистий) ($\Delta E_g \geq 0,62-0,67 \text{ eB}$)	$1,7 \times 10^{-2}$	126,0
InSe ($\Delta E_g \approx 1,3 \text{ eB}$)	9×10^{-9}	$2,3 \times 10^8$
$\text{GaSe}, \text{TlGaSe}_2$ ($\Delta E_g \geq 2,0-2,25 \text{ eB}$)	$< 10^{-9}$	адсорбату в НВВ не виявлено
Si ($\Delta E_g \geq 1,13 \text{ eB}$) (для порівняння)	$2,9 \times 10^{-2}$	72,0
MgO ($\Delta E_g \geq 7,8 \text{ eB}$), KCl ($\Delta E_g \geq 8,7 \text{ eB}$) (для порівняння)	прилипання молекул СО відсутнє	відсутність відмінностей в оже-спектрах АЧП та СПВС

Для АЧП кристалів шаруватих напівпровідників In_4Se_3 , InSe , GaSe характерна низька адсорбційна активність до нітрогену, кисню, диоксиду карбону, пари води. Селеніди індію та галію селективно адсорбційно активні до СО із збільшенням активності у мажорантному ряду кристалів:

$$\text{GaSe} < \text{InSe} < \text{In}_4\text{Se}_3, \quad (8)$$

причому ПС (100) In_4Se_3 значно більш адсорбційно активні до СО, ніж поверхні InSe , і проявляють її до $P_{CO} \approx 5 \cdot 10^{-9}$ Тор. А для InSe характерна незначна адсорбція СО при $P_{CO} > 10^{-4}$ Тор, однак вища, ніж для GaSe . Враховуючи те, що InSe і GaSe належать до одного структурного типу з подібною структурою ПС (0001), зроблено висновок, що зміну адсорбційної активності їх ПС необхідно оцінювати за шириною ЗЗ ΔE_g .

Вплив електронно-стимульованих процесів, при дії зондуєного променя, на кінетику адсорбції на АЧП In_4Se_3 менше порогу чутливості ОЕС. Адсорбційна активність ділянок ПС, опромінених, порівняно з неопроміненими, зумовлена змінами у зонній структурі ПС, і проявляється тільки після тривалих експозицій ($\approx 10^7$ Л) поверхонь (10^{-3} Тор).

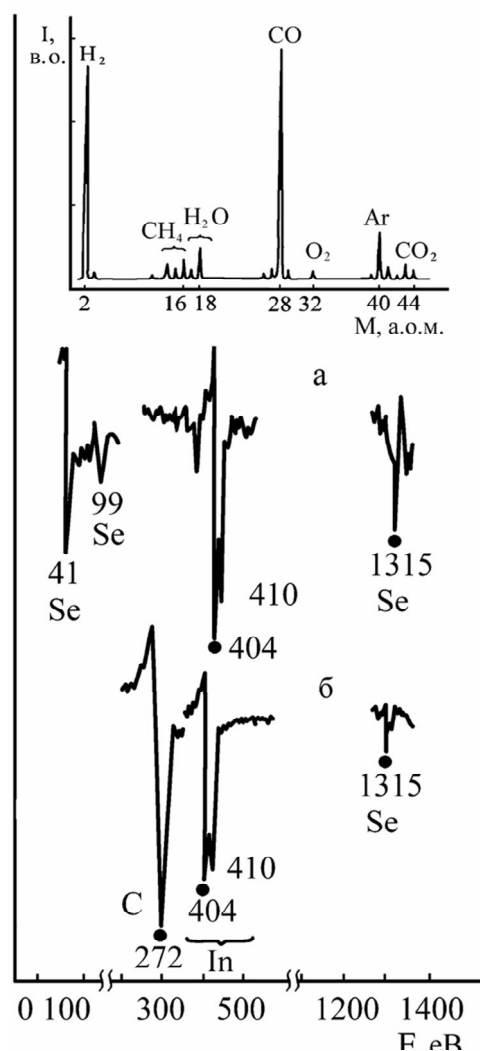


Рис. 20. Мас-спектр атмосфери НВВ камери оже-спектрометра ($P_{CO}=5 \cdot 10^{-9}$ Тор) (зверху). Спектри оже-електронів ПС (100) In_4Se_3 : а) АЧП; б) АЧП із адсорбованим шаром карбону ($\theta \approx 1$) (експозиції у НВВ камері протягом 8 год.).

8. Встановлено, що для АЧП Si(111), отриманих *in situ*, характерна присутність кристалічної фази атомно-чистого Si за тривалістю експозиції ПС протягом ≤ 1 -2 год. у НВВ, а також формування фази силіцій-оксигено-карбонового аморфного покриття $a-Si_yO_xC_{1-x-y}$ за $t_{експ.} \geq 4$ год. Розрахована ефективна товщина аморфного покриття $a-Si_yO_xC_{1-x-y}$ отримана у плоскій гомогенній моделі, у якій складний рельєф ПС Si(111) не врахований, а тому, отримані дещо завищені – ефективна товщина покриття і високий вміст карбону у покритті на ПС Si(111). Найбільш інертними, щодо адсорбції газів згідно даних ОЕС, отриманих в умовах НВВ, є ПС (100) широкозонних діелектриків, що можна було й очікувати з огляду на їх зонну структуру із широкою ЗЗ, яка для KCl $\approx 8,7$ еВ, MgO – 7,8 еВ. Для ПС (100) широкозонних KCl, MgO відмінностей у хемічному складі СВПС і АЧП, на рівні чутливості методу ОЕС, не виявлено.

2.6. Анізотропія електронних спектрів та регулярність структури поверхонь сколів кристалів.

1. Результати, що одержані методом УФЕС, дозволили врахувати методичні особливості отримання електронних зонних характеристик ПС (100) In_4Se_3 . Аналіза густини станів ВЗ й електронних спектрів $E(k)$ вздовж основних ліній симетрії показала, що ПС (100) характеризуються значною анізотропією електронних спектрів ВЗ, як в площині сколу (100) (в ПЗБ), так і перпендикулярно до неї. Встановлено, що ПС (100) In_4Se_3 , характеризуються “димерними/тримерними” індивідуальними ланцюжками, а також має особливу зонну дисперсію вздовж напрямку ланцюжка. Існування дефектів на ПС приводить до значних змін в її енергетиці та густині станів.

2. Відсутність, до початку наших досліджень, експериментальних даних, щодо зонної структури та електронних спектрів ПС (100) In_4Se_3 , викликало значний інтерес разом з виявленням в електронних спектрах $E(k)$ особливостей кристалічної будови та анізотропії, що теоретично досліджено у низці робіт.

3. Мета наведених нижче досліджень АЧП (100) In_4Se_3 – це експериментальними методами УФЕС/УФЕСКР, як прямими методами дослідження заповнених електронних станів (їх густини) одержати докази існування особливих поверхневих електронних станів (ПЕС) та їх участі в адсорбційних процесах і формуванні інтерфейсів на ПС (100) In_4Se_3 . Крім того, важливим є одержання електронних спектрів ВЗ і можливої їх анізотропії. УФЕС АЧП (100) In_4Se_3 , одержаних *in situ* і досліджуваних, як одразу після сколювання, а також після певних впливів, як от: експозиція *in situ*, йонне травлення, опромінення синхротронним випромінюванням (15-350 еВ) є важливим як для подальших методичних процедур, так і для з'ясування ролі електронних станів ПС (100) в адсорбції газів.

4. Якщо метод ОЕС та дослідження адсорбційної активності з формуванням інтерфейсів у НВВ дають інформацію про існування центрів адсорбції з електронним обміном між адсорбатом та ПС (100) In_4Se_3 і участь у цих процесах певних електронних станів, то метод УФЕС є тим, що дає безпосередню інформацію про зонну структуру та густину станів на ПС (100) In_4Se_3 . Беручи до уваги попередні дослідження інтерфейсів, сформованих на ПС (100) In_4Se_3 , можна з високою надійністю стверджувати, що їх ПС характеризуються значною густиною ПЕС і, відповідно, високою адсорбційною активністю, що не характерне, в ідеальному випадку, для ШК.

5. Для АЧП (100) In_4Se_3 найбільші зміни в спектрах УФЕС (густині станів) мають місце під час експозиції ПС до залишкових газів НВВ камери (взаємодія з CO), менші зміни у спектрах спостерігаються під час наступного синхротрон-

ного опромінення (15-350 eВ). Найбільш надійні результати з УФЕС для одержання зонної структури ПС (100) In_4Se_3 та електронних спектрів ВЗ $E(\mathbf{k})$ можна отримати під час їх експозиції у НВВ до ≈ 2 Л, але поверхні ще є достатньо чистими під час експозицій до 12-13 Л у камері кінцевої станції з інтегральним тиском залишкових газів $1,5 \cdot 10^{-10}$ Тор. Спектри УФЕС ПС (100) In_4Se_3 , очищених від інтерфейсного покриття йонним травленням, суттєво відрізняються від спектрів отриманих з ПС, одержаних і експонованих у НВВ. Очевидно, що як перші, так і останні, не є придатними для аналізу зонної структури та одержання електронних спектрів $E(\mathbf{k})$ ВЗ поверхні (100) In_4Se_3 та дослідження їх анізотропії. Дослідження інтерфейсів, сформованих на ПС (100), отриманих в атмосфері та у НВВ та експонованих протягом тривалого часу до залишкових газів НВВ (сотні Л), вказують на подібність формування інтерфейсів з електронними взаємодіями адсорбованих газів з ПС та формування карбоновмісної фази газових конденсатів.

6. ШК In_4Se_3 є зручними модельними об'єктами дослідження систем з пониженою розмірністю, що інтенсивно проводяться останнім часом з метою кращого розуміння властивостей природних 1D, 2D утворень і їх можливого технологічного застосування. З огляду на кристалічну структуру, ШК In_4Se_3 з ПС (100) шорсткими у нанометричній скалі (рис. 15-17) є унікальними з природними нанокластерними ланцюжковими утвореннями та зі зручними, для формування нанодротів (100) поверхнями.

Під час дослідження методом УФЕСКР зонної структури й анізотропії електронних спектрів АЧП (100) In_4Se_3 одержувались *in situ* ($1,5 \cdot 10^{-10}$ Тор). Впорядкованість та їх регулярність контролювалась ДПЕ і подана на рис. 15. Одержані сталі ґратки кристалічної структури ПС методами ДПЕ та СТМ і "критичні точки" ПЗБ добре узгоджуються зі сталими об'ємної ґратки (відповідної (100) ПС). З рис. 15 видно атомно-регулярну кристалічну (а) та шорстку ланцюгову структуру (б) ПС (100) In_4Se_3 вздовж напрямків, паралельних до осі c кристалу. Для ПС (100), відповідно до структури кристалу, є характерними квазіодномірні, а в наноскалі "димерно/тримерні" індієві ланцюжки.

7. Площина падіння ВУФ-випромінювання на ПС (100) In_4Se_3 та площина збору електронів можуть співпадати, або ж бути певним чином взаємоорієнтованими, використовуючи метод ДПЕ – вздовж (напрямок x), або перпендикулярно (напрямок y) до індієвих ланцюжків. Це дозволяє, відповідно, одержувати електронні спектри $E(k_{||})$ ПС (100) In_4Se_3 вздовж напрямку $\langle 001 \rangle$ – In-ланцюжків, або перпендикулярно до них – $\langle 010 \rangle$, тобто у ПЗБ по $\bar{\Gamma}-\bar{X}$ або ж вздовж $\bar{\Gamma}-\bar{Y}$ напрямків відповідно (рис. 15). Дисперсія $E(\mathbf{k})$ для електронів ВЗ за результатами УФЕСКР одержу-

ється у моделі вільних електронів як результат їх емісії із заповнених електронних станів ВЗ поверхні (100) In_4Se_3 . Електрон у ВЗ квазібезмежного ШК з трансляційною симетрією представляється плоскою блохівською хвильовою функцією з імпульсом $p = \hbar |\vec{k}|$ і кінетичною енергією

$E = (\hbar \vec{k})^2 / 2m$, де $\vec{k}$ і m^* відповідно хвильовий вектор і ефективна маса електрона ВЗ.

8. Одержано, що ПС (100) In_4Se_3 характеризується значною анізотропією електронних спектрів $E(\mathbf{k})$ ВЗ, як у площині сколу (100) (рис. 21), тобто в поверхневій зоні Бріллюена (ПЗБ) (рис. 15), так і перпендикулярно до ПС (у зоні Бріллюена (ЗБ)). Електронні спектри $E(k_{\perp})$ вздовж $\bar{\Gamma}-\bar{Z}$ напрямку ЗБ (по нормалі до ПС (100)) вказують на існування значних електронних міжшарових взаємодій. ПС (100) In_4Se_3 характеризуються "димерними/тримерними" індієвими ланцюжками і вздовж них властива електронна дисперсія (напрямок $\bar{\Gamma}-\bar{X}$ ПЗБ), характерна для металевих зв'язків у валентній зоні (ВЗ) (рис. 21 а). Тобто, вздовж цього напрямку справді існують металеві In-ланцюжки.

Дисперсія $E(k_{||})$ електронів ВЗ у ПЗБ вздовж $\bar{\Gamma}-\bar{X}$ та $\bar{\Gamma}-\bar{Y}$ напрямків, розрахована зі спектрів УФЕСКР, використовуючи рівняння:

$$k_{||} = \left[\frac{2m^* E_{kin}}{\hbar^2} [\sin \theta]^2 \right]^{1/2}, \quad (9)$$

де $k_{||}$ – горизонтальна складова (в (100) ПС) компонента хвильового вектора $\mathbf{k}$ фотоелектрона, емітуючого з кристалу;

θ – кут емісії (збору електронів енергоаналізатором);

E_{kin} – їх кінетична енергія.

Дисперсійні залежності $E(k_{||})$ в ПЗБ (вздовж In-ланцюжків) передбачають існування дірок з ефективними масами меншими, ніж перпендикулярно до них, і дисперсійні смуги перпендикулярно до ланцюжків (в напрямі $\bar{\Gamma}-\bar{Y}$ у ПЗБ) є значно вузькими і ВЗ розбита на кілька підсмуг. Це дозволяє зробити припущення про існування та протяжність ПЕС, або ж поверхневих електронних резонансів у $\bar{\Gamma}-\bar{Y}$ напрямі з більшою ймовірністю, ніж вздовж напрямку $\bar{\Gamma}-\bar{X}$ (вздовж In-ланцюжків).

З дисперсії електронів $E(\mathbf{k})$ у ВЗ, спостережуваної в емісійних спектрах як зміна структури УФЕС-спектрів зі зміною енергії збуджуваних квантів (зміна положення піків), одержані електронні спектри $E(k_{\perp})$ вздовж $\bar{\Gamma}-\bar{Z}$ напрямку ЗБ (по нормалі до ПС (100) In_4Se_3). Зауважимо, що компонента $k_{\perp}$ хвильового вектора електрона ШК, який з нього емітує не зберігається, перетинаючи міжфазову лінію ШК/вакуум оскільки кристал "обривається" на ПС. Електронні спектри $E(k_{\perp})$ вздовж $\bar{\Gamma}-\bar{Z}$ є складними, зазнають розриви і

одержані зі значним 5-10% розкидом по енергії, що може бути зумовлено значними взаємодіями шарів і значним динамічним розпорядкуванням вздовж $\langle 100 \rangle$.

Слабко дисперсійні при енергіях зв'язку $\sim 1,0$ еВ, та не дисперсійні електронні спектри $E(k_{||})$ при $\sim -2,0$ та $-2,7$ еВ у напрямі $\bar{\Gamma}-\bar{Y}$ в околі центру ПЗБ ($k_{||} \leq 0,25 \text{ \AA}^{-1}$), пов'язані з ПЕС на ПС (100) In_4Se_3 , енергетично розміщених у ВЗ і утвореними, в основному, $\text{Se}-p$, а особливо $\text{Se}-p_y$ "ненасиченими орбіталями" ПС. Факт, що Se є місцями першочергової адсорбції CO , з їх розвалюванням на ПС (100) In_4Se_3 та зв'язуванням карбону зі селеном сильними зв'язками підтверджується й результатами УФЕС/УФЕСКР.

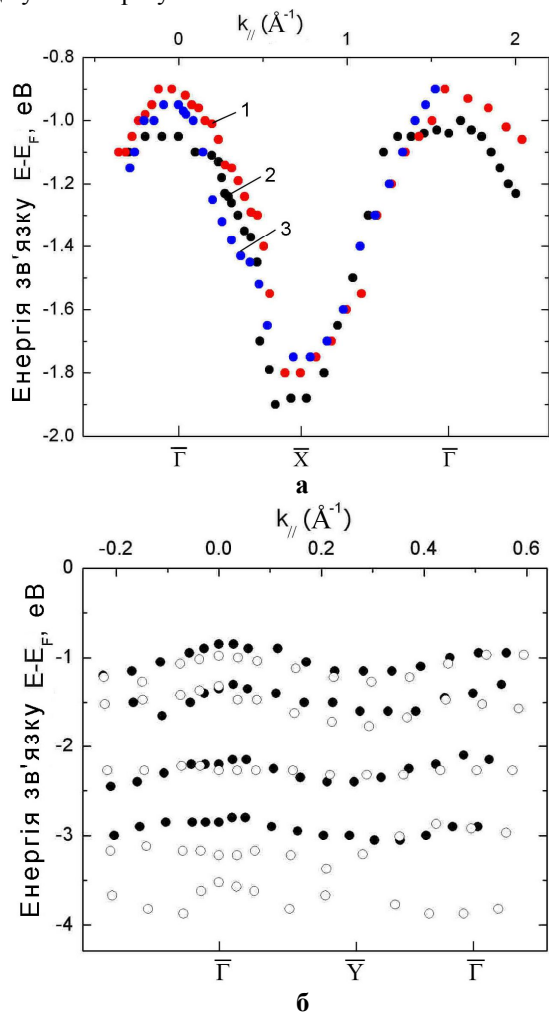


Рис. 21. Дисперсія $E(k_{||})$ електронів ВЗ у ПЗБ вздовж $\bar{\Gamma}-\bar{X}$ та $\bar{\Gamma}-\bar{Y}$ напрямків, розрахована зі спектрів УФЕСКР, використовуючи рівняння (9). Для взаємного орієнтування ПС (100) In_4Se_3 і падаючого поляризованого вакуум-ультрафіолетового (ВУФ)-випромінювання використовується ДПЕ. а) електронні спектри $E(k_{||})$ вздовж напрямку $\bar{\Gamma}-\bar{X}$: температури ШК та енергії ВУФ-фотонів: 1 – 295 К, 25 еВ; 2 – 80 К, 25 еВ; 3 – 295 К, 16 еВ; б) спектри $E(k_{||})$ вздовж напрямку $\bar{\Gamma}-\bar{Y}$ за 295 К та різних енергій ВУФ-квантів: чорні точки – $h\nu=15,5$ еВ, кільця – $h\nu=23,0$ еВ.

Існування значних концентрацій дефектів на ПС (100) In_4Se_3 , навіть зумовлених обривом шарів, приводить до значних змін в енергетиці ПС – як до зміни локальної густини (ЛГ) ПЕС, так і ширини зони заборонених енергій ΔE_g , причому зміни ЛГПЕС мають місце як у ВЗ, ЗБ, так і їх "хвосту" з'являються в енергетичній шпарині. Можна стверджувати, що ПЕС дефектної природи утворюють ЛС, як біля рівня Фермі, так і смуги ЛС біля «дна» ЗБ та «стелі» ВЗ, формуючи ПЕС доволі широкого енергетичного спектру.

9. Аналіз результатів дослідження електронних властивостей ПС (100) In_4Se_3 доцільно проводити у рамках моделі ШК як динамічно розпорядкованої структурної системи з появою КЛС, що відіграють роль центрів електронних взаємодій з перерозподілом електронних густин. "Квазидвовимірність" шарів-пакетів ШК In_4Se_3 і, як наслідок, можлива відсутність ненасичених електронних зв'язків на його (100) ПС, не може беззастережно виконуватися, оскільки поверхні шарів-пакетів є шорсткими, а не рівними, що проявляється у можливості існування ланцюжкових індієвих структур на ПС (100) In_4Se_3 . Існування таких структур, поряд з динамічним розпорядкуванням ШК і взаємодією його електронних та фононних підсистем, приводить до появи особливих резонансних електронних станів, так званих, електронних квазілокалізованих станів (КЛС) на ПС (100) In_4Se_3 . Тому атоми $\text{Se}1$, $\text{Se}2$, $\text{Se}3$ (див. рис. 14), розміщені у площині ПС (100), при такому динамічному розпорядкуванні, вносять найбільший вклад у флуктуації розподілу електронної густини, формуючи електронні КЛС, що відіграють роль ПЕС.

Існування на ПС (100) In_4Se_3 широкого спектру ПЕС різної природи, приводить до того, що їх ПС (100) не є інертними до адсорбції газів, навіть в умовах НВВ. Прояв трансформацій в УФЕС-спектрах, особливо у ділянці густини станів ВЗ, під час адсорбції залишкових газів НВВ камери, з відносно високим парціальним тиском монооксиду карбону і є тим аргументом, що дає підстави ототожнювати ці зміни з наявністю ПЕС, які енергетично розміщені біля стелі ВЗ і виступають у ролі станів хемічної адсорбції. При цьому ПС (100) In_4Se_3 , маючи анізотропні електронні спектри і, будучи структурно стабільними, можуть бути використанні як шаблони для формування провідних нанодротів.

Також, методом функціоналу електронної густини у локальному наближенні для обмінно-кореляційної взаємодії, виходячи зі структурної інформації, розраховані зонна структура та електронні спектри для ШК In_4Se_3 з використанням 92 k -точок для самоузгоджених розрахунків вздовж більш симетричного і 120 k -точок для менш симетричного напрямків у ЗБ. У результаті розрахунків з перших принципів одержано, окрім зонної структури та електронних спектрів, ще й

зонну структуру і густини станів ШК In_4Se_3 , останні задовільно корелюють з результатами, отриманими експериментально методами УФЕС та СТС для (100) In_4Se_3 . Електронна конфігурація In та Se, при проведенні розрахунків, бралась у вигляді – $_{49}\text{In}[\text{Kr}^{36} 4d^{10}] 5s^2 5p^1$; $_{34}\text{Se}[\text{Ar}^{18} 3d^{10}] 4s^2 4p^4$.

Висновки

1. У роботі одержані нові результати, які полягають: у встановленні взаємозв'язку реальної структури поверхонь галогенідів цезію й селенідів індію (дефекти, мікро- та наноструктура) та їх електронних властивостей.

2. Виявлені: особливості кінетики радіаційного дефекто- та фазоутворення на поверхні кристалів галоїдів цезію під час їх опромінення, а також релаксаційних електронних процесів; структурні та електронні особливості поверхонь і природа електронних локалізованих станів, анізотропія зонної структури та електронних спектрів поверхонь кристалів In_4Se_3 , встановлені особливості поверхневих структурних і фазових та міжфазових утворень з метою подальшого розгляду на цій основі технології створення нових поверхневих наноструктур.

3. Проведені експериментальні та теоретичні дослідження явища екзоелектронної емісії радіаційно опромінених поверхонь кристалів цезій галоїдів. Встановлено, що явище зумовлене електронними релаксаціями радіаційних дефектів аніонної підгратки, побудована та обґрунтована його рекомбінаційна модель, а також оцінена ефективність цих кристалів як матеріалів для екзоемісійної скін-дозиметрії, а саме:

- **встановлений зв'язок між** термоактивованими процесами в аніонній підгратці опромінених кристалів, що ініціюють рекомбінації та електронні релаксації комплементарних пар радіаційних дефектів, та явищем екзоелектронної емісії;

- **обґрунтована Оже-рекомбінаційна** модель релаксаційної екзоелектронної емісії опромінених широкозонних кристалів CsBr, CsI; за цією моделлю розраховані концентрації екзоемісійно-активних центрів кристалів та параметри кінетики термостимульованої та ізотермічної термоактивованої екзоелектронної емісії (ЕЕ), що вказують на її рекомбінаційно-релаксаційну природу.

4. Виконані експериментальні дослідження та теоретичні розрахунки основних етапів явища ЕЕ: утворення екзоемісійно-активних центрів (ЕАЦ), народження екзоелектронів, їх рух до поверхні з розсіянням на дефектах і фононах, подолання поверхневого бар'єра з емісією у вакуум. Обґрунтована ефективність релаксаційної екзоелектронної емісійної спектроскопії (ЕЕС) для експериментального дослідження дефектів поверхні діелектриків, а саме:

- **вперше у рекомбінаційній моделі ЕЕ** в одноелектронному наближенні проведені кванто-

во-механічні розрахунки енергетичних спектрів народжених екзоелектронів, збуджених на електронних центрах кристалів CsBr, CsI;

- **моделними експериментами руху** народжених екзоелектронів до поверхні та оцінками глибини виходу екзоелектронів знайдено товщини екзоемісійно-активного шару, які вказують на високу ефективність методу ЕЕ для дефектоскопії поверхні, радіаційної скін-дозиметрії.

5. Високочутливими до стану поверхні методами електронних спектроскопій ЕЕС, ОЕС, ХФЕС та мікроскопій РЕМ, АСМ досліджена радіаційна стійкість поверхонь кристалів галоїдів цезію під час їх опромінення та показана рівнобіжність релаксацій дефектно-йонної та електронної підсистем в ізотермічній та термостимульованій модах явища ЕЕ. Експериментально встановлено граничні густини радіаційного потоку та дози опромінення, при яких має місце накопичення радіаційних дефектів і радіоліз поверхонь кристалів з особливими нано- та мікроутвореннями на ній, що має практичне значення, зокрема:

- **проведені спектроскопія дефектів** поверхні та дослідження релаксаційних електронних властивостей поверхонь галогенідів цезію, що працюють у радіаційних полях;

- **вивчені УФ- та електронно-стимульовані** структурні та електронні процеси на поверхнях галогенідів цезію; з'ясована природа електронних та діркових локалізованих станів дефектів і виявлена їх роль у релаксаційних процесах, які обумовлюють ЕЕ;

- **встановлено взаємозв'язок електронних** властивостей поверхонь галогенідів цезію з процесами структурних дефектних та фазових утворень на них, обґрунтована ефективність релаксаційної ЕЕС для дослідження як первинних, так і кінцевих процесів дефектоутворення (деструкція, радіоліз з виділенням фаз компонент) на поверхні діелектриків.

6. Для УФ- та електронно опромінених поверхонь кристалів та плівок галогенідів цезію одержані задовільно корелюючі експериментальні енергетичні спектри емітованих екзоелектронів та у аналітичному вигляді спектри народжених, а також показано, що величина струму екзоемісії визначається інтенсивністю протікання термоактивованих та тунельних Оже-електронних релаксацій радіаційних дефектів поверхні та поверхневого шару, а саме:

- **кінетика загасання струму ізотермічної** ЕЕ теоретично розглянута в рамках дифузійно-контрольованих термоактивованих та тунельних Оже-рекомбінацій комплементарних дефектів, що добре узгоджується за порядком інтенсивностей та тривалістю загасання з експериментальними даними, що підтверджує рекомбінаційну модель явища для опромінених поверхонь діелектричних кристалів;

- **моделними розрахунками термоактива-**

ційної та тунельної складових струму ізотермічної ЕЕ з'ясовано, що величина струму екзоemisії нерівноважних поверхонь визначається електронними релаксаціями дефектів аніонної підґратки та встановлено, що термоактиваційна компонента ЕЕ є переважаючою.

7. Результати дослідження екзоemisії електронів, процесів їх генерації, розсіювання, разом з кількісним теоретичним описом явища, виявилися актуальними і такими, що в значній мірі розвивають методологію нового методу електронно-емісійної спектроскопії, а саме, – екзоелектронну емісійну спектроскопію (ЕЕС). Результати дослідження вказують на ефективність використання ЕЕС для спектроскопії домішок та дефектів поверхні у діелектричних матеріалах. За величиною струму ЕЕ зроблені висновки про:

- **енергетичну неоднорідність** та нерівноваговість поверхні, наявність, концентрацію та “агрегатний стан” поверхневих дефектів (точкові, комплексні, кластери, агрегати, виділення фаз);
- **енергетичний спектр електронних пасток** на поверхні та у поверхневому шарі діелектриків, матеріалів запису та відображення інформації;
- **процеси самовільної та індукованої** релаксації та самовільного та індукованого стирання записаної на центрах інформації.

8. Вперше проведені комплексні дослідження (ДПЕ, АСМ/АСС, СТМ/СТС, ХФЕС, РЕМ) атомної та електронно-енергетичної структури, топографії поверхонь сколювання (100) чистих та інтеркальованих шаруватих кристалів In_4Se_3 , формування міжфазових меж і поверхневих фаз та встановлена:

- **атомна структура поверхонь** (100), яка добре відповідає структурі та сталим ґратки, які одержані для кристалів In_4Se_3 орторомбічної структури методом дифракції Х-променів;
- **енергетична неоднорідність** та нерівноваговість поверхонь, легованих та інтеркальованих (Ag/Cu) кристалів; наявність поверхневих дефектів (точкові, комплексні, кластери, агрегати), та схильність до виділення і формування певних фаз і міжфазних взаємодій;
- **стабільність міжшарових поверхонь** сколювання (100) чистих ШК In_4Se_3 , їх гофрованість, шорсткість та перспективність використання сколів для формування поверхневих наноструктур, зокрема, нанодротів.

9. За результатами дослідження процесів адсорбційної активності газів та їх температурних залежностей поверхонь сколювання шаруватих кристалів селенідів індію й галію виявлені та інтерпретовані нові фізичні ефекти, які зумовлені особливостями їх природної пониженої розмірності – шаруватою будовою і вперше встановлено, що:

- **особливості адсорбційної газової** активності шаруватих кристалів селенідів індію та галію обумовлені кристалічною та електронно-

енергетичною структурою їх атомно-чистих поверхонь, отримуваних сколюванням;

- **для атомно-чистих поверхонь** $\text{GaSe}(0001)$, $\text{InSe}(0001)$, $\text{In}_4\text{Se}_3(100)$ при кімнатних температурах властива селективна адсорбційна активність до CO зі значним її зростанням у мажорантному ряді $\text{GaSe} < \text{InSe} < \text{In}_4\text{Se}_3$, а оксидування кристалів з виділенням оксидних фаз має місце з підвищенням температури, як і зростання адсорбційної газової активності;

- **специфіка зонно-енергетичної структури** ШК In_4Se_3 з існуванням двох груп локалізованих станів, пов'язаних із домішками й дефектами та зумовлених динамічним розпорядкуванням кристалу (квазілокалізовані стани), проявляється в особливостях адсорбційної активності поверхонь (100), зокрема в дисоціативній адсорбції CO, де атоми Se є місцями першочергової адсорбції CO та її корекцією при “легуванні” (Ag/Cu) поверхонь (100) з появою адсорбційної активності до кисню;

- **електронно-енергетична структура** поверхонь сколювання кремнію з існуванням ненасичених зв'язків, на відміну від поверхонь сколювання шаруватих кристалів селенідів індію і галію та діелектриків, обумовлює їх здатність до активної взаємодії з киснем.

10. Уперше методами УФЕС/УФЕСКР одержані результати, що дозволили врахувати методичні особливості одержання електронних спектрів ПС (100) (йонне та ВУФ опромінення, часи експозиції у НВВ) та їх електронні спектри $E(k)$ для поверхневої зони Бриллюена – вздовж та перпендикулярно до сталої ґратки c поверхні (100), при цьому виявлена анізотропія, зокрема:

- **показано, що поверхні сколювання** (100) In_4Se_3 характеризуються значною анізотропією електронних спектрів ВЗ як у площині сколу (100) (в ПЗБ), так і прямовисно до поверхні сколювання;

- **встановлено, що поверхні** (100) In_4Se_3 , характеризуються “димерними та тримерними” індієвими наноланцюжками, а також те, що ця система має особливу зонну дисперсію $E(k_x)$ вздовж напрямку ланцюжка;

- **виявлено існування широкого спектру** поверхневих електронних станів, енергетично розміщених як у валентній, так і забороненій зоні;

- **виявлено, що існування дефектів** на поверхні сколювання, приводить до значних і нетривіальних змін в енергетиці поверхні сколювання (100) In_4Se_3 та густині станів – зміни ширини забороненої зони на поверхні та появи поверхневих електронних станів широкого спектру.

11. Уперше методом функціоналу електронної густини у локальному наближенні для обмінно-кореляційної взаємодії, виходячи зі структурної інформації, розраховані електронні спектри та густини станів для ШК In_4Se_3 . У результаті розрахунків з перших принципів

одержана зонна структура, електронні спектри та густини станів ШК In_4Se_3 , які задовільно корелюють з отриманими експериментальними методами УФЕС/УФЕСКР та СТС.

12. Отримані нові результати з електронних властивостей поверхонь сколювання (100) шаруватого кристалу In_4Se_3 , які виявляють структурні особливості поверхонь та анізотропію їх електронних спектрів і природу локалізованих станів, встановлюють особливості структури і фазових взаємодій. Сукупність цих результатів може бути сформульована як вирішення актуальної проблеми – виявлення прояву структурних особливостей поверхонь (100) шаруватих напівпровідників In_4Se_3 , які є прикладом природних низькорозмірних ланцюжкових систем, у формуванні електронних властивостей їх поверхонь, спрямованого на розробку фізичних основ технологій створення наноструктур на основі цих матеріалів. Використання анізотропних слабопровідних поверхонь (100) In_4Se_3 у якості “шаблонів” для формування поверхневих періодичних наноструктур, зокрема, нанодротів.

Наукова новизна отриманих результатів

1. Методами релаксаційної екзоелектронної емісійної спектроскопії досліджено радіаційну стійкість поверхонь кристалів галоїдів цезію під час їх опромінення та показано рівнобіжність релаксацій дефектно-йонної та електронної підсистем.

2. Експериментально встановлені граничні густини радіаційного потоку та дози опромінення, при яких має місце накопичення радіаційних дефектів і радіоліз поверхонь кристалів галоїдів цезію з особливими нано- та мікроутвореннями, що має практичне значення.

3. У межах обґрунтованої релаксаційно-рекомбінаційної моделі явища екзоелектронної емісії досліджено всі етапи його протікання на опромінених поверхнях: народження екзоелектронів, їх рух до поверхні з розсіянням на дефектах і фононах, подолання поверхневого енергетичного бар'єра з емісією екзоелектронів у вакуумі.

4. Виявлена статистично надійна кореляція експериментальних енергетичних спектрів емітованих екзоелектронів та у аналітичному вигляді спектрів народжених екзоелектронів, а також показано, що струм екзоемісії визначається інтенсивністю протікання термоактивованих та тунельних Оже-електронних релаксацій радіаційних дефектів поверхні.

5. Рекомбінаційна модель та другий порядок кінетики екзоелектронної емісії кристалів цезій галоїдів підтверджено двома незалежними шляхами: під час дослідження термо-стимульованої та ізотермічної мод явища. Окрім того, проведено

оцінку максимальних глибин виходу екзоелектронів, знайдено товщини екзоемісійно-активного шару.

6. Проведено дослідження структурних і електронних властивостей поверхонь сколювання шаруватих кристалів селенідів індію та з'ясована природа поверхневих електронних станів In_4Se_3 і виявлена їх роль у формуванні міжфазових меж.

7. Встановлено взаємозв'язок між інтеркалюванням селенідів індію, легуванням їх міжшарових поверхонь сколювання та електронними взаємодіями, процесами структурних і фазових утворень на їхніх поверхнях; проведені дослідження адсорбційної газової активності поверхонь кристалів In_4Se_3 , з'ясовано вплив на неї структурної досконалості поверхонь, інтеркалювання, температури, електронного опромінення.

8. Досліджено процеси адсорбційної газової активності, селективності та формування на поверхні кристалів селенідів індію інтерфейсного покриття у різних газових середовищах, встановлено, що для поверхні сколювання (100) шаруватих кристалів In_4Se_3 властива селективна адсорбція CO з дисоціацією молекули CO, адсорбцією карбону та формуванням вуглецевого покриття на поверхні, при цьому виявлено, що атоми селену поверхні є місцями першочергової дисоціативної адсорбції CO та запропонований механізм цього процесу.

9. Проведено порівняльну аналізу адсорбційної активності поверхонь сколювання ряду шаруватих кристалів – In_4Se_3 , InSe , GaSe , TlGaSe_2 , Si і широкозонних діелектриків, при цьому показано, що найбільш адсорбційно активними є поверхні сколювання (100) In_4Se_3 з коефіцієнтом прилипання CO на рівні поверхонь Si та зменшення адсорбційної активності в мінорантному ряду: $\text{In}_4\text{Se}_3 > \text{InSe} > \text{GaSe} > \text{TlGaSe}_2$.

10. Виявлено періодичну квазіодновимірну ланцюжкову поверхневу надструктуру та співіснування електронних локалізованих станів різної природи на поверхнях сколювання шаруватих кристалів In_4Se_3 ; встановлені анізотропія електронних спектрів та особливості закону дисперсії.

11. Встановлена стабільність міжшарових поверхонь сколювання (100) In_4Se_3 та перспективність використання шорстких анізотропних сколів в якості матриць/шаблонів для формування поверхневих нанодротів та періодичних наноструктур.

12. Використання комплексу сучасних методів електронної спектроскопії та мікроскопій одержано результати про такі важливі характеристики поверхонь як: їх структура та топографія, елементно-фазовий склад, густини електронних станів, електронні спектри, релаксуючі метастабільні стани, що разом з теоретичними дослідженнями, дозволили отримати достатньо повну картину електронних процесів, які мають місце на поверхні досліджуваних кристалів.

Практичне значення отриманих результатів

Одержані результати є основою для подальшого розвитку експериментальних і теоретичних досліджень у галузі фізики та електроніки поверхні матеріалів та цілеспрямованого формування низькорозмірних структур. Вони дозволяють обґрунтовано вибирати раціональні режими роботи пристроїв реєстрації, відображення та запису інформації на основі галоїдів цезію, що працюють у радіаційних полях і їх поверхні піддаються впливам йонізуючого випромінювання. Контролювати процеси формування міжфазових меж та керувати процесами електронних взаємодій на міжшарових поверхнях сколювання селенідів індію. Результати цих досліджень створюють засади подальшого розвитку технологій формування поверхневих нанодротів та наноструктур на основі шорстких анізотропних поверхонь сколювання (100) In_4Se_3 . Практична значимість роботи визначається, у першу чергу, актуальністю досліджуваних об'єктів – галоїдів цезію для науки і техніки, а також перспективою використання поверхонь шаруватих систем.

На практиці можуть бути використані такі результати:

- **дані про граничні й оптимальні** радіаційні навантаження кристалів галоїдів цезію, радіаційне руйнування яких починається з утворення точкових радіаційних дефектів на поверхні, що дозволить оптимізувати режими роботи пристроїв на їхній основі, які працюють у полях йонізуючих випромінювань;
- **дані про релаксаційний механізм** явища екзоелектронної емісії для опромінених кристалів галоїдів цезію, який дозволяє адекватно та

однозначно трактувати зв'язок параметрів екзо-емісії з електронними релаксаціями радіаційних дефектів кристалічної ґратки, що справедливо й для інших широкозонних діелектриків;

- **дані про кореляцію релаксаційних** термо-активованих та термостимульованих процесів трансформації енергії, що протікають на поверхні та у приповерхневих шарах опромінених діелектриків; екзоемісійна чутливість та мала товщина екзоемісійно-активного шару кристалів цезій броміду свідчать про їхню перспективність застосування як скін-дозиметричного матеріалу для ультрафіолету;

- **дані про існування міжфазових взаємодій** і формування міжфазових меж на поверхні кристалів селенідів індію у різних газових середовищах можуть бути використані при пошуку і створенні ефективних сенсорів для аналізу газової атмосфери;

- **анізотропія електронних спектрів** поверхонь сколювання та природні димерно-тримерні ланцюжкові поверхневі наноструктури при створенні приладів функціональної наноелектроніки;

- **дані про інтеркалювання шарових** кристалів та, відповідно, легування їхніх міжшарових поверхонь сколювання з можливими корегуваннями адсорбційної газової активності та селективності поверхонь, можуть бути використані при створенні газових сенсорів;

- **методичні напрацювання щодо** застосування неруйнівного, релаксаційного методу екзоелектронної емісійної спектроскопії для дослідження початкових стадій утворення радіаційних дефектів на поверхні діелектриків, що працюють у радіаційних полях, існування нерівновагових метастабільних електронних станів, рівноваговості та енергетичної стабільності їхніх поверхонь.

Умовні та скорочені позначення

АЛЕ – автолокалізований екситон;
АСМ – атомно-силова мікроскопія;
АСМ/АСС – атомна силова мікроскопія / атомна силова спектроскопія;
АСС – атомна силова спектроскопія;
АЧП – атомна чиста поверхня;
ВЗ – валентна зона;
ВУФ – вакуум-ультрафіолетове опромінювання;
ДПЕ – дифракція повільних електронів;
ЕАЦ – екзоемісійні активні центри;
ЕЕ – екзоелектронна емісія;
ЕЕС – екзоелектронна емісійна спектроскопія;
ЗБ – зона Бріллюена;
ЛГ – локальна густина;
ЛС – локалізовані стани;
КЛС – квазілокалізовані стани;
МС – мас-спектроскопія;
НВВ – надвисокий вакуум;
ОАС – оптична абсорбційна спектроскопія;
ОЕС – оже-електронна спектроскопія;
ПЕС – поверхневий електронний стан;

ПЗБ – поверхнева зона Бріллюена;
ПС – поверхня сколювання;
РД – радіаційні дефекти;
РЕМ – растрова електронна мікроскопія;
РЕС – растрова електронна спектроскопія;
РНОП – радіаційно-наведене оптичне поглинання;
Ra – радіус Оже-йонізації;
СВПС – свіжа поверхня сколювання;
СТМ – скануюча тунельна мікроскопія;
СТМ/СТС – скануюча тунельна мікроскопія / скануюча тунельна спектроскопія;
СТПС – стара поверхня сколювання;
СТС – скануюча тунельна спектроскопія;
ТСЕЕ – теплові та надтеплові стимулюючі енергії екзоелектронів;
ТСЛ – термостимульована люмінесценція;
ТСП – термостимульована провідність;
ТСЯ – термостимульовані явища;
УФ – ультрафіолетове випромінювання (опромінення);
УФЕС – ультрафіолетова фотоелектронна спектроскопія;
УФЕСКР – ультрафіолетова фотоелектронна спектроскопія з кутовим розділенням;
УФЕС/УФЕСКР – ультрафіолетова фотоелектронна спектроскопія / ультрафіолетова електронна спектроскопія з кутовим розділенням;
ХСА – Х-промінева структурна аналіза;
ХФА – Х-промінева фазова аналіза;
ХФЕС – Х-промінева фотоелектронна спектроскопія;
ЦЗ – центри забарвлення;
F – ЦЗ – F (електронні) центри забарвлення;
F_s – ЦЗ – F (електронні) поверхневі центри забарвлення;
V – ЦЗ – V (діркові) центри забарвлення;
ШК – шаруваті кристали.

Література

1. Роль примесей в термостимулированной экзоелектронной эмиссии радиационно-возбужденных ионных соединений / **П.В. Галий**, И.З. Гудь, Т.М. Ненчук, Е.П. Поплавский // Изв. АН СССР. Сер. физ. – 1991. – Т. 55, №12. – С. 2432-2436.
2. Набитович И.Д. Фотоэкзоэмиссия электронов поверхностей скола кристаллов KCl / И.Д. Набитович, **П.В. Галий**, Н.И. Лосик, В.И. Чих // Изв. АН СССР. Сер. физ. – 1991. – Т. 55, № 12. – С. 2437-2440.
3. **Галий П.В.** Накопление центров окраски в бромиде цезия при облучении электронами и рекомбинационная термостимулированная экзоелектронная эмиссия / П.В. Галий, В.П. Савчин // Укр. фіз. журн. – 1991. – Т. 36, № 11. – С. 1737-1743.
4. Nabitovich I.D. Exoelectron Emission from Cleaved Surfaces of KCl Crystal Containing Coloured Centres / I.D. Nabitovich, **P.V. Galiy**, M.I. Losyk, V.I. Chikh // Поверхность. Физ. хим. мех. – 1993. – № 8. – С. 54-60.
5. Dislocations and Exoemission Properties of Silicon / **P.V. Galiy**, T.N. Nenchuk, I.M. Stakhira, J.M. Spitkovsky // Поверхность. Физ. хим. мех. – 1993. – № 8. – С. 61-65.
6. **Галий П.В.** Экзоэмиссионная спектроскопия примесей радиационно-возбужденных ионных соединений / П.В. Галий, Е.П. Поплавский // Поверхность. Физ. хим. мех. – 1993. – № 9. – С. 33-39.
7. **Галий П.В.** Радіаційне дефектоутворення і радіоліз поверхні кристалів CsI при опроміненні електронами / П.В. Галий, Т.М. Ненчук, В.П. Савчин // Укр. фіз. журн. – 1994. – Т. 39, № 4. – С. 450-456.
8. Дослідження адсорбційної активності шаруватих напівпровідникових кристалів селенідів індію та галію / **П.В. Галий**, Т.М. Ненчук, В.П. Савчин, Й.М. Стахіра // Укр. фіз. журн. – 1995. – Т. 40, № 3/4. – С. 230-235.
9. **Galiy P.V.** The interconnection of colour centres and centres of recombinational thermostimulated exoelectron emission in CsBr crystals / P.V. Galiy, T.M. Nenchuk, O.V. Tsvetkova // Scientific Reports of the Techn. Univ. of Opole. Ser. Phys. – 1995. – vol. 16, № 215. – P. 69-76.
10. **Galiy P.V.** Auger-Recombinational TSEE of Radiatively Excited Caesium Halides Crystals / P.V. Galiy // Proc. of the 17-th Karpach Seminar on Exoemission and Related Phenomena. – Turawa, Poland. – 1996. – P. 15-22.

11. **Galiy P.** Exoelectron relaxation emission of the coloured alkali halide crystals surfaces / P. Galiy, O. Tsvetkova, A. Prodivus // Scientific Reports of the Techn. Univ. of Opole. Ser. Phys. – 1996. – vol. 17, № 220. – P. 23-30.
12. **Galiy P.V.** Electron Emission Spectroscopy of the Surfaces of Caesium Halide Crystals under Electron Irradiation / P.V. Galiy // Proc. of the 12-th International Symp. on Exoemission and its Application. – Polonica-Zdroj, Poland. – 1997. – P. 19-26.
13. **Galiy P.V.** Exoemission Recombination Processes of Crystal Surfaces Excited by Cleavages / P.V. Galiy, M.I. Losyk // Scientific Reports of the Techn. Univ. of Opole. Ser. Phys. – 1997. – vol. 20, № 240. – P. 27-35.
14. **Галій П.В.** Екзоemisійні рекомбінаційні процеси на кристалічних поверхнях, збуджених сколюванням / П.В. Галій, М.І. Лосик // Укр. фіз. журн. – 1998. – Т. 43, № 2. – С. 200-206.
15. **Galiy P.** Auger Electron Spectroscopy Analysis of Adsorbed Gas Condensates on the Cleavage Crystal Surfaces of Indium and Gallium Chalcogenides / P. Galiy // Фізичний збірник НТ ім. Шевченка. Львів. – 1998. – Т. 3. – С. 104-112.
16. **Галій П.** Визначення відносних поверхневих концентрацій компонент гомогених сполук за відносною інтенсивністю оже-пиків хімічних елементів / П. Галій, Т. Ненчук // Вісн. Львів. ун-ту. Сер. фіз. – 1999. – Вип. 32. – С. 121-135.
17. **Galiy P.V.** Radiation defect accumulation in cesium iodine scintillative crystals under intensive electron beam irradiation / P.V. Galiy // Functional materials. – 1999. – vol. 6, № 1. – P. 47-54.
18. **Galiy P.V.** The radiation defect accumulation in scintillative crystals of caesium halides under intense electron beam irradiation / P.V. Galiy // Radiation Measurements. – 1999. – vol. 30, № 1. – P. 41-50.
19. Auger Electron Spectroscopy Studies of In_4Se_3 Layered Crystals / **P.V. Galiy**, T.M. Nenchuk, J.M. Stakhira, Ya.M. Fiyala // Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena. – 1999. – vol. 105, № 1. – P. 91-97.
20. **Галій П.В.** Електронно-емісійна спектроскопія поверхонь поруватого кремнію / П.В. Галій // Укр. фіз. журн. – 2000. – Т. 45, № 8. – С. 985-993.
21. Екзоелектронна та люмінесцентна спектроскопія радіаційних дефектів аніонної підґратки кристалів броміду цезію / **П.В. Галій**, Т.М. Ненчук, О.В. Цвєткова, А.М. Продивус // Вісн. Львів. ун-ту. Сер. фіз. – 2000. – Вип. 33. – С. 94-103.
22. Relaxation processes of exoemission from the surfaces of radiation coloured crystals excited by cleavage / **P.V. Galiy**, M.I. Losyk, R.Ya. Voloshchuk, O.V. Tsvetkova, O.P. Poplavskii // Proc. of the 13-th International Symp. on Exoemission and Related Relaxation Phenomena. – Jurmala, Latvia. – 2000. – p. 88-92.
23. **Galiy P.V.** Study of interface formation on the cleavage surfaces of A^3B^6 layered semi-conductors / P.V. Galiy, T.M. Nenchuk, J.M. Stakhira // Journal of Physics D: Applied Physics. – 2001. – vol. 34, № 1. – P. 18-24.
24. **Галій П.В.** Електронні релаксації радіаційних дефектів аніонної підґратки кристалів броміду цезію та екзоемісія електронів / П.В. Галій, О.Я. Мельник // Укр. фіз. журн. – 2002. – Т. 47, № 4. – С. 376-384.
25. **Galiy P.** Electronic relaxations of radiative defects of the anion sublattice in caesium bromide crystals and exoemission of electrons / P. Galiy, O. Mel'nyk // Radiation Effects and Defects in Solids. – 2002. – vol. 157, № 6/12. – P. 683-689.
26. **Галій П.В.** Формування міжфазових границь на поверхнях сколювання монокристалічного кремнію / П.В. Галій, Т.М. Ненчук // Фізика і хімія твердого тіла. – 2002. – Т. 3, № 3. – С. 470-481.
27. **Galiy P.** Estimation of the slow electrons maximum escape depth for the exoemissive surface skin-dosimetry / P. Galiy, O. Mel'nyk // Вісн. Львів. ун-ту. Сер. фіз. – 2002. – Вип. 35. – С. 12-17.
28. Кількісна оже-електронна спектроскопія формування інтерфейсних шарів вуглецю на поверхнях вакуумних сколів кристалів шаруватих напівпровідників In_4Se_3 / **П.В. Галій**, Т.М. Ненчук, О.Я. Мельник, Й.М. Стахіра // Укр. фіз. журн. – 2003. – Т. 48, № 3. – С. 256-268.
29. **Галій П.В.** Енергетичний спектр та ймовірність виходу екзоелектронів у рекомбінаційній моделі екзоемісії / П.В. Галій, О.Я. Мельник // Журнал фізичних досліджень. – 2003. – Т. 7, № 1. – С. 84-92.
30. **Galiy P.** Surface Structure and Nature of the Thin Film Coatings on the Surface of Porous Silicon / P. Galiy, A. Musyanovych, T. Nenchuk // Microscopy and Microanalysis. – 2003. – vol. 9, № 3. – P. 292-293.
31. **Galiy P.V.** Electron Spectroscopy of the Interface Carbon Layer Formation on the Cleavage Surface of the Layered Semiconductor In_4Se_3 Crystals / P.V. Galiy, A.V. Musyanovych, T.M. Nenchuk // Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena. – 2005. – vol. 142, № 2. – P. 121-128.
32. **Галій П.В.** Роль термоактивованих та тунельних електронних релаксацій радіаційних дефектів у виникненні струму ізотермічної екзоемісії / П.В. Галій, М.І. Лосик, О.Я. Мельник // Укр. фіз. журн. – 2005. – Т. 50, № 5. – С. 469-476.

33. **Galiy P.V.** Excitonic ionizations of the electron centres in caesium iodide crystal and exoemission of electrons / P.V. Galiy, O.Ya. Mel'nyk, O.V. Tsvetkova // *Journal of Luminescence*. – 2005. – vol. 112, №1/4. – P. 105-108.
34. **Galiy P.** X-Ray Photoelectron Spectroscopy of the Interface Phase on the Cleavage Surfaces of the Layered Semiconductor In_4Se_3 Crystals / P. Galiy, A. Musyanovych // *Functional materials*. – 2005. – vol. 12, № 3. – P. 467-475.
35. **Галій П.В.** Екзоелектронна емісійна спектроскопія приповерхневого шару монокристалічного кремнію / П.В. Галій, Т.М. Ненчук, Л.І. Ярицька // *Фізика і хімія твердого тіла*. – 2005. – Т. 6, № 4. – С. 570-575.
36. Кількісна спектроскопія електронно-стимульованих процесів на поверхні широкозонних діелектричних матеріалів // **П.В. Галій**, О.П. Поплавський, С.І. Вашкевич, С.Ю. Кривенко // *Укр. фіз. журн.* – 2006. – Т. 51, № 6. – С. 581-587.
37. **Galiy P.V.** The Interface Microscopy and Spectroscopy on the Cleavage Surfaces of the In_4Se_3 Pure and Copper Intercalated Layered Crystals / P.V. Galiy, A.V. Musyanovych, Ya.M. Fiyala // *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*. – 2006. – vol. 35, № 2. – P. 88-92.
38. The electronic structure of surface chains in the layered semiconductor $\text{In}_4\text{Se}_3(100)$ / Ya. B. Losovyj, M. Klinke, E. Cai, I. Rodrigues, J. Zhang, L. Makinistian, A.G. Petukhov E.A. Albanesi, **P. Galiy**, Ya. Fiyala, J. Liu, P.A. Dowben // *Applied Physics Letters*. – 2008. – vol. 92, № 12. – P.122107-1—122107-3.
39. Structural and energy changes at the cleavage surfaces of In_4Se_3 layered crystals under interface formation / **P.V. Galiy**, T.M. Nenchuk, Ya.B. Losovyj, Ya.M. Fiyala // *Functional materials*. – 2008. – vol. 15, № 1. – P. 68-73.
40. The bulk band structure and inner potential of layered In_4Se_3 / J. Liu, Ya.B. Losovyj, T. Komesu P.A Dowben, L. Makinistian, M. Klinke, E.A. Albanesi, A.G. Petukhov, **P. Galiy**, Ya. Fiyala // *Applied Surface Science*. – 2008. – vol. 254, № 14. – P. 4322-4325.
41. The Anisotropic Band Structure of Layered $\text{In}_4\text{Se}_3(001)$ / Ya.B. Losovyj, L. Makinistian, E. Albanesi, A.G. Petukhov, J. Liu, **P.V. Galiy**, O.R. Dveriy, P.A Dowben // *Journal of Applied Physics*. – 2008. – vol. 104, № 8. – P. 083713-1—083713-7.
42. Atomic force microscopy study of the cleavage surfaces of In_4Se_3 layered semiconductor crystal / **P.V. Galiy**, T.M. Nenchuk, O.R. Dveriy, A. Ciszewski, P. Mazur, S. Zuber // *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostruct.* – 2009. – vol. 41, № 3. – P. 465-469.
43. Мельник О.Я. Транспорт до поверхні та вихід у вакуум низькоенергетичних екзоелектронів CsBr / О.Я. Мельник, **П.В. Галій** // *Фізика і хімія твердого тіла*. – 2009. – Т. 10, № 1. – С. 74-80.
44. Investigation of (100) In_4Se_3 crystal surface nanorelief / **P.V. Galiy**, A. Ciszewski, O.R. Dveriy, Ya.B. Lozovyj, P. Mazur, T.M. Nenchuk, S. Zuber, Ya.M. Fiyala // *Functional materials*. – 2009. – vol. 16, № 3. – P. 279-285.
45. Нановимірні дослідження поверхні (100) шаруватого кристалу In_4Se_3 / **П.В. Галій**, Т.М. Ненчук, О.Р. Дверій, О.П. Поплавський, Я.М. Фіяла // *Фізика і хімія твердого тіла*. – 2009. – Т. 10, № 4. – С. 813-818.
46. **Galiy P.** Exoemission Processes in Alkali Halide Crystals UV- and Electron Excited at Room Temperature / P. Galiy, T. Nenchuk // *Exoelectron Emission and it's Applic.: 11-th Intern. Symp., 11-17 Sept. 1994.: Book of Abstr.* – Glucholazy, Poland. 1994. – P. 33.
47. **Galiy P.V.** Electron Emission and Absorption Spectroscopies of Radiative Defect Creation and Radiolysis at CsI Crystals / P.V. Galiy, T.M. Nenchuk // *Solid State Dosimetry. : 11-th Intern. Conf., 10-14 July 1995. : Prog. and Abstr.* – Budapest, Hungary. 1995. – P. 44.
48. Auger-Electron Spectroscopy Analysis of Adsorbed Gas Condensates on the Cleavage Crystal Surfaces of Indium and Gallium Chalcogenides / **P.V. Galiy**, T.M. Nenchuk, J.M. Stakhira, Ya.M. Fiyala / *Surface Physics : 18-th Intern. Symp., 10-14 June 1996. : Prog. and Abstr.* – Polanica-Zdroj, Poland. 1996. – P. 91.
49. **Galiy P.V.** The radiative defects accumulation in scintillating crystals of caesium halides under intensive electron beam irradiation / P.V. Galiy // *LUMDETR'97 Luminescent Detectors and Transform. of Ionizing Radiation : 3-th Inter. Symp., 6-10 Oct. 1997 : Book of Abstr.* – Ustron, Poland. 1997. – P. 36.
50. **Galiy P.** The Studies of Interfaces' Formation on Cleavage Surfaces of A^3B^6 Type Layered Semiconductors / P. Galiy, T. Nenchuk, J. Stakhira // *19-th Intern. Semin. on Surface Physics / Prog. and Abstr., June 15-19, 1998. – Polanica-Zdroj, Poland, 1998. – P.C-33.*
51. **Galiy P.V.** Skin UV-dose Evaluation Using Exoelectron Emission of CsI Doped Crystals / P.V. Galiy // *Solid State Dosimetry : 12-th Intern. Conf., July 5-10, 1998 : Prog. and Abstr.* – Burgos, Spain. 1998. – P.107.
52. **Galiy P.** Destruction and Radiolysis of Caesium Iodide Crystals under Laser and Electron Irradiation / P. Galiy, S. Dobrotvorskyi, T. Nenchuk // *Radiation Effects in Insulators : 10-th Intern. Conf., 18-23 July 1999. : Abstr.* – Jena, Germany. 1999. – P. 256.

53. Relaxation processes of exoemission from the surfaces of radiation coloured crystals excited by cleavage / **P. Galiy**, M. Losyk, R. Voloshchuk, O.V. Tsvetkova, O.P. Poplavskii // 13-th Intern. Symp. on Exoemission and Related Relaxation Phenomena / Book of Abstr., August 21-26, 2000. – Jurmala, Latvia. 2000. – P.18.
54. **Galiy P.** Destruction and radiolysis of caesium iodide crystals surface under intense electron and laser irradiation / P. Galiy, O. Tsvetkova // ECOS-20 : 20th Europ. Conf. on Surface Science, 4-7 Sept. 2001. : Book of Abstr. – Krakow, Poland. 2001. – P. 85.
55. **Galiy P.V.** Peculiarities of Electronic States and Interface Layer Formation on the Surfaces of In₄Se₃ Intercalated Layered Crystals / P.V. Galiy, A.V. Musyanovych, T.M. Nenchuk // Surface Physics 2003: Metals on Surface : Inter. Workshop, 13-15 Sept. 2003. : Prog. and Abstr. – Polanica-Zdroj, Poland. 2003. – P. 58.
56. **Galiy P.V.** CsBr efficiency for exoemissive UV-skin-dosimetry in isothermal relaxational exoemission mode / P.V. Galiy, O.Y. Mel'nyk // Solid State Dosimetry : 14 th Intern. Conf., 27 June-2 July 2004. : Conf. prog. and book of abstr. – New Haven, USA. 2004. – P. 131.
57. **Galiy P.** The interface microscopy (SEM, STM) and spectroscopy (XPS, AES) on the cleavage surfaces of In₄Se₃ pure and copper intercalated layered crystals / P. Galiy, A. Musyanovych, Ya. Fiyala // Intern. Worksh. on Surface Phys. 2005 : Advanced and Biomaterials, 10-13 Sept. 2005 : Prog. and Abstr. – Polanica-Zdroj, Poland. 2005. – TO.10.
58. Surface structure and band mapping of the In₄Se₃ semiconductor surface / **P.V. Galiy**, Ya. B. Losovyj, A. Musyanovych, P.A. Dowben, Ya.M. Fiyala // 66-th Annual Physical Electronics Conf. 2006 : A Topical Conf. Phys. and Chem. of the Surfaces and Interfaces, 18-21 June 2006 : Prog. and Abstr. – Princeton, USA. 2006. – P. 61.
59. Cleavage Surfaces Atomic and Electronic Structure of the Layered Indium selenides Crystals as Natural 2D-materials / **P.V. Galiy**, Ya. Losovyj, A. Ciszewski, P. Mazur, S. Zuber // 3-rd Intern. Worksh. on Surface Physics : Nanostructures on Surfaces : 10-15 Sept. 2007 : Prog. and Abstr. – Polanica-Zdroj, Poland. 2007. – P. 57.
60. The anisotropy of surface band structure of the layered In₄Se₃(001) / **P.V. Galiy**, T.M. Nenchuk, O.R. Dveriy Ya. B. Losovyj, P.A. Dowben, Jing Liu, L. Makinistian, E. Albanesi, A.G. Petukhov // 4-th Intern. Worksh. on Surface Physics : Surface and Nanostructures, 20-25 Sept. 2009. : Progr and Abstr. – Ladek Zdroj, Poland. 2009. – P. 55.

Галій Павло Васильович – доктор фізико-математичних наук, доцент катедри фізики напівпровідників.

Рецензент

Сіренко Г.О. – доктор технічних наук, професор, завідувач катедри неорганічної та фізичної хемії Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника.

М.Ю. Бобик

Процеси та механізми формування неупорядкованих наноструктур в аморфних халькогенідних плівках

*Ужгородський національний університет,
вул. Підгірна, 46, м. Ужгород, Закарпатська обл., 88000, Україна*

Експериментальними дослідженнями наноструктури аморфних матеріалів складного хемічного складу обґрунтована необхідність комплексного підходу до вивчення цих об'єктів, який включає поєднання: просвічуючої та растрової електронної мікроскопії; атомно-силової мікроскопії; нано-локальної аналізи хемічного складу; нанодифракції; вимірювання товщини та густини; оцифрування зображень наноструктури.

Розроблена теорія формування електронних нано- та мікроскопічних зображень аморфних об'єктів складного хемічного складу, яка враховує різноманітні механізми розсіювання електронів. Отримані математичні співвідношення, які дозволяють розраховувати вклади різних елементів наноструктури у загальний контраст зображень. Розроблена теорія та експериментальні методи та методики використані до визначення кількісних параметрів наноструктурних та фазових неоднорідностей аморфних плівок ряду халькогенідів.

Ключові слова: електронна мікроскопія, розсіювання електронів, контраст зображень, аморфні наноматеріали, наноструктура.

M.Yu. Bobyk

Processes and Mechanisms of Formation of Disordered Nanostructures in Amorphous Chalcogenide Films

*Uzhhorod National University,
46, Pidhirna Str., Uzhhorod, Zakarpattia Reg., 88000, Ukraine*

Necessity of the complex approach for experimental researches of amorphous materials nanostructure is proved. It includes a combination of transmission electron scanning electron and atomic-power microscopy; nano scale analytical analysis; nanodiffraction; measurements of a thickness and density; computer analysis of images.

The theory of electron microscopic images formation for amorphous materials and nanosystems is created. The theory considers different mechanisms of electron scanning. Mathematical equations which allow to count contributions of separate nanostructure elements in total contrast of images are received. Quantitative nanostructure and phase inhomogeneity parameters of amorphous chalcogenide films are defined.

Key words: electron microscopy, electron scattering, imaging contrast, amorphous nanomaterials, nanostructure.

Стаття постуила до редакції 14.11.2011; прийнята до друку 25.01.2012.

Вступ

За останні 10 - 15 років у дослідженні аморфних речовин досягнуто значних успіхів: встановлена природа та сутність аморфного стану; сформульовані принципи формування їх структури; запропоновані нові фізичні та математичні моделі будови аморфних речовин на скальних рівнях ближнього та проміжного порядків, мезоструктури, наноструктури, мікро- та субструктури. При цьому встановлено, що невід'ємною ознакою

структурної побудови багатьох аморфних середовищ є присутність певної ієрархії неоднорідностей. У дослідженнях все частіше зустрічаються аморфні матеріали, в яких чітко проявляються неоднорідності хемічного складу, нерегулярні структурні порожнини, флуктуації густини, фазове розділення тощо. Тому, все частіше висуваються ідеї щоби вважати різноманітні структурнохемічні неоднорідності невід'ємною характеристикою аморфних матеріалів. Більше того, такі неоднорідності розглядаються як один

із тих фундаментальних чинників, які визначають метастабільність аморфного стану та особливості фізико-хімічних властивостей будь-якої аморфної речовини. Фізичні причини та природа появи цих неоднорідностей на сьогодні практично не вияшені. А без цього неможливо побудувати всеохоплюючу теорію неупорядкованих систем. У розв'язанні цих проблем неможливо переоцінити роль сучасних методів електронної мікроскопії і, особливо, її різних методик обробки та кількісної аналізи електроннонаноскопічних (ЕНС) зображень. Але їх застосування повинно ґрунтуватися на ясному розумінні теоретичних основ взаємодії електронів з речовиною і механізмів формування зображень об'єктів в електронному мікроскопі.

Для неупорядкованих аморфних матеріалів кількісні електронні нано- та мікроскопічні методи розвинуті набагато слабкіше, порівняно з кристалами. Значно менше як теоретичних, так і експериментальних робіт присвячено аналізу результатів цих досліджень. Особливо це відноситься до речовин складного хімічного складу. У таких зразках формування ЕНС-зображень обумовлене комплексною дією цілої низки причин: наявністю атомів з різною розсіюючою здатністю електронів; можливістю локального фазового розділення з відмінністю різних фаз як за хімічним складом, так і за структурою; відмінністю дифракційних вкладів різних сусідніх локальних ділянок; варіацією геометричної товщини; локальними змінами атомної густини у зразку; наявністю нанопор; проявом високого рівня непружного фону; відсутністю чітких меж між елементами зображення; анізотропністю наноструктури тощо. Під час формування ЕНС-зображень вклади всіх названих чинників, що формують особливості структури аморфних об'єктів накладаються між собою. Тому, знаходження методів виокремлення кожного з них та вияснення їх ролі в утвореному загальному ЕНС-контрасті є надзвичайно складним і дуже важливим науковим завданням. Його розв'язанню і присвячена дана робота, що свідчить про наукову актуальність її теми.

Природа процесу формування електронно-нанорозмірних зображень. Аналіз загальних особливостей методів електронної мікроскопії в дослідженнях мікроструктури аморфного стану речовин дозволила розкрити фізичну природу процесу формування ЕНС-зображень неупорядкованих об'єктів та розглянути основні види контрасту, які утворюються на ЕНС-зображеннях та механізми їх виникнення. Відмітимо, що основою ЕНС-досліджень аморфних речовин на сьогодні є амплітудний контраст між різними ділянками зображень та встановлення головних типів такого контрасту, які зустрічаються в аморфних зразках речовин.

Проведене узагальнення наявних літературних даних експериментальних досліджень різних

аморфних речовин дозволило встановити ряд закономірностей. Зокрема, виявлено, що на рівні континууму однорідна мікроструктура скалів від кількох нанометрів до сотень мікрометрів в аморфних матеріалах реалізується рідко і проявляється лише в деяких речовинах у стані скла з високою здатністю до склоутворення та у плівках, отриманих за критичних технологічних умов. На ЕНС-зображеннях таких об'єктів відсутні варіації як амплітудного, так і фазового контрасту. У матриці багатьох аморфних речовин спостерігаються морфологічні, фазові та структурні неоднорідності різної інтенсивності. Просторово такі неоднорідності проявляються у вигляді різноманітних утворень з розмірами в діапазоні від кількох нанометрів до десятків мікрометрів.

За характером прояву нанонеоднорідної будови значна кількість аморфних речовин, що подібні фрактальним і кластерним об'єктам. Зміною технологічних параметрів одержання таких речовин можна створити умови для керування в широких межах ступінню прояву неоднорідностей мікроструктури, аж до повного їх зникнення. Але в багатьох випадках реалізація того або іншого типу нанонеоднорідностей в аморфних матеріалах може проявлятися як слабо контрольований стохастичний процес.

Відмітимо, що на сьогодні ЕНС-дослідження неоднорідностей мікроструктури аморфних матеріалів та наносистем ведуться переважно на якісному описовому рівні. Це обумовлено відсутністю фізично точної теоретичної основи кількісної аналізи аморфних об'єктів складного хімічного складу, яка враховувала би у процесах формування ЕНС-зображень різні ефекти розсіювання електронів речовиною. Виходячи із викладеного вище, визначені основні завдання роботи та актуальне наукове завдання, яке слід було вирішити у процесі виконання досліджень.

Метою роботи є розв'язання наукової проблеми щодо встановлення фізичних механізмів формування наноструктурних неоднорідностей аморфних речовин складного хімічного складу та розробки методів їх кількісної аналізи для електронної мікроскопії.

Відповідно до поставленої мети та сучасного стану досліджень у науковому розділі кількісної аналізи та обробки ЕНС-зображень у роботі вирішувалися **такі завдання:**

- надати подальший розвиток теорії формування амплітудного та дифракційного контрасту ЕНС-зображень аморфних матеріалів для зразків складного хімічного складу із врахуванням ролі різних видів розсіювання електронів з енергіями 50-500 кеВ;

- розробити теоретичні основи та експериментальні методи виділення кількісного вкладу в загальний контраст ЕНС-зображень різних елементів наноструктури аморфних речовин;

- створити ефективні алгоритми комп'ютерної обробки ЕНС-зображень та визначення кількісних статистичних параметрів наноструктури аморфних речовин із виділенням вкладу окремих її елементів: геометричної товщини, певної топографії поверхні, неоднорідностей хемічного складу, атомної густини, будови атомної сітки, фазових включень тощо;

- апробувати розроблену теорію та аналітичні методи кількісної аналізи ЕНС-зображень на подвійних та потрійних за хемічним складом аморфних халькогенідах. Встановити основні механізми утворення в них різних нанонеоднорідностей. Провести узагальнену критичну аналізу одержаних результатів та з'ясувати їх узгодженість із відомими експериментальними даними;

- провести критичну узагальнену аналізу одержаних результатів та з'ясувати їх відповідність літературним даним.

I. Експериментальна частина

1.1. Об'єкт дослідження: механізми формування неоднорідностей мікроструктури та процеси розсіювання електронів за різними механізмами під час утворення контрасту на електроннонаноскопічних зображеннях аморфних матеріалів і наносистем складного хемічного складу.

1.2. Предмет дослідження: наноструктура та контраст електроннонаноскопічних зображень аморфних халькогенідних плівок різного хемічного складу.

1.3. Методи дослідження: растрова електронна мікроскопія з нано локальною аналізою хемічного складу (прилад JEOL JSM-5610LV); атомно-силова мікроскопія (АСМ); мікрофотометрія ЕНС-зображень; вимірювання товщини та густини тонких плівок; теоретична аналіза закономірностей формування контрасту ЕНС-зображень при різних механізмах взаємодії електронів з атомами; математична обробка та кількісна статистична аналіза зображень; просвічуюча електронна мікроскопія та нанодифракція (прилади ЕМВ-100Б та JEM-2010).

1.4. Технологія отримання зразків аморфних речовин. У технології отримання зразків аморфних речовин для ЕНС-досліджень використовувалося дискретне термічне випаровування у вакуумі вихідних стекол та методика ультрамікроформування масивних матеріалів. Проаналізовані особливості ЕНС-досліджень аморфних речовин з використанням методів на просвіт у режимі «світлого» і «темного» полів та методу нанодифракції (прискорююча напруга 70-120 кВ, товщина зразків 30-100 нм, локальність нанодифракцій 10-15 нм). Приведені технологічні регули, які застосовувалися для визначення хемічного складу різних ділянок зразків аморфних речовин з нанорозмірною локальністю, що пов'язані з методом Х-променевої мікроаналізи (чутливість від 0,01 до

0,1 ат.% в залежності від хемічного первня, відносна похибка 3-7%). Густина аморфних плівок вимірювалась методом прямого зважування на аналітичних терезах першого класу (відносна похибка 3-5% для зразків з товщиною більшою, ніж 0,5 мкм).

Критична аналіза методів реєстрації ЕНС-зображень на різних носіях дозволила виявити позитивні та негативні якості таких носіїв, як фотоплатівки, реєструючі електронні матриці, реєструючі фосфорні платівки, системи прямої електронної реєстрації. Наведені методи та методики експериментального визначення інтенсивності розсіювання електронів в абсолютних одиницях за пружним когерентним, пружним некогерентним і непружним механізмами. Детальний опис розроблених методу та методики мікрофотометрування ЕНС-зображень на фотоплатівках та їх оцифрування з використанням лінійного сканера, дозволив виявити, що метод забезпечує роздільну здатність, не гіршу за 15 пікселів на міліметр зображення. Відмітимо, що під час дослідження методами електронної мікроскопії зразків аморфних речовин достовірні кількісні результати можна отримати лише строго дотримуючись низки методичних регул та вимог. При цьому, поряд із стандартними методичними прийомами, в ЕНС-дослідженнях зразків аморфних речовин слід використовувати нові методичні підходи: визначення розподілу хемічного складу в об'ємі зразка з локальністю до кількох нанометрів; експериментальне вимірювання густини прямим методом; комп'ютерне нано- та мікрофотометрування зображень з їх оцифруванням; застосування режиму нанодифракції з фільтром непружно розсіяних електронів; поєднання методик «світлого» та «темного» полів; використання спеціального програмного забезпечення для кількісної аналізи ЕНС-зображень; паралельне застосування досліджень на атомносиловому мікроскопі.

II. Теоретична частина

Теорія процесу формування електронномікроскопічних зображень складних речовин присвячена отриманню теоретичних співвідношень необхідних для аналізу загальних принципів утворення в електронному мікроскопі ЕНС-зображень аморфних матеріалів. Поглинання електронів у зразку в таких процесах не відіграє значної ролі. Тому, утворення ЕНС-зображень практично визначається лише процесами розсіювання електронів зондуючого пучка об'єктом. Важливу роль тут відіграє апертурна діафрагма. Вона пропускає лише невелику центральну ділянку розсіяних електронних хвиль, відсікаючи всю його периферійну частину. Такий процес описується простим співвідношенням:

$$I = I_0 \exp(-Qd), \quad (1)$$

де I – інтенсивність електронного пучка, який формує зображення певної локальної ділянки зразка;

I_0 – інтенсивність зондуємого електронного пучка;

Q – параметр, який характеризує інтегральну розсіюючу здатність у межах апертурної діафрагми відповідної локальної ділянки об'єкта;

d – геометрична товщина даної локальної ділянки.

Параметр Q відіграє роль ефективного коефіцієнта поглинання (абсорбції) електронів під час проведення ЕНС-досліджень, оскільки зростання розсіювання за межі апертурної діафрагми еквівалентне збільшенню поглинання електронів. Тому, контраст, який виникає за рахунок таких процесів, часто називають абсорбційним або амплітудним. Проведені теоретичні розрахунки також показують, що розсіююча здатність локальної ділянки Q визначається добутком середньої атомної густини даної локальної ділянки ρ_0 на її усереднений переріз розсіювання електронів у межах апертурної діафрагми σ .

Під час теоретичних розрахунків враховано, що розподіли інтенсивності розсіювання зондуємого пучка на об'єкті у залежності від модуля вектора розсіювання s складається з трьох основних частин (рис. 1). Перша визначає пружне некогерентне розсіювання $I_{\text{пн}}(s)$, яке дорівнює сумі ефектів розсіювання кожним окремим атомом незалежно від всіх інших (крива 3, рис. 1). Друга частина є пружним когерентним розсіюванням $I_{\text{пк}}(s)$, яке зумовлює утворення дифракційної картини від аморфних матеріалів (крива 2, рис. 1). І третя частина інтенсивності $I_{\text{н}}(s)$, утворюється за рахунок процесів непружного розсіювання (крива 4, рис. 1). Проведені дослідження свідчать, що під час кількісної аналізи ЕНС-зображень для знаходження відмічених трьох видів розсіювання слід використовувати і найпростіші елементи теорії дифракційного контрасту.

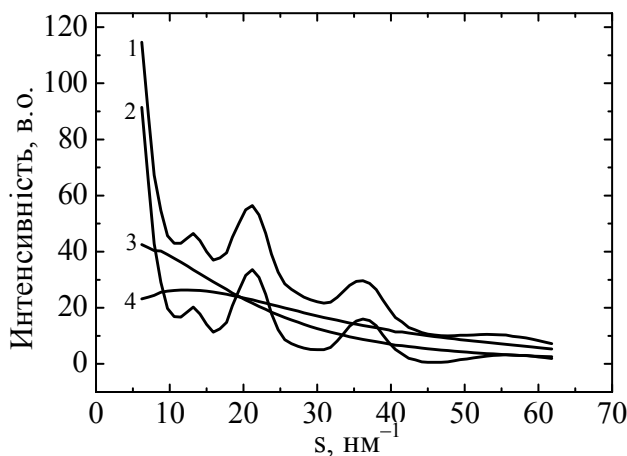


Рис. 1. Типова дифрактограма аморфної плівки $\text{As}_{40}\text{Se}_{60}$ товщиною 60 нм (крива 1) з виділеними різними складовими розсіювання: пружне когерентне (2), пружне некогерентне (3), непружне (4).

Кожен із трьох механізмів розсіювання електронів на зразку дає свій вклад у формування ЕНС-зображень. У роботі теоретично проаналізовані принципи формування ЕНС-контрасту за кожним із цих механізмів окремо. Найпростішим для аналізу є пружне некогерентне розсіювання. Воно визначається хемічними складом локальних ділянок об'єкта досліджень, а саме, атомними електронними амплітудами або атомними чинниками розсіювання електронів. Оскільки, під час проходження електронів через зразок складного хемічного складу, вони по-різному розсіюються на різних хемічних первнях, то інтенсивність ЕНС-зображення локальної ділянки буде визначатися відносним співвідношенням цих первнів. Теоретична аналіза показує, що вклад даного механізму у розсіюючу здатність локальної ділянки визначається усередненим перерізом пружного некогерентного розсіювання електронів у межах апертурної діафрагми атомами даної ділянки $\bar{\sigma}_{\text{п}}$:

$$\bar{\sigma}_{\text{п}} = \frac{\lambda^2}{8\pi} \int_0^{s\alpha} \sum_{i=1}^m c_i F_i^2(s) ds, \quad (2)$$

де λ – довжина хвилі де-Бройля електронів зондуємого пучка;

s_α – вектор розсіювання, який відповідає межі апертурної діафрагми;

m – кількість різних хемічних первнів у локальній ділянці зразка;

c_i – відносна частка i -го хемічного первня в локальній ділянці;

$F_i^2(s)$ – атомний чинник розсіювання електронів атомами i -го хемічного первня локальної ділянки.

Тоді, інтенсивність електронного пучка, який формує елемент ЕНС-зображення за рахунок пружного некогерентного розсіювання певною локальною ділянкою зразка, визначається виразом:

$$I = I_0 \exp(-\bar{\sigma}_{\text{п}} \rho_0 d). \quad (3)$$

Для пружного когерентного розсіювання контраст на ЕНС-зображеннях формується за рахунок як відмінностей хемічного складу локальних ділянок зразка, так і відмінностей їх атомної будови. Обидва ці чинники враховуються у виразі для перерізу пружного когерентного розсіювання:

$$\sigma_{\text{к}} = \frac{\lambda^2}{8\pi} \int_0^{s\alpha} \sum_{i=1}^m [c_i F_i^2(s)] S(s) ds, \quad (4)$$

де $S(s)$ – структурний чинник атомної сітки відповідної локальної ділянки.

Для його знаходження запропоновано використовувати традиційний експериментальний електронорафічний метод функцій радіального розподілу атомів. При цьому основою таких розрахунків є експериментальні нанодифрактограми аналізованих локальних ділянок з розмірами у кілька нанометрів.

Вклад у контраст непружно розсіяних електронів можна знайти як теоретично, так і експериментально. Але, враховуючи утруднення в теоретичних розрахунках атомних перерізів непружного розсіювання електронів та їх сильну залежність від реальних умов реєстрації електронів, більш надійні та достовірні результати має давати експериментальний метод знаходження величини σ_n . Для цього необхідно вилучити із загальної експериментальної нанодифрактограми від локальної ділянки досліджуваного об'єкта нормовану функцію інтенсивності фону $\varphi(s)$. Це можна легко зробити паралельно з розрахунками експериментальної функції $S(s)$. Тоді, повний переріз непружного розсіювання електронів у межах апертурної діафрагми становить:

$$\sigma_n = \frac{\lambda^2}{8\pi} \int_0^{sa} \varphi(s) s ds. \quad (5)$$

Визначені даним методом параметри σ_k та σ_n задають інтенсивність електронного пучка, який формує елемент ЕНС-зображення за рахунок відповідно пружного когерентного та непружного розсіювання електронів, аналогічно виразу (3).

III. Результати та обговорення

3.1. Методи експериментального визначення вкладу в контраст різних механізмів розсіювання електронів. На основі отриманих у попередньому розділі теоретичних співвідношень розроблено методику виділення вкладу в контраст ЕНС-зображень різних механізмів розсіювання електронів на досліджуваному об'єкті. Для цього зроблена критична аналіза різних визначень величини контрасту в електронній мікроскопії. У результаті запропоновано визначати ЕНС-контраст аналогічно до стандартного методу розрахунку контрасту в оптиці за співвідношенням:

$$K = \frac{|I_1 - I_2|}{I_1 + I_2}, \quad (6)$$

де I_1 та I_2 – інтенсивності електронних пучків у площині реєстрації, які формують зображення двох аналізованих локальних ділянок ЕНС-зображення.

Застосовуючи введене означення контрасту, теоретично отримані вирази його кількісного розрахунку для різних реєструючих середовищ. При цьому виділено три основні випадки. Перший відповідає реєструючим платівкам та ПЗС-матрицям (прилад із зарядовим зв'язком). Для них величина контрасту розраховується безпосередньо із файлу зображення, оскільки значення відтінку сірого різних пікселів цього файлу безпосередньо відповідає інтенсивності електронного пучка, який створив ці пікселі. Другий випадок стосується фотоплатівок з діапазоном малих почорнень $D < 0,3$. Тут існує прямопропорційна залежність

між почорненням та інтенсивністю електронного пучка, що відповідає виразу для контрасту:

$$K = \frac{|\lg(\Phi_2 / \Phi_1)|}{\lg[(\Phi_0 \Phi_0) / (\Phi_1 \Phi_2)]}, \quad (7)$$

де Φ_1 , Φ_2 , Φ_0 – відтінки сірого пікселів файлу фотометрування фотоплатівки для двох її аналізованих ділянок та для неекспонованої частини фотоплатівки.

Третій, найбільш складний випадок, відповідає фотоплатівкам з діапазоном почорнень від 0,3 до 2. Тут спостерігається логарифмічна залежність між почорненням та інтенсивністю пучка, звідки математичний вираз для контрасту має такий вигляд:

$$K = \frac{|\Phi_2^{1/\delta} - \Phi_1^{1/\delta}|}{\Phi_2^{1/\delta} + \Phi_1^{1/\delta}}, \quad (8)$$

де δ – коефіцієнт контрастності фотоемульсії фотоплатівки.

Отримані в роботі математичні співвідношення дозволяють розраховувати контраст ЕНС-зображень на різних реєструючих середовищах та знаходити парціальні вклади в контраст фазових, структурних, хемічних та морфологічних неоднорідностей аморфних матеріалів складного хемічного складу та піддати аналізу фізичні принципи та умови використання даних співвідношень для вирішення різних завдань у практичній електронній мікроскопії.

Для підвищення точності кількісної аналізи контрасту уточнено атомні електронні амплітуди більшості первнів Періодичної таблиці та багатьох їх йонів. Для цього використано поліномно задані Х-проміневі атомні амплітуди. Порівняння з відомими табличними електронними амплітудами різних атомів показує на надійну кореляцію отриманих з наявними даними, при цьому маємо значно вищу точність скоректованих амплітуд.

Отримані закономірності формування ЕНС-зображень та математичні вирази для розрахунків контрасту використані для кількісних досліджень наноструктури ряду подвійних та потрійних аморфних халькогенідів.

3.2. Кількісна аналіза електроннонаноскопічних зображень аморфних халькогенідів отримана у вигляді розподілу інтенсивності пікселів по площині ЕНС-зображення. Після цього проводилася математична обробка цього розподілу, яка дозволяла визначити контрасти між різними локальними ділянками та зв'язати ці контрасти зі структурними параметрами об'єкту дослідження. На даному етапі використовувався такий же методичний підхід, як і при статистичній обробці зображень в атомносіловій мікроскопії (АСМ): проводиться комплексна аналіза функції розподілу почорнення вздовж вибраних прямих ліній. У результаті були розраховані: середнє арифметичне відхилення профілю шорсткої поверхні нанофотограми від базової лінії R_a ;

середня висота елементів за 10 точками профілю R_z ; найбільша висота елементів профілю $R_{\max}$; середній розмір елементів профілю S_c та середній розмір локальних неоднорідностей профілю S .

З проведених ЕНС-досліджень випливає, що зображення нано- та мікроструктури більшості аморфних халькогенідів у тій або іншій мірі містять нанорозмірні флуктуації контрасту (рис. 2). На світлинах даних об'єктів локалізуються більш «темні» та більш «світлі» ділянки різної форми із середніми розмірами від 5 до 50 нм. Враховуючи просторову скалю та закономірності утворення даних структурних особливостей, можна вважати, що вони відображають стохастично неоднорідну наноструктуру аморфних халькогенідів. Результати фотометрування та оцифровки зображень, що показані на світлинах рис. 2, наведені на рис. 3. Аналогічно наведені результати досліджень топографії поверхні даних зразків на рис. 2 і 3.

Атомносілові дослідження дають параметри профілю шорсткої поверхні, тобто виступів і западин, безпосередньо у нанометрах. Для їх порівняння з даними ЕНС-досліджень параметри ЕНС-зображень мають бути також перераховані з відносних одиниць в абсолютні, тобто у відхилення товщин локальних ділянок. Для цього зроблено припущення, що контраст на ЕНС-світлинах, аналогічних рис. 2, зумовлений чисто різницями товщин Δd локальних ділянок зразка. Таке припущення дає змогу встановити простий зв'язок між

ЕНС-контрастом та параметрами досліджуваного зразка. Використовуючи виміряні експериментально та розраховані за розробленою методикою величини контрасту, в роботі були визначені відмінності товщин локальних ділянок об'єктів, які мали б відповідати контрасту ЕНС-зображень (табл. 1). Аналіз отриманих результатів показує, що відмінності товщин локальних ділянок зразка не можуть бути зумовлені лише наявністю виступів та западин на поверхні об'єкта, оскільки при реалізації такої ситуації параметри R для ЕНС- та АСМ-зображень були б близькими. Реально ж отримані дані більші для ЕНС-зображень (табл. 1). Такі відмінності проявляються внаслідок наявності нанопористості аморфних плівок і стекол, на що вказують і їх темнопольні зображення. При цьому визначена за розрахунками відносна нанопористість зразків складає 4-5%, що узгоджується з результатами експериментальних досліджень інших авторів.

Описані вище закономірності прояву стохастичних нанонеоднорідностей як якісно, так і кількісно характерні для широкого кола досліджених халькогенідних матеріалів. При цьому, на параметри нанонеоднорідності зразків досить сильно впливає як їх хемічний склад, так і технологічні умови отримання. Це ілюструється прикладом аморфних плівок системи Ge-Se, параметри мікроструктури яких наведені в табл. 2.

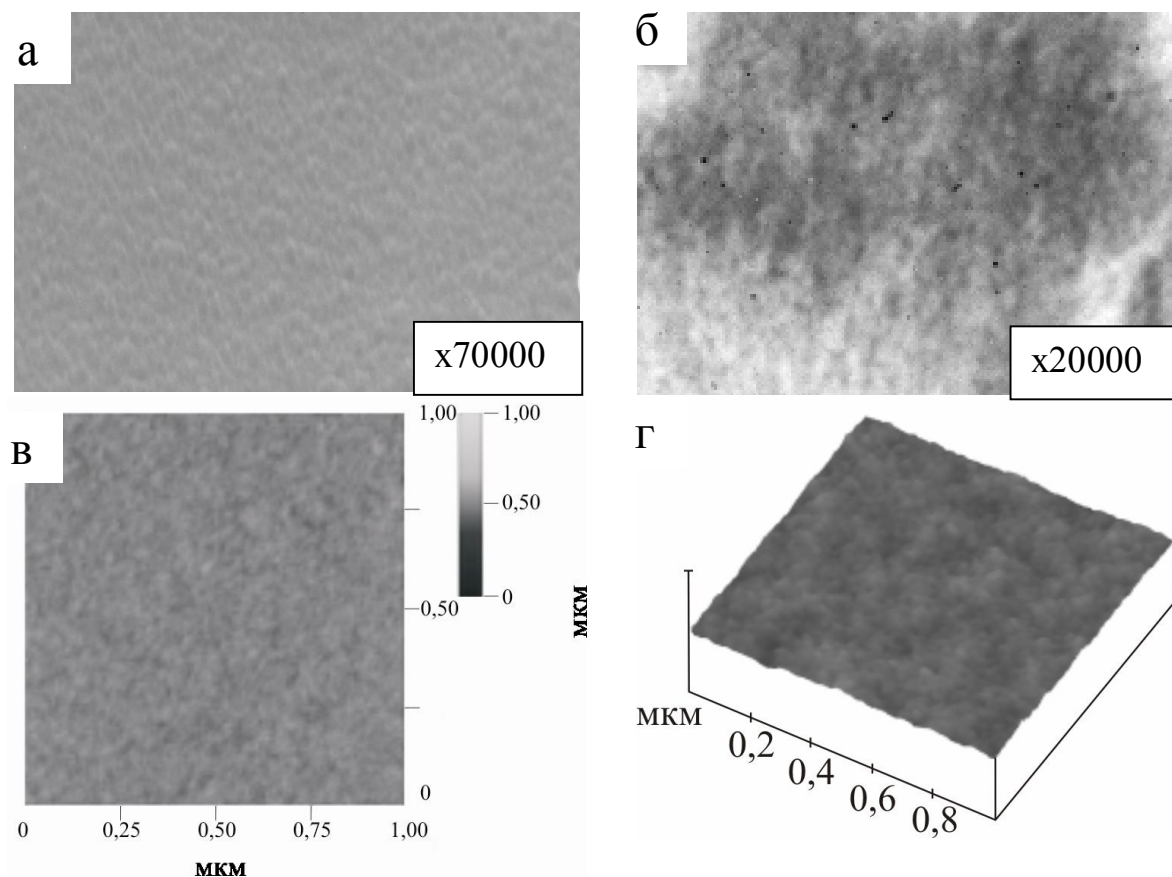


Рис. 2. Електроннонаноскопічні (ЕНС) (а, б) та атомносілові мікроскопічні (АСМ) (в, г) зображення нанонеоднорідної мікроструктури аморфних плівок $\text{Ge}_{25}\text{Se}_{72}$ (а, в) та стекол As_2S_3 (б, г).

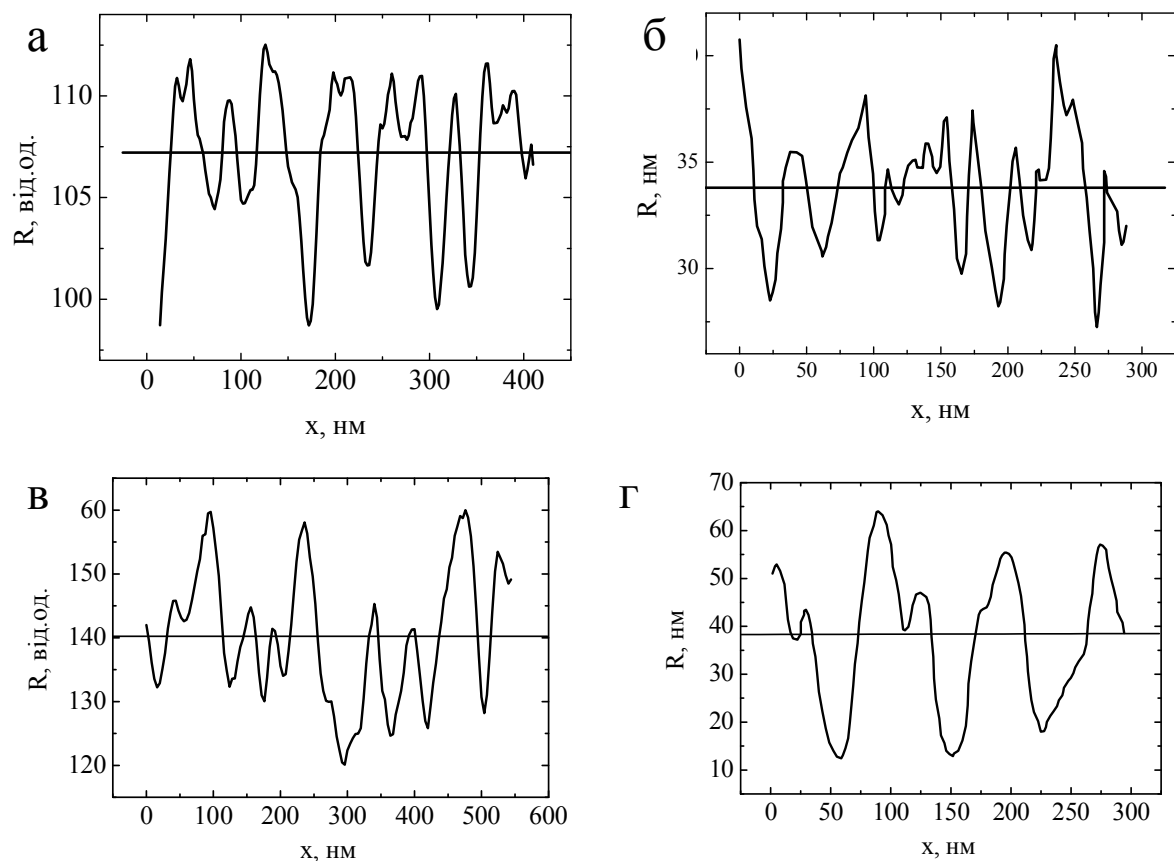


Рис. 3. Криві фотометрування ЕНС-знімків (а, в) та профілограма шорсткої поверхні (б, г) аморфних плівок $\text{Ge}_{25}\text{Se}_{75}$ (а, б) та скла As_2S_3 (в, г).

Таблиця 1
Параметри стохастично нанонеоднорідної мікроструктури об'єму і топографії шорсткої поверхні плівок $\text{Ge}_{25}\text{Se}_{75}$ та скла As_2S_3

Параметр	Наноструктура плівки $\text{Ge}_{25}\text{Se}_{75}$	Поверхня плівки $\text{Ge}_{25}\text{Se}_{75}$	Наноструктура скла As_2S_3	Поверхня скла As_2S_3
R_a , нм	4 – 6	2,3	18 – 20	14
R_z , нм	6 – 8	4,1	25 – 30	23
$R_{\max}$, нм	8 – 10	7,7	48 – 52	44

Таблиця 2
Результати кількісної аналізи ЕНС-зображень аморфних плівок системи Ge-Se товщиною 70 нм

Хімічний склад плівки (та метод випаровування)	Середній контраст R_a , нм	Середні розміри неоднорідностей S_c , нм
$\text{Ge}_{50}\text{Se}_{50}$ (дискретне)	<2	-
$\text{Ge}_{33}\text{Se}_{67}$ (дискретне)	2,5	30
$\text{Ge}_{25}\text{Se}_{75}$ (дискретне)	5	35
$\text{Ge}_{45}\text{Se}_{45}$ (дискретне)	3	15
$\text{Ge}_{45}\text{Se}_{55}$ (дискретне; $T_{\text{пл}} = 370$ К)	3,5	30
$\text{Ge}_{45}\text{Se}_{55}$ (дискретне; $T_{\text{пл}} = 450$ К)	5	30
Ge (лазерне)	<2	-
$\text{Ge}_{50}\text{Se}_{50}$ (лазерне)	3,5	30
$\text{Ge}_{33}\text{Se}_{67}$ (лазерне)	5	30
$\text{Ge}_{25}\text{Se}_{75}$ (лазерне)	8	35

Виявлена стохастично неоднорідна наноструктура аморфних плівок, швидше всього, є наслідком зародкового механізму формування шарів на вихідних стадіях їх конденсації. У більш товстих плівках нанонеоднорідність проявляється в ростовій стовпчовості, яка часто є відповідальною за утворення характерної «сіткової» структури конденсованих у вакуумі плівок різних речовин. При цьому розміри окремих стовпчиків у площині товстих плівок співпадають з середніми розмірами окремих «зерен» нанонеоднорідності тонких плівок. Виявлений ефект свідчить про те, що стовпчикова структура більш товстих аморфних плівок у значній мірі є результатом еволюції нанонеоднорідної структури тонких плівок у процесі їх росту.

Під час ЕНС-досліджень у багатьох аморфних плівках та стеклах халькогенідів під час нагріву до певної температури спостерігаються різні фазові неоднорідності та термостимульовані фазові перетворення із збереженням аморфності структури. Різні за контрастом ділянки зображення відповідають двом станам плівок: вихідному і такому, що зазнав структурного перетворення (рис. 4). У наукових джерелах інформації пропонується багато механізмів і моделей для пояснення описаних перетворень. У даній роботі були використані розроблені методи кількісної аналізи ЕНС-зображень для уточнення можливої природи певних перетворень. Експериментальні

дослідження не виявили змін товщини зразків та їх хемічного складу під час структурних перетворень, більших за межі похибки вимірювань. Не було також виявлено і помітних змін густини плівок товщиною 1 мкм після їх прогріву.

Тому, контраст між ділянками ЕНС-знімків має бути структурно-фазовим, який обумовлений тим, що при формуванні зображення апертурна діафрагма виділяє не лише центральний пучок мікроскопа, а й значну частину загальної інтенсивності розсіювання до значення хвильових векторів $s = 5-15 \text{ нм}^{-1}$. Для різних структурних станів халькогенідів характерна відмінність дифрактограм у цій ділянці (рис. 4б, в). Саме цей чинник зумовлює появу контрасту на ЕНС-зображеннях. Для перевірки даної гіпотези розраховували експериментальні перерізи пружного когерентного та непружного розсіювання електронів різними фазовими станами аморфних халькогенідів. При цьому інтегрування велося в межах апертурної діафрагми, які відповідають граничній величині $s = 13 \text{ нм}^{-1}$. Результати проведених розрахунків наведені в табл. 3. Встановлено, що контраст на ЕНС-зображенні структурного перетворення зумовлений відмінностями розсіювання електронів як за пружним когерентним, так і за непружним механізмами. При цьому основою утворення такого контрасту є відмінності атомної структури двох аморфних станів однієї і тієї ж плівки.

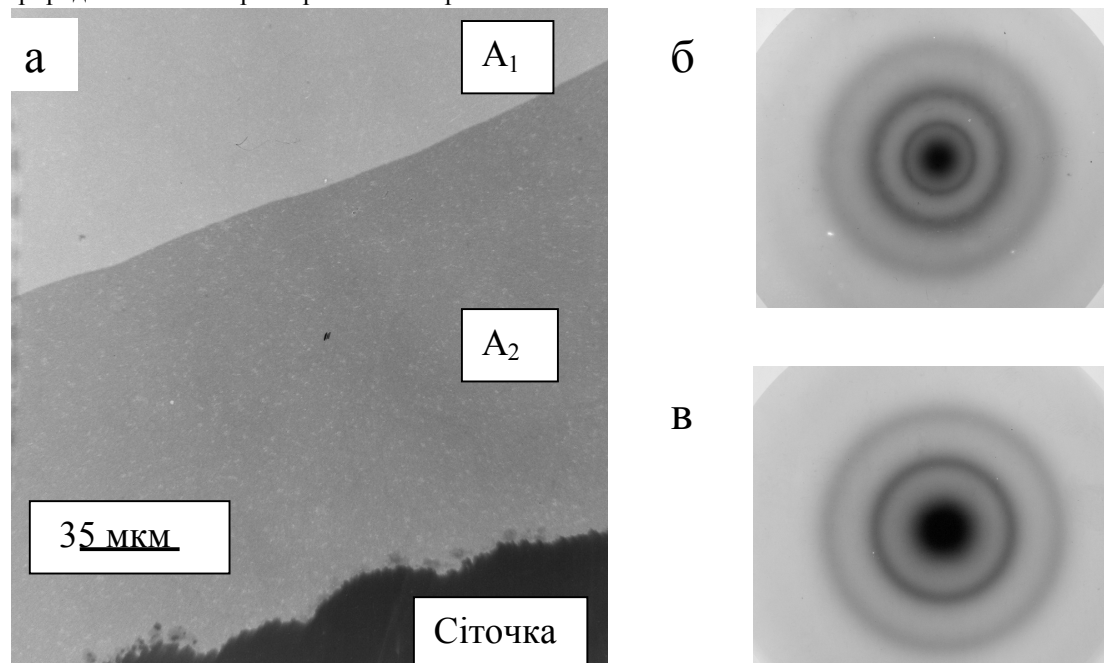


Рис. 4. ЕНС-зображення фазового перетворення в аморфних плівках $\text{As}_{40}\text{S}_{60}$ (а) та електронोगрами вихідного (б) і кінцевого (в) станів.

Таблиця 3

Перерізи пружного когерентного та непружного розсіювання електронів аморфними плівками As_2S_3 у різних структурних станах

Структурний стан	$\sigma_k, \text{нм}^2$	$\sigma_n, \text{нм}^2$	$\sigma_k + \sigma_n, \text{нм}^2$
Вихідний	$1,8 \cdot 10^{-4}$	$5,4 \cdot 10^{-4}$	$7,2 \cdot 10^{-4}$
Після перетворення	$1,2 \cdot 10^{-4}$	$4,4 \cdot 10^{-4}$	$5,6 \cdot 10^{-4}$

Мікроструктура багатьох аморфних плівок халькогенідів досить часто містить неоднорідності, характер яких подібний до фазового розділення аморфної матриці конденсату $As_{20}S_{80}$ (рис. 5). Розміри таких неоднорідностей варіюються у значних межах: від кількох десятків нанометрів до кількох мікрометрів. У роботі використали розроблені методи для вивчення особливостей формування контрасту на ЕНС-знімках від даних неоднорідностей. Їх локальна Х-промінева аналіза показала, що хемічний склад плівки в межах точності аналізу не змінюється під час переходу до локальних ділянок з різним ЕНС-затемненням. Не проявлялися й суттєві неоднорідності профілю шорстких поверхонь плівок на атомносілових знімках. Тому, виявлені нано- та мікронеоднорідності вказують на можливе фазове розділення матриці аморфних плівок $As_{20}Se_{80}$. При цьому, більш «темні» та більш «світлі» ділянки на ЕНС-зображеннях (рис. 5) відповідають локальним ділянкам плівки з різною структурою.

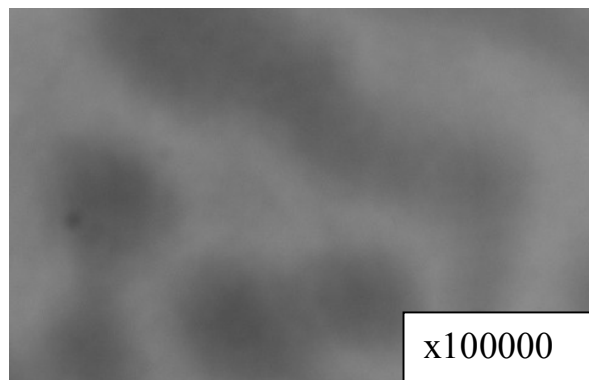


Рис. 5. ЕНС-зображення фазовонеоднорідної аморфної плівки $As_{20}Se_{80}$.

Експериментальні нанодифрактограми різних ділянок були оброблені тими ж методами, що і при вивченні термостимульованих фазових перетворень у аморфних плівках $As_{40}S_{60}$. Отримані результати свідчать, що більш «світлі» ділянки плівки мають значно вищий переріз сумарного пружного когерентного та непружного розсіювання у порівнянні із «темними» ділянками (рис. 5). Тобто, фізичний механізм формування контрасту на ЕНС-зображеннях рис. 5 та рис. 4 є одним і тим же. При такій умові розрахована величина середнього контрасту між «темними» та «світлими» ділянками фазовонеоднорідних плівок $As_{20}Se_{80}$ у межах похибки відповідає експериментальному значенню $13 \pm 2\%$.

Таким чином, різні ділянки досліджених фазовонеоднорідних аморфних плівок халькогенідів відрізняються структурою ближнього та проміжного порядку. З високою ймовірністю можна стверджувати, що більш «світлі» ділянки мають значну кількість молекулярних фрагментів в атомній сітці, а в більш «темних» ділянках реалізується полімеризаційно неперервна атомна сітка. Виникнення даних ділянок з різною структурою у

межах одного зразка (рис. 5) обумовлено локальною флуктуацією технологічних параметрів процесу конденсації, наприклад, локальним перегрівом «темних» ділянок до більш високої температури, що стимулює в них полімеризаційні процеси вже під час осадження. У випадку плівок $As_{40}S_{60}$ (рис. 4), полімеризаційні процеси протікають у вигляді фазового переходу від структурного стану A1 до структурного стану A2 під час нагріву зразків вище порогової температури.

Висновки

1. Вперше шляхом комплексного підходу експериментально показано, що нанонеоднорідності аморфних плівок складного хемічного складу формуються в результаті поєднання дії різних фізичних процесів, основними із яких є: конденсація парового потоку на підкладку; утворення топографії зростаючої шорсткої поверхні; локальні варіації концентрацій хемічних первнів; виникнення об'ємів з відмінним ближнім та середнім порядками; пороутворення тощо.

2. Вперше показано, що під час експериментальних кількісних досліджень нанонеоднорідностей аморфних матеріалів складного хемічного складу необхідно застосовувати комплексний підхід, який поєднує: використання методів «світлого» та «темного» полів під час реєстрації зображень на просвіт; визначення розподілу хемічного складу в об'ємі зразка з локальністю до кількох нанометрів; застосування режиму нанодифракції з фільтром непружно розсіяних електронів; вивчення поверхневої топографії об'єктів; експериментального вимірювання густини досліджуваних зразків; однозначного мікрофотометрування та оцифровування зображень; використання спеціального програмного забезпечення для кількісної аналізи електронних наноскопічних (ЕНС) зображень.

3. Вперше розроблена теорія формування ЕНС-зображень аморфних об'єктів складного хемічного складу, яка враховує різноманітні механізми розсіювання електронів, основний зміст якої відбитий у таких положеннях:

- однократне пружне некогерентне розсіювання описується через усереднений за всіма хемічними первнями зразка, переріз розсіювання

$$\text{якого на один атом становить: } \bar{\sigma}_n = \sum_{i=1}^m c_i \sigma_{ni};$$

- вклад пружного некогерентного розсіювання визначається розподілом інтенсивності електронного пучка у площині ЕНС-знімку: $I = I_0 \exp(-\bar{\sigma}_n \rho_0 d)$ і задається відмінностями:

середнього перерізу розсіювання $\bar{\sigma}_n$, середньої атомної густини ρ_0 та геометричної товщини d різних локальних ділянок досліджуваного зразка;

• вклад пружного когерентного розсіювання доцільно розраховувати через його структурний чинник $S(s)$ у вигляді диференціального перерізу: за рівнянням: $D_{\text{пк}}(s) = F^2(s)S(s)$;

• вплив непружного, кратного та фонового розсіювання електронів слід проводити шляхом експериментального визначення суми їх вкладів у вигляді інтенсивності розподілу загального шумового фону у площині утворення ЕНС-зображень.

4. На основі загальноприйнятого фізичного визначення контрасту в оптиці вперше отримані прості математичні співвідношення, які дозволяють розраховувати контраст між локальними ділянками експериментальних ЕНС-зображень, отриманих на різних реєструючих середовищах у різних умовах експонування.

5. Вперше розроблені теоретичні та експериментальні методи розділення вкладу в контраст структурних, хемічних та топологічних параметрів аморфних речовин.

6. Використовуючи розроблену теорію та створені експериментальні методики, вперше визначені кількісні параметри стохастично неоднорідної наноструктури аморфних плівок ряду халькогенідів подвійного хемічного складу, а саме:

- середні розміри неоднорідностей, які становлять 15-35 нм;
- середні висота виступів та глибина западин шорсткої поверхні, які становлять 3-8 нм;
- середні діаметри зерен або стовпчиків, які становлять 20-30 нм;
- середні розміри каналів між стовпчиками, які становлять 3-4 нм;
- середні розміри нанопор, які дорівнюють 1-3 нм;
- ступінь нанопористості, яка становить 3-5%.

7. Експериментально показано, що стохастична нанонеоднорідність реалізується завдяки двом основним вкладам: наявністю рельєфу поверхні досліджуваних зразків та їх нанопористості. Виявлено також, що ступінь нанопористості та характер топографії шорсткої поверхні суттєво залежать від технологічних умов конденсації плівок, які визначають фізичні механізми формування їх структурної неоднорідності.

8. На основі розробленої теорії вперше встановлено, що під час відсутності варіацій хемічного складу, контраст на ЕНС-зображеннях структурних перетворень та фазових неоднорідностей в аморфних плівках халькогенідів зумовлений відмінностями розсіювання електронів як за пружним когерентним, так і за непружним механізмами. Показано, що основою утворення такого контрасту є відмінності ближнього та проміжного порядку атомної сітки локальних ділянок плівки. Причиною виникнення даних неоднорідностей є як термодинамічна нестабільність аморфного стану, так і варіація умов конденсації плівки на підкладці та дія зовнішніх чинників.

Наукова новизна отриманих результатів

1. Показано, що в основі механізмів формування нанонеоднорідностей аморфних плівок складного хемічного складу лежать різні фізичні процеси: конденсація парового потоку на підкладку, утворення топографії шорстких поверхонь, локальні варіації концентрацій хемічних первнів, виникнення ділянок з відмінним ближнім та середнім порядком, пороутворення тощо. Обґрунтовано необхідність комплексного підходу для виокремлення певних процесів у формуванні загальної нанонеоднорідності. Під час експериментальних досліджень такий підхід має включати поєднання методів просвічуючої та растрової електронної мікроскопії; атомносилової мікроскопії; нанолокальної аналізи хемічного складу; застосування режиму нанодифракції з фільтром непружно розсіяних електронів; експериментального вимірювання товщини та густини досліджуваних зразків; точних методів оцифрування зображень нано- та мікроструктури.

2. Вперше розроблена теорія формування ЕНС-зображень нанонеоднорідних аморфних об'єктів складного хемічного складу, яка враховує різноманітні механізми розсіювання електронів. Запропоновано фізичне означення контрасту в електронній мікроскопії. Вперше отримані математичні співвідношення, які дозволяють розраховувати вклади різних типів неоднорідностей нано- та мікроструктури наноматеріалів у загальний контраст ЕНС-зображень, отриманих на різних реєструючих середовищах у різних умовах експонування. Проаналізовані фізичні принципи та умови використання даних співвідношень у практичній електронній мікроскопії.

3. Використовуючи розроблені теорію та експериментальні методики вперше визначені кількісні параметри різних видів стохастично неоднорідної наноструктури аморфних плівок низки халькогенідів товщиною 60-100 нм: середні розміри неоднорідностей; середні висоти виступів та середні глибини западин топографії шорстких поверхонь; середні діаметри стовпчиків та зерен; середні розміри каналів між стовпчиками та зернами; середня ступінь нанопористості; середні розміри нанопор.

4. На основі розробленої теорії та розрахунків показано, що контраст на ЕНС-зображеннях структурних перетворень та низки фазових неоднорідностей в аморфних плівках халькогенідів зумовлений відмінностями розсіювання електронів різними ділянками зразків як за пружним когерентним, так і за непружним механізмами. Показано, що при відмінностях хемічного складу різних ділянок, у контраст фазових неоднорідностей дає суттєвий вклад і пружне некогерентне розсіювання електронів.

Практичне значення отриманих результатів

Розширено фізичні уявлення про природу та механізми формування контрасту ЕНС-зображень неупорядкованих нанорозмірних речовин складного хемічного складу. У роботі запропонована методична схема вивчення нано- та мікроструктури неупорядкованих матеріалів, яка дозволяє суттєво підвищити кількість та достовірність інформації про загальну будову їх аморфної матриці та про прояви в ній різних неоднорідностей наноскального рівня. Для реалізації даної схеми розроблені нові підходи до ЕНС-досліджень складних аморфних речовин. Отримані результати можуть бути основою створення спеціальної комп'ютерної програми для інтерфейсних систем реєстрації, обробки та аналізу зображень сучасних електронних мікроскопів. Розроблені методи кількісної аналізи ЕНС-зображень використані для вивчення стохастичних нанонеоднорідностей, фазових перетворень та запису інформації фазових неоднорідностей в аморфних матеріалах на основі халькогенідів.

Література

1. **Bobyk M.Yu.** Peculiarities of the amorphous state / Bobyk M.Yu., Borkach E.I., Ivanitsky V.P. – Sighetu Marmatiei: Aska grafika S.R.L., 2011. – 131 p.
2. **Бобик М.Ю.** Природа фазових переходів в аморфних плівках трисульфиду миш'яку /М.Ю. Бобик, В.П. Іваницький, В.С. Ков-туненко, М. М. Рябошук // Науковий Вісник Ужгородського університету. Серія Фізика. – 2012. – №31. – С. 65-70.
3. **Бобик М.Ю.** Кількісне визначення контрасту електронномікроскопічних зображень аморфних наноматеріалів складного хімічного складу / М. Ю. Бобик, В. П. Іваницький, В. С. Ковтуненко, О. Я. Сватюк // Журнал нано- та електронної фізики. – 2012. – Т.4. – №2. – С.02041-1 – 02041-5.
4. **Бобик М.Ю.** Уточнення атомних електронних амплітуд для електроннографії / М.Ю. Бобик, В.П. Іваницький, О.В. Лукша // Фізика і хімія твердого тіла. – 2007. – Т.8, №4. – С. 840-843.
5. **Бобик М.Ю.** Методика комп'ютерного мікрофотометрування електронномікроскопічних фотографічних зображень / В.П. Іваницький, М.Ю. Бобик // Фізика і хімія твердого тіла. – 2007. – Т.8, №3. – С. 589-592.
6. **Бобик М.Ю.** Еліпсометричні дослідження оптичних констант легованого і опроміненого халькогенідного скла As_2S_3 / В.М. Жихарев, М.І. Козак, М.Ю. Бобик, І.Д. Сейковський // Науковий Вісник Ужгородського університету. Серія Фізика. – 2004. – №16. – С. 31-37.
7. **Bobyk M.Y.** Research of the contrast of the micro electronic images of the amorphous tapes. / Bobyk M.Y., Svatyuk O.Y. // Матеріали XIII Міжнародної конференції «Фізика і технологія тонких плівок та наносистем». – Івано-Франківськ, 2011. – Т.1. – С. 127-128.
8. **Bobik M.Yu.** Analysis of electron microscope images of amorphous films / Bobik M.Yu. // Матеріали XIII Міжнародної конференції «Фізика і технологія тонких плівок та наносистем». Івано-Франківськ, 2011. – Т.1. – С. 126.
9. **Bobyk M.Y.** Effects of smoothed factor in radial distribution functions method for amorphous films / Bobyk M.Y., Borkach E.I., Ryaboschuk M.M. // Матеріали XIII Міжнародної конференції «Фізика і технологія тонких плівок та наносистем». – Івано-Франківськ, 2011. – Т.1. – С. 129.
10. **Бобик М.Ю.** Особливості формування контрасту зображень складних матеріалів наносенсорів. / Бобик М. Ю. // 4-а Міжнар. науково-техн. конф. „Сенсорна електроніка та мікросистемні технології” (СЕМСТ-4): тези допов. – Україна, Одеса, 28 червня – 2 липня 2010 р.– Одеса: Астропринт, 2010. – С. 260.
11. **Бобик М.Ю.** Цифровий аналіз та моделювання електронномікроскопічних зображень аморфних речовин / М. Ю. Бобик // Матеріали Міжнародної конференції „Наноструктурні системи: технології - структура - властивості - застосування”. – Ужгород: „Водограй”. – 2008. – С. 103.
12. **Бобик М.Ю.** Комп'ютерне фотометрування електронномікроскопічних фотографічних зображень. XXI Российская конференция по электронной микроскопии/ М.Ю. Бобик, В.П. Іваницький, В.С. Ковтуненко, Г.Н. Дубровская // 5 – 10 июня 2006г.: тезисы докладов. – Черноголовка, 2006. – С. 77.

Бобик Михайло Юрійович – інженер 1-ої категорії кафедри електронних систем.

Рецензент

Сіренко Г.О. – доктор технічних наук, професор, завідувач кафедри неорганічної та фізичної хемії Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника.

ХЕМІЧНІ НОВИНИ

Г.О. Сіренко, М.І. Цьомко

Періодична таблиця офіційно доповнена новими первнями

Первні №110, 111, 112 отримали назви Дармштадтій [Ds] (№110), Рентгеній [Rg] (№111) та Копернікій [Cn] (№112).

Elements 110, 111, 112 have been named darmstadtium (Ds), roentgenium (Rg) and copernicium (Cn).

1.4 листопада 2011 року у м. Дармштадті генеральна асамблея міжнародного союзу теоретичної та прикладної хемії **International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC)** офіційно затвердила назви та позначення символів трьох нових хемічних первнів Періодичної системи:

№110-й Дармштадтій [Ds] (darmstadtium);

№111-й Рентгеній [Rg] (roentgenium);

№112-й Копернікій [Cn] (copernicium).

Таким чином, №110, 111, 112 первні почесно зайняли свої чарунки в Таблиці періодичної системи первнів. Періодична таблиця первнів стала набагато важчою. Ці первні є настільки великими і нестабільними, що можуть бути синтезовані виключно в лабораторії, а після утворення надзвичайно швидко розпадаються, перетворюючись в інші первні. Оскільки їх немає в Природі і вони недостатньо стабільні для проведення експериментів, то відомо про них небагато. Їх називають «надважкими» або трансурановими первнями.

Генеральна асамблея затвердила нові назви, подані Спільною робочою групою з дослідження первнів, яка є органом IUPAC і Міжнародного союзу теоретичної та прикладної хемії (IUPAC).

2. Офіційному (остаточному) затвердженню Радою IUPAC назви та позначення символу нових хемічних первнів передувало довготривала складна процедура:

- першовідкривач подає заяву про новий відкритий первень до спеціальної Міжнародної комісії;
- необхідно, щоби інша науково-дослідна інституція експериментально підтвердила відкриття нового первня – фактично ще раз відкрила новий первень і подала заяву до Міжнародної комісії;
- далі до Ради IUPAC кілька років надходять відгуки та заключення провідних вчених та наукових центрів на відкриття нового первня;
- і в решти-решт, Рада IUPAC визнає факт відкриття нового первня;
- далі триває процес надання первню назви (имени) та позначення його символу (як правило, йде суперечка між першим та другим відкривачами нового первня).

Ця доволі складна та довготривала процедура торкнулася й названих трьох первнів: вони відкриті понад 10 років тому, а визнані лише у 2011 році. На черзі офіційного визнання – первні №114 та №116, які були відкриті в лабораторії ядерних реакцій імені Георгія Флерова об'єднаного Інституту ядерних досліджень (Росія) більше, ніж 10-12 років тому, і лише нещодавно повторно їх відкрили в Національній лабораторії імені Ловренса (США), тому спеціальна комісія IUPAC тільки зараз наважилася офіційно визнати їх існування. Але до завершення всієї процедури ще довгий час.

Відомо, що первень під №100 Фермій (Fm) був отриманий під час ядерних реакцій, а від №101 до №116 – це результат цілеспрямованого штучного синтезу на ядерних прискорювачах. Подана заява на відкриття первнів №113 та №115 ще не підтверджена іншими науковими центрами.

На питання про межу заповнення таблиці Періодичної системи первнів та границю Природи існування первнів, хоча й штучно створених, не наважується дати відповідь жоден сучасний фізик чи хемік.

3. Дармштадтій.

Первень під номером 110 – Дармштадтій, який носив тимчасову назву **унунілій**, вперше було синтезовано 9 листопада 1994 року в дослідницькій установі GSI поблизу міста Дармштадт. Його відкрили Петер Армбрустер та Готфрід Мюнценберг. Синтезували його за допомогою зіткнення важкого ізотопу Плюмбуму з Ніколем-62, у результаті чого утворилося чотири атоми Дармштадтію. Експеримент повторили з Ніколем-64 і отримали ще дев'ять атомів Дармштадтію.

Первень Дармштадтій названий на честь міста Дармштадт (Darmstadt), де й був відкритий первень та відбувається Генеральна асамблея IUPAC, яка офіційно й затверджує назви та позначення символів нових хемічних первнів. Дармштадт – місто у Німеччині, на землі Гессен, на південь від Франкфурта-на-Майне, біля 250 тис. мешканців, транспортний вузол, металообробка, машинобудування та електротехнічне виробництво (дизельні мотори, судові двигуни, поліграфічні машини, телі- та радіоапаратура), виробництво

паперу, хеміко-фармацевтична промисловість, виробництво скла, шкіряних виробів, декоративні художні вироби, видавництва тощо. З 1836 року функціонує Вище технічне училище (технічний інститут).

4. Рентгеній.

Первень під номером 111, офіційно названий Генеральною асамблеєю Рентгеній, було відкрито в 1994 році, коли вчені GSI синтезували три його атоми. Приблизно місяць потому – 8 грудня – ці ж вчені відкрили дармштадтій. Для визнання результатів експерименту команді необхідне було повторення його результатів, тому вчені повторили свій дослід у 2002 році та отримали ще три атоми Рентгенію.

Рентгеній було названо на честь німецького фізика Вільгельма Конрада Рентгена (1845 – 1923), і тим самим позбавлено тимчасової назви **унунуній**. Рентген був другим вченим, який заявив про відкриття Х-променів. Це сталося 8 листопада 1895 року.

Рентген у 1865-1868 роках вчився у Вищій технічній школі в Цюриху, у 1868 році виборов наукову ступінь доктора наук у Цюрихському університеті. Асистент Вюрцбургського (з 1870) та Страсбургського (з 1872) університетів, професор Вищої сільськогосподарської школи в Хоенхейме (з 1875), Страсбургського (з 1875), Гисенського (з 1879), Вюрцбургського (з 1888; з 1894 – ректор) та Мюнхенського (1900-1920) університетів, в останньому його асистентом і учнем (у 1903-1906) був майбутній доктор наук, професор А.Ф. Йоффе (1880-1960), який активно займався в СССР нав'язуванням ідеї Рентгена як першовідкривача Х-променів та назв приладів і явищ, пов'язаних з його ім'ям.

Рентген займався класичними дослідженнями п'єзоелектричних і піроелектричних властивостей кристалів, магнетизмом, виявленням взаємозв'язку електричних та оптичних явищ у кристалах.

І, незважаючи на те, що першим відкрив Х-промені та винайшов для цього спеціальну рурку великий український фізик, електротехнік, винахідник, теолог, громадський діяч, професор Віденського університету Іван Пулюй, Рентген у 1901 році отримав Нобелівську премію за їх повторне відкриття.

Іван Пулюй лише за 1880-1882 роки надрукував понад 100 сторінок наукової праці, присвячених Х-променям (катодним променям). За цей винахід та конструкцію електронної вакуумної рурки («трубки Пулюя») Іван Пулюй у 1881 році отримав срібну медаль на світовій електротехнічній виставці в Парижі. У 1883 році наукові праці Івана Пулюя були перевидані німецькою мовою, а у 1889 році – англійською мовою у Лондоні «Physical Memoirs». Відомо, що Іван Пулюй посвятив учнів і самого Рентгена у відкриття Х-променів та у конструкцію і принцип роботи катодної рурки, а згодом подарував

Рентгену свої кілька катодних рурок, з яких Рентген розпочав їх серійне виробництво. 28 грудня 1895 року (тобто після 14 років перших публікацій І.Пулюєм про відкриття та властивості Х-променів), Рентген передав президенту фізико-математичного товариства у Вюрцбургу статтю «Попереднє повідомлення: Про певний рід променів» (Х-променів), а 23 січня 1896 року Рентген виступив з публічною доповіддю, в якій виклав дані про Х-промені, про знімки за ними та наголосив, що винахід перебуває у початковому дослідженні і потребує доопрацювання. Далі: у місцевій газеті Вюрцбургу «Die Presse» опубліковано повідомлення, що Рентген винайшов новий рід променів, завдяки яким можна бачити сховані предмети.

Пріоритети українського вченого Івана Пулюя у відкритті та дослідженні властивостей Х-променів та створенні катодної рурки були незаперечними, загальновизнаними і визначальними, тому що Іваном Пулюєм (за Шендеровським):

1) вперше власноручно сконструйована катодна рурка (для отримання Х-променів) за 14 років до другого їх відкриття Рентгеном (та ще й на рурці Пулюя);

2) перший відкрив (за 14 років до Рентгена) Х-промені та пояснив їх природу виникнення і дослідив їх властивості;

3) вперше встановив здатність Х-променів іонізувати газ;

4) вперше виявив просторовий розподіл Х-променів тощо.

«Розкрутка» у газетах та наукових журналах «пріоритета» Рентгена у відкритті Х-променів та катодної рурки носило пропагандивний характер.

І політична та економічна доцільність європейських вчених – мужів наукових і політичних – взяла гору: 12 листопада 1901 року Нобелівську золоту медаль та \$ 13.400 (на той час шалена сума грошей!) були вручені Рентгену шведським королем Оскаром II з таким формулюванням: «Вільгельму Кондрату Рентгенові на знак визнання його визначних заслуг, доведених відкриттям променів, що носять сьогодні його ім'я». Але до цього, після публікацій першовідкривача Х-променів І.Пулюя, були тисячі публікацій інших фізиків та хеміків у цій галузі знань.

Рентген відмовився прочитати (передбачувану процедурою) «нобелівську лекцію», після оголошення нагородження, у якій лавреати викладають суть відкриття, історію, науковий фон та шляхи відкриття, а була кинута просто репліка лавріята: «й до мене були експерименти з катодними променями, що потребували подальшого пояснення». На лист Івана Пулюя про користування подарованою Рентгену катодною руркою та раніше отриманими І. Пулюєм результатів з відкриття та вивчення властивостей Х-променів, Рентген не відповів.

Обуренню та розпачу першовідкривача Х-променів Івана Пулюя не було меж: Рентген ошукав

його, викрав відкриття і Європа проковтнула це! Іван Пулюй звернувся до А.Айнштейна: «Чому так несправедливо, спотворно вчинив Рентген та Нобелівський комітет?» Відповідь була вражаюча: «Не можу Вас нічим утішити: що сталося – не відстанеться. Хай залишиться при Вас сатисфакція, що й Ви вклали свою частку в епохальне відкриття! Хіба цього мало? А коли на тверезий розум, то все має логіку. Хто стоїть за Вами, рутенійцями [рутенці (лат.) – русини, руси = українці (уклад.)], яка культура, які акції. Прикро Вам це слухати, та куди дінешся від своєї долі? А за Рентгеном – Велика Німеччина, вся Європа!»

З іменем Рентгена пов'язані: рентген – внесистемна одиниця експозиційної дози X-променів та гамма-випромінювань, рентгенівські промені, рентгенівська трубка, рентгенівська структурна аналіза, спектральна аналіза, спектральна аналіза рентгенівська, рентгенівська спектроскопія, рентгенівське опромінювання, рентгенівська апаратура, рентгенодіагностика, рентгенотерапія, рентгенівська астрономія, рентгенівська камера, рентгенівська з'йомка, рентгенівська топографія, рентгенівські спектри, рентгенівський гоніометр, рентгенівський дифрактометр, рентгенограма, рентгенографія, рентгенодефектоскопія, рентгенодіагностика, рентгеноконтрастні засоби, рентгенольо́гія, рентгенолюмінісценція, рентгенометрія, рентгенотерапія тощо.

Офіційне затвердження назви первня №111 «Рентгеній» не може бути пов'язане з X-променями, а лише з іншою науковою діяльністю Рентгена.

5. Копернікій.

Первень під номером 112 Періодичної таблиці Копернікій, який тимчасово називався *унунбій*, названий на честь польського астронома, лікаря, державного і політичного діяча Миколи Коперника (1473-1543) – першого вченого, який заявив, що Земля обертається навколо Сонця, а не навпаки, чим розпочав «коперниківську революцію». Цей важкий первень був синтезований дослідницькою групою GSI в Німеччині. Один атом цього надзвичайно радіоактивного первня було синтезовано цією ж групою 9 лютого 1996 року, шляхом зіткнення атомів Цинку з Плюмбомом. Після цього було синтезовано та зафіксовано невелику кількість Копернікію (приблизно 75 атомів).

Копернік (Kopernik, Copernicus) Микола (1473-1543), польський астроном, творець геліоцентричної системи Світу. Народився в сім'ї купця. Після смерті батька (1483) виховувався дядьком – єпископом Лукашем Ваченроде. Учився в Краківському університеті (1491-1495). У 24 роки був обраний каноніком. Продовжив навчання в італійських університетах Болоньї, Падуї, Феррарі, де крім астрономії, вивчав медицину і право. У 1503 році повернувся до Польщі, працював секретарем і лікарем. У 1512 році посилюся у місті Фромборк в одній з башт фортеці, що оточувала собор. У цьому приміщенні, він 30 років проживав і працював.

Створення геліоцентричної системи світу являється результатом довготривалої роботи Коперника. Він спробував вдосконалити геліоцентричну систему світу, викладену в «Альмагесті» Птолемея. Довга робота в цьому напрямку до Коперніка зводилась або до більш точного виявлення елементів тих деферентів і епіциклів, наслідком яких Птолемей представив рух небесних тіл, або додавання нових епіциклів. Копернік, зрозумів залежність між видимими рухами планет і Сонця, добре відому ще Птолемею, на цій основі побудував геліоцентричну систему Світу. Таблиці, складені Коперніком, набагато точніші від таблиць Птолемея.

Результати роботи були сповіщені в журналі «Про обертання небесних сфер» у 1543 році, незадовго до його смерті. Філософське значення геліоцентричної системи полягало в тому, що Земля, яка раніше вважалася центром Світу, зводилась до положення одної із планет Сонячної системи. Виникла нова ідея – про єдиний Світ, про те, що «небо» і «земля» підпорядковуються одним і тим же космічним законам. Революційний характер поглядів Коперніка став зрозумілий католицькій церкві тільки після того, як Г.Галілей та інші розвинули його вчення. Разом з тим Копернік зберіг уявлення про кінець Всесвіту, обмежуючи його межу нерухомими зірками. Він прагнув до того, щоб його творіння були керівними для вирішування усіх астрономічних завдань на зразок «Великої математичної побудови» Птолемея. Копернік зробив значний внесок і у розвиток тригонометрії на площині та сфері.

Декретом інквізиції книга Коперника була внесена до «Індексу заборонених книг» й була заборонена до 1828 року.

Використані джерела інформації

1. **Вдовенко О.П.** Загальна хімія: Навчальний посібник. – Вінниця: Нова книга, 2005. – 288 с. – ISBN 966-8609-11-5.
2. **Дармштадт** // БСЭ. – Т.7. – Москва: Сов. энциклопедия, 1972. – С. 555.
3. **Михалічко Б.М.** Курс загальної хімії: Теоретичні основи: Навчальний посібник. – Київ: Знання, 2009. – 548 с. – ISBN 978-966-346-712-2.
4. **Мороз Марина.** Домальовуйте таблицю // Газета «Експрес». – №126 (6044) від 10.11 – 17.11.2011. – С. 1–2.

5. **Пулюй Іван.** Збірник праць / За заг. ред. Василя Шендеровського. – Київ: Рада, 1997. – 712 с. – ISBN 5-7707-9645-6.
6. **Рѣнтгѣн** // БСЭ. – Т. 22. – Москва: Сов. энциклопедия, 1975. – С. 14-15.
7. **Романова Н.В.** Загальна та неорганічна хімія: Підручник. – Київ; Ірпінь: Перун, 2007. – 480 с. – ISBN 966-569-106-6.
8. **Субботин М.Ф.** Коперник // БСЭ. – Т.13. – Москва: Сов. энциклопедия, 1973. – С. 124-125.
9. **Трифонов Д.Н.** Периодическая система элементов // БСЭ. – Т.19. – Москва: Сов. энциклопедия, 1975. – С. 413-417.
10. **Цветкова Л.Б.** Загальна хімія: Теорія і задачі. – Ч.І : Навчальний посібник, Львів: «Магнолія – 2006», 2007. – 398 с. – ISBN 966-8340-82-5.
11. **Шендеровський Василь.** Нехай не гасне світ науки – Т.1. – Київ: Рада, 2003. – 411 с. – ISBN 966-70-87-514. – За ред. Е.Бабчук. – Про Івана Пулюя: С. 251-263.
12. www.chemtrix.com.
13. [npblog.com.ua>index.php/himiya/novi-elementi](http://npblog.com.ua/index.php/himiya/novi-elementi).

Сіренко Геннадій Олександрович – доктор технічних наук, професор, завідувач кафедри неорганічної та фізичної хемії.

Цьомко Марія Іванівна – магістрант кафедри неорганічної та фізичної хемії.

Рецензент

Татарчук Т.Р. – кандидат хімічних наук, доцент кафедри неорганічної та фізичної хемії Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника.

УДК 615.9: 54 (075.8)

Л.Я. Мідак¹, Ю.Д. Пахомов¹, Х.В. Алмашина²

Гомеопатія як науковий метод лікування отрутами (огляд)

¹Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,
вул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, 76025, Україна

²Національний медичний університет імені О.О. Богомольця
проспект Перемоги, 34, м. Київ, 01001, Україна

Приведено основні поняття і принципи гомеопатії як наукового методу лікування отрутами. Розглянуто історію, загальні питання і принципи гомеопатії. Наведено дозування та застосування гомеопатичних препаратів. Висвітлено переваги та недоліки гомеопатії як наукового методу лікування.

Показано, що метою гомеопатичного лікування є стимуляція організму до самовилікування шляхом впливу на клітинному енерго-інформаційному рівні надто малих доз речовин, здатних у великих дозах викликати подібні симптоми у здоровому організмі. Разом з тим цей матеріал автори подають як розділ курсу лекцій «Медична хемія».

Ключові слова: гомеопатія, міазми, гомеопатичний препарат, гомеопатична доза.

L.Ya. Midak¹, Yu.D. Pakhomov¹, Kh.V. Almashyna²

Homoeopathy as Scientific Method of Treatment of Poisons (Review)

¹Vasyl Stefanyk¹ Precarpathian National University,
57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76025, Ukraine

²Bogomolets National Medical University
34, Peremogy Av., Kyiv, 01001, Ukraine

Basic concepts and principles of homoeopathy as a scientific method of treatment poisons are resulted. History, general questions and principles of homoeopathy are considered. A dosage and application of homoeopathic preparations are resulted. Advantages and lacks of homoeopathy as a scientific method of treatment are reflected.

It is rotined that the purpose of homoeopathic treatment is stimulation of organism to curing by influence on cellular energy-information levels of too small doses of matters, capable in large doses to cause similar symptoms in a healthy organism. At the same time authors give this material as a section of course of lectures «Medical chemistry».

Key words: homoeopathy, homoeopathic preparation, homoeopathic dose.

Стаття поступила до редакції 25.12.2011; прийнята до друку 25.01.2012.

Вступ

Гомеопатія уявляє собою особливий напрямок у медицині, який відрізняється тим, що хвороби лікуються речовинами, здатними викликати подібний до хвороби стан.

Принципова відмінність гомеопатії від звичайної медицини – у використанні ліків, різних не за складом, а за кількістю речовин, що містяться в них. У порівнянні з гомеопатією, в традиційній

медицині використовуються набагато більші дози лікарських речовин.

Гомеопатичні ж препарати отримують у результаті розведення речовин рослинного, тваринного і мінерального походження, але часто в надзвичайно малих дозах [7, 24-29].

Гомеопатії як системі лікування близько 300 років [1]. Про можливість лікування на основах подібності лікарської дії з дією хвороботворних агентів було відомо ще в древній медицині. У кни-

гах Гіппократа говориться: «Завдяки подібню діючим речовинам хворі вертаються від хвороби до здоров'я». У народній медицині здавна відома приказка: «Чим ушкодишся, тим і лікуйся» [2, 3].

Мета роботи полягала у підборі, аналізі літературних джерел інформації, узагальненні та систематизації матеріалу із загальних питань та принципів гомеопатії.

I. Зародження, основні означення та принципи гомеопатії

1. Означення. Гомеопатія (гр. *homoios* – подібний, той самий + гр. *pathos* – хвороба, страждання [16, 21]; лат. *homoeopathia*, *oe*, *f* [18]; укр. подібнолікування, подібнолікувальність, подібнолікувальності, гомеопатія [18]) – система лікування ліками надмалими, малими та часто такими дозами речовин, які добре переносить організм здорової людини, але у великих дозах викликає явища, які подібні з ознаками (симптомами) самої хвороби, яка й підлягає лікуванню [16, 21].

Класична гомеопатія розглядається в [23] у вузькому клінічному сенсі як система медичної практики лікування, яка базується на результатах наукових досліджень [30], метою якої є методологічне поліпшення рівня здоров'я людини шляхом лікування призначенням лікарських засобів, виготовлених гомеопатичними методами – потенціювання та індивідуальним підбором їх відповідно до принципу подібності. А у широкому сенсі [23] гомеопатія є філософією, що розглядає людину як частину Природи [30], а організм її – як систему, яка самостійно підтримує гомеостаз (свою внутрішню динамічну рівновагу) за допомогою саморегуляційних механізмів [26, 31, 32].

Класична гомеопатія уявляє собою холистичну медицину, яка розглядає організм людини як цілісну енергоінформаційну систему [30, 33], тобто сприймає людину як цілісне явище Природи, у всіх взаємозв'язках обміном масою, енергією, інформацією із зовнішнім (щодо неї) середовищем [23]. Тобто уявляє собою такий комплекс компонентів і способів лікування, взаємодія та взаємовідношення яких направлені на збереження гомеостазу [15, 23]. Гомеопатичні ліки виступають як регулятори цієї системи, тоді класичну гомеопатію можна назвати регулюючою медикаментозною терапією, яка відновлює функціонування власних механізмів самоорганізації й самозахисту [23, 25, 26, 34, 35].

У гомеопатичній медицині використовується

прямий пригнічуючий вплив ліків на етіологічний чинник захворювання, а також лікування не є замісним, на відміну від алопатичної (традиційної) медицини, у якій медикаментозна терапія ґрунтується на принципі протилежності лікувального впливу патологічному процесові [23].

Яка би хвороба не вразила людину, якою би не була етіологія патологічного процесу, гомеопатія спрямована на надання допомоги системам саморегуляції організму людини, в першу чергу – імунній, нервовій та ендокринній системам, на відновлення захисних реакцій, що забезпечують одужання організму людини [23, 33, 36] та самоцілілення [26].

Відомі такі методи регулюючої медицини [38]:

- класична гомеотерапія;
- акупунктура (чжень-цзю-терапія);
- психотерапія.

Ці регулюючі методи терапії ґрунтуються на концепціях лікувальної дії [39, 40]:

- 1) лікувальний ефект оснований на зміні функціонування хворого організму людини;
- 2) лікувальний ефект тим суттєвіший, чим індивідуальніша й точніша регулююча дія;
- 3) лікувальний ефект тим більший, чим точніше виявлена індивідуальна інтегруюча картина симптомів хворої людини, яка вимагає тієї чи тієї корекції.

2. Гомеопатію, як науковий та практичний метод лікування, запропоновано німецьким професором Лейпцигського університету **Ганеманном**¹, який вперше сформулював свою **концепцію** в 1796 році, яку усталив на початку XIX ст. Девізом до свого методу лікування Ганеманн взяв латинський вислів «*Similia similibus curantur*» – «Подібне лікується подібним» як «закон подібності». Роком появи самої ідеї можливості лікування «подібного подібним» вважається 1790-й, коли Ганеманн, перекладаючи «*Materia medica*» відомого шотландського лікаря й дослідника Вільяма Каллена (1712-1790), зацікавився поясненням механізму дії хініну. Будучи незадоволеним такими поясненнями, Ганеманн випробував хінін на собі, і в примітках до перекладу запропонував своє власне пояснення: «Хіна тому викликає перебої в роботі, що вона має здатність викликати іншу, штучну, але більш-менш подібну лихоманку. Ймовірно, у тому й полягає специфічність всіх лікарських речовин, що вони викликають у здорових хворобливі стани, подібні до тих, які викликають у хворих». Тобто, на основі відповідності між хворобою й ліками, що він пізніше назвав «гомеопатичною» [5, 6, 19, 20].

¹ **Ганеманн (Ханеманн; нім. Hahnemann) Христіан Фридріх Самуель** [10.04.1735 (Мейсен) – 2.07.1843 (Париж)] – німецький лікар, засновник гомеопатії; медичну освіту отримав у Лейпцігу та Ерлангені; у період «кризи терапії» був активним противником лікувальних методів багаторічними кровопусканнями, блювотами, п'явок, проносних, токсичних речовин високої концентрації та великих доз та інших, якими зловживали лікарі його часу; велике значення надавав гігієні та дієтиці; протиставив принцип гомеопатії «*similia similibus curantur*» (подібне лікується подібним) всім, на той час, традиційним методам лікування [які назвав «алопатією» (гр. *allos* – інший, протилежний + гр. *pathos* – страждання, хвороба) за принципом: «*contraria contrariis*» (лікування протилежним)] [19-21].

3. Плодами наступних шести років досліджень Ганеманна і вивчення медичної літератури стала поява в «Журналі Гуфеланда» в 1796 р. статті «Досвід нового принципу для пошуку цілющих сил лікарських речовин», у якій він уперше чітко й однозначно формулює головний принцип свого вчення: «Кожний впливовий лікарський засіб збуджує в людському тілі відомий вид власної хвороби. Потрібно наслідувати Природу, яка іноді виликовує хронічну хворобу за допомогою приєднання до неї іншої хвороби». Наступний важливий крок був зроблений Ганеманном у 1810 р., коли він випустив свою основну для гомеопатичної теорії працю «Органон раціонального лікарського мистецтва», пізніше вона неодноразово перероблялася й перевидавалася заново. З виходом у світ «Органона» почалося швидке поширення гомеопатії у Світі [5, 6, 19, 20].

Продовжуючи розробляти й удосконалювати свій метод лікування, Ганеманн створив і фармакологічну базу у вигляді своєї власної «Чистої Матерії медика», що вийшла шістьма томами у 1811-1821 роках. Для своєї нової системи Ганеманн використовував ліки, які використовувалися в сучасній, на його час, медичній практиці (ртуть, бісмут, опіум, хіна, арсен та ін.), старі, алхімічні, препарати (мідь, оливу, золото, срібло, залізо, цинк та ін.), відомі здавна препарати, які на часі вийшли із ужитку (геллеборус, ледум, симфітум, конваллярія та ін.) і зовсім нові ліки (апіс, сепія, креозот, арніка, калькарея карбоніка та ін.) [5, 6, 19, 20]. Заявивши, що організм хворої людини не є придатним для перевірки чистої дії лікарських речовин, Ганеманн увів у медичну практику дослідження ліків на здорових добровольцях, перші результати яких з 27 ліками були опубліковані у 1805 році [5, 6, 19, 20]. Зустрівшись із труднощами під час гомеопатичного лікування, Ганеманн поступово зменшував дози ліків і в підсумку прийшов до мінімальних, які відтоді стали ототожнюватися із самою гомеопатією. Одержуючи обнадійливі результати на початку лікування, Ганеманн незабаром переконався, що хвороби зникають, але через певний час повертаються до пацієнта знову у тій або іншій формі. Це наштотувало йому на думку, що в основі захворювань лежать якісь більш глибокі причини, які він назвав **міазмами**, і теорію яких, а також способи їхнього лікування, він докладно виклав у своєму наступному випуску «Органона» під назвою – «Хронічні хвороби» (1828). За півтора року до своєї кончини (Париж, 2-го липня 1843 р.) Ганеманн завершив роботу над шостим виданням «Органона» [5, 6, 19, 20].

II. Теоретичні основи гомеопатії Ганеманна

1. Отже, практично сам, своїми силами, Ганеманн розробив і експериментально перевірів

теорію зовсім нового методу лікування, що базується на наступних принципах (гіпотезах):

- подібності;
- одного лікарського засобу;
- випробування нових ліків на здорових людях («патогенез ліків»);
- використання методу мінімальних доз.

2. Важливими додатками до цих принципів (гіпотез) є міазматична теорія Ганеманна й принцип наряду лікування Костянтина Геринга (1800-1880), учня Ганеманна, відповідно до якого наслідком лікування є зникнення симптомів хвороби в порядку, протилежному до їх виникнення, зсередини назовні, зверху донизу і від більш важливих органів до менш важливих [3].

3. Першим принципом концепції гомеопатії Ганеманна є те, що необхідно впливати на окремі прояви (симптоми) захворювання людини, а не на весь організм у цілому, так як він розглядав хворобу як розлад духовної «життєвої сили» (ідеалістична концепція), яка не піддається лікувальній дії [16]. Тому, «подібне необхідно лікувати подібним» одним лікарським препаратом. Подібний принцип носить містичний, нематеріалістичний характер [21].

4. З цього «принципу подібності» витікає другий принцип – необхідність випробування дії лікувальних речовин у нелікувальних, часто токсичних дозах, на здоровому організмі людини з метою встановлення (за термінологією Ганеманна «патогенезу ліків»), які прояви певної хвороби викликають ті чи ті лікарські препарати, тобто виявити, які ліки викликають хворобливі симптоми [16, 21]. У той же час принципи сучасної традиційної медицини базуються на тому, що дія багатьох лікарських препаратів на хворий організм інша, ніж на здоровий, і тому сучасна наукова медицина базується на таких принципах: 1) патогенетичного (причинного) лікування хворого, тобто прагне діяти не на окремі прояви, а на причини та механізми розвитку хвороби; 2) дія ліків на хворий організм людини складає предмет клінічної фармакології, яка вивчає дію лікувальних, а не токсичних доз [16, 17, 21].

5. Третій принцип «малих доз» концепції Ганеманна полягає в тому, що під час значних розбавлень лікарських речовин у розчинах або подрібнення порошоків ліків з молочним цукром відбувається «динамізація», «потенціювання» ліків з появою у них особливих «схованих сил» і «схованої енергії», тому для лікування необхідно використовувати малі дози ліків, при цьому (за Ганеманном) сила ліків зростає у відповідності до зменшення їх дози та концентрації розчинів [16, 17, 21].

Розведенням ліків у розчині пропонувалось Ганеманном проводити за «центизмальною шкалою»: кожне наступне розведення у 100 разів зменшує вміст попереднього, при цьому автор

вважав граничним розведенням 30×100 разів вихідної речовини [16].

6. Перелік лікарських речовин сучасної гомеопатії мало відрізняється від асортименту ліків, які були відомі у гомеопатії початку XIX ст. [16]. Сучасні гомеопати відмовилися від низки теоретичних основ вчення Ганеманна, а на з'їздах гомеопатів у 1836, 1896, 1901 роках низка положень теорії Ганеманна були переглянуті з-за ненауковості, хибності та упередженості [16, 17]. У гомеопатичній практиці відмовилися від глибокого потенціонування, а застосовують лише 3-6-кратне розведення, пояснюючи, в окремих випадках, гомеопатичний ефект навіюванням або самонавіюванням [16, 17].

У 60-70-х роках XX ст. багаточисельні досліді гомеопатичної дії ліків та гомеопатичних методів у державних клініках СРСР не виявили (у більшості випадках) позитивних результатів [16, 17].

7. Сучасні прихильники гомеопатії стверджують, що «закон подібності» є науковою базою таких методів лікування як вакцинотерапія, десенсибілізація тощо [21]. Противники гомеопатії стверджують, що за всю 200-літню історію гомеопатії її принципи і методи не змінилися, зокрема навіть видатний вчений М. Вавілов, який був захоплений гомеопатією, у своїх настановах у книзі «Гомеопатична фармакодинаміка» рекламує метод випробувань лікарських препаратів [21]. Адепти традиційної медицини закидають гомеопатам, що в їх книгах, під час розгляду мінеральних лікарських препаратів, приведені дані з хемії, токсикології, наукової клінічної медицини, але відсутні елементи «гомеопатичної фармакодинаміки», дані про механізми дії речовин у рекомендаційних розведеннях та обґрунтування показань до їх застосування [21].

8. У гомеопатії доволі часто зустрічаються складні рекомендації призначення лікування з урахуванням трьох характеристик [21]:

а) **«конституційної»**, наприклад: **лімфатик**, незалежно від захворювань, потребує призначень CaCO_3 ; **астеник** – $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ або FePO_4 ; **вазолабільна жінка** – пульсатили і т.ін.;

б) **«органотропної»**, наприклад, призначень, низки засобів проти ацидозу (перець, ірис тощо), мігренового болю (жасмин, ляпис тощо) і т.ін.;

в) **«персонотропної» або «типової»** (невизначена, розтічна характеристика), наприклад, «дулькамара» рекомендується для хворих, які мешкають у холодних, вологих місцевостях або працюють у таких умовах, і ці ліки дають більший ефект у білявок з рудим волоссям, з білою шкірою, що устелена ластовинням, флегматичних, лагідної вдачі, прихильної до катаральних захворювань [21] і т.ін.

9. Одним із принципів гомеопатії Ганеманна є лікування «високими потенціями», які виникають унаслідок багаторазових розведень. Сучасні гомеопати без наукових аргументацій

вважають, що під час гострих і органічних захворювань необхідно призначати середні та низькі «потенції» [21]. Середні та високі «потенції» повинні застосовуватися у випадку функціональних і хронічних захворювань [Шторх (H. Storch), 1956].

10. Для пояснення механізму впливу малих доз ліків на хвору людину гомеопати звертаються до закону Арндта-Шульца, згідно якого слабкі подразники підсилюють біологічні явища (відповідно малі дози ліків збуджують орган чи весь організм), сильні – гальмують, надсильні – паралізують [21]. Однак розповсюдження закону Арндта-Шульца на гомеопатичні дози не було експериментально доведено, а, навпаки, було виявлено, що цей закон не є законом універсальної дії, так як між силою подразника та реакцією-відповіддю живої клітини або системи організму існує складна залежність, зокрема ефект дози залежить від виду речовини-подразника, наприклад, паралізуючі отрути та наркотики необов'язково діють як збуджуючі, а жарознижуючі препарати в малих дозах – не викликають зростання температури [21]. У тій чи іншій частині закону Арндта-Шульца, коли він правдивий, експериментальна медицина застосовує його, наприклад, під час новокаїнової блокади, враховуючи при цьому фазові стани, які спотворюють дію ліків, при цьому вибір дози ліків залежить від об'єктивної, вивченої фармакодинаміки препарату [21].

11. У 50-60-х роках XX ст гомеопати прагнули довести правдивість положень теорії гомеопатії на основі досягнень біофізики, біохемії, фізико-хемії та ін. наук, проводячи аналогію між впливом гомеопатичних засобів та ефектами ферментів, мікропервнів, вітамінів, гормонів та інших біологічно-активних речовин, добре вивчених експериментальною і клінічною медициною [21].

Частина гомеопатів, відходячи від положень теорії Ганеманна на «динамізацію ліків» при значних розведеннях, стверджували, що при великих розведеннях «закон малих доз» не є правдивим, а уявляє собою лише частинний наслідок основного «закону подібності», при цьому залишається принцип, що лікувальні гомеопатичні дози «звичайно нижчі доз, які ще спроможні викликати фізіологічну реакцію в організмі людини (Т.М. Липницький, 1964), але хемічною аналізою кількох видів гомеопатичних ліків було виявлено, що багато з них не містять діючого начала речовин [21].

12. Сучасні гомеопати вже визнають, що поруч з гомеопатичними ліками, необхідна хеміотерапія, зокрема сульфаніламідів та антибіотики під час таких захворювань, як запалення легенів, сепсис та ін., бо ефект сумісного застосування гомеопатичних та хеміотерапевтичних ліків вищий, ніж кожного окремо [21]. Більше того, сучасні гомеопати визнають, що під час тяжкого перебігу таких захворювань, як серцево-судинні,

бронхіальної задухи та ін., якщо гомеопатичні ліки не дають ефекту, необхідно застосовувати ліки традиційної медицини у загально визнаних дозах, що, безумовно, стверджує не всеохоплюючу дію «закона подібності» та «закона малих доз».

13. Оцінюючи широке застосування гомеопатичної терапії та певні успіхи лікування хвороб гомеопатичними методами, Б.Е. Вотчал [21] вважає, що не можна враховувати розмірів їх психотерапевтичного ефекту, що підтверджується тим, що під час «грудної жаби» (стенокардії) біль знімають (у 38% випадків) прийомом індивідуальних ліків, тяжкі післяопераційні болі теж, «морська хвороба» (у 58% випадків) знімається прийомом молочного цукру тощо [21].

14. Гомеопатичний метод лікування, неодноразово підданий контролі у клініках Франції, Німеччини, СРСР та в ін. країнах, приводив до того, що були отримані як негативні, так і позитивні результати (останні, як правило, під час поєднання гомеопатичних та традиційної медицини ліків та методів). Під час лікування таких хвороб, як бронхіальна задуха, серцева недостатність, ішемічна хвороба серця, гіпертонія, виразкові хвороби шлунка та кишковика, гінекологічні та очкові захворювання, радикуліти, холецистити, хвороби вуха, горла та носу, венозна недостатність нижчих кінцівок, шкіряні захворювання, не виявлено переваг гомеопатичної перед традиційною медициною [21].

III. Історія розвитку гомеопатії в Україні

1. У першій фазі (1810-1830) гомеопатія знайшла своїх прихильників у Бельгії, Голландії, Австрійській та Російській імперіях, США, Великій Британії, Італії й Франції. У другій фазі (1830-1850) гомеопатія пустила коріння в Іспанії, Португалії, Греції, Південній Америці, Індії, у скандинавських країнах і на Далекому Сході [1, 4].

2. У другій фазі гомеопатія швидко поширилася в європейських країнах і США, у тому числі й у Російській імперії. Новий метод лікування привіз у Росію в 20-і роки XIX ст. лікар Д. Адам, що познайомився в Німеччині із Ганеманном в 1824 р. Він випробовував на собі дію лікарських речовин, як це робили лікарі з оточення Ганеманна, але практичною гомеопатією не займався. Він зацікавив ідеєю Ганеманна лікаря Ернста Шеринга, що став одним з перших гомеопатів Петербургу [1, 4].

3. У 30-40-х роках XIX ст. в Петербурзі вже налічувалося приблизно 40 лікарів-гомеопатів. Однак, не обійшлося без конфліктів між представниками старої та нової медичних шкіл. Через це зірвалося кілька спроб введення гомеопатичного лікування в державних лікувальних установах. Суперечки закінчилися урядовою постано-

вою, яка говорила, що гомеопатичний метод лікування не повинен допускатися в урядових і суспільних лікарнях, але може використовуватися в приватній практиці [1, 4].

Таким чином, у Російській імперії був визначений розвиток гомеопатії, як домашньої медицини. В 1868 р. в Петербурзі створюється організація лікарів, що займаються гомеопатичним лікуванням, але у ці організації часто входили люди, які були далекі від медицини. Представники традиційної медицини, включаючи і видатного хірурга Пірогова, від'ємно поставилися до гомеопатичного методу [21]. Досягнення медицини на той час і нерідко неефективність гомеопатичного лікування обумовило з часом зменшення інтересу до гомеопатії [21]. Накопичений на той час за 100 років науковий та практичний медичний досвід не підтверджував «закон подібності», а часто показував на його необґрунтованість [21]. Але гомеопатичні методи лікування набирали обертів. У 1870 р. та ж організація заснувала гомеопатичну лікарню, у якій лікарі вели безоплатний прийом хворих. У другій половині XIX ст. інтерес лікарів до гомеопатії значно зріс, збільшилося число гомеопатичних аптек – їх налічувалося близько 40. У багатьох містах з'явилися гомеопатичні організації, що займалися популяризацією гомеопатичного методу й організацією медичної допомоги населенню [2, 8].

До кінця XIX ст. в Російській імперії налічувалося більше 150 лікарів-гомеопатів. У 1893 р. в Петербурзі почалося будівництво спеціальної гомеопатичної лікарні. У 1913 р. відбувся I Всеросійський з'їзд прихильників гомеопатії, на якому обговорювалися актуальні проблеми гомеопатії, були намічені шляхи вдосконалення методу, поставлене питання про вивчення гомеопатії студентами медичних факультетів університетів [9].

4. Гомеопатія в Україні має давню історію. Практикувати її почали в 30-х роках XIX ст. Перша гомеопатична аптека була відкрита в Києві у 1835 році. У 90-х роках XIX ст. створювалися спілки послідовників гомеопатії: в грудні 1889 р. – в Києві, в квітні 1890 р. – в Одесі, в липні 1891 р. – в Чернігові, в жовтні того ж року – в Харкові. Спілки існували також у Полтаві і Кам'янці-Подільському. Всі спілки з моменту заснування вели роботу з організації гомеопатичних лікувальних закладів, а через деякий час – і гомеопатичних стаціонарів [4].

5. У 1894 році Харківською міською радою і спілкою послідовників гомеопатії були виділені кошти на відкриття гомеопатичної лікарні. У цьому ж році в Харкові була відкрита перша гомеопатична аптека (провізор І. Струбчевський), а в 1895 р. – ще дві. Гомеопатичні аптеки Харкова обслуговували не тільки належну їм територію, але і великий район півдня України. Спілка послідовників гомеопатії в Харкові на свої кошти утримувала бібліотеку, видавала гомеопатичні

книги, брошури, а з 1900 року – щомісячний журнал «Вісник гомеопатичної медицини» [10, 11].

Великий внесок у розвиток гомеопатії в Харкові зробив Е.Я. Дюков, який займався не тільки гомеопатичною лікувальною практикою, але був автором низки книг, статей з гомеопатії, першим перекладачем «Довідника гомеопата» доктора Джона Генрі Кларка, секретарем I Всеросійського з'їзду послідовників гомеопатії, видавав і редагував «Вісник гомеопатичної медицини» (1900-1903 рр.) [10, 11]. Лікарями-гомеопатами, які практикували на той час в Харкові, були А.П. Прусенко, Ю.Ф. Бреславський, С.П. Попов, Ю.М. Павленко. Всі вони вели прийом вдома. У 1953 році міським відділом охорони здоров'я в Харкові був дозволений прийом лікарів-гомеопатів при поліклініці, а в 1954 р. згідно наказу ОЗ СРСР № 434, 547 «Про випробовування і ефективність гомеопатичного методу лікування» лікарі-гомеопати були переведені в госпрозрахункову поліклініку медичної спілки. У 1957 році була створена Спілка лікарів-гомеопатів Харкова (20 чоловік), яка як філіал входила до складу Московської гомеопатичної спілки лікарів-гомеопатів [10, 11].

6. У 1898 році була відкрита гомеопатична аптека в Одесі. Керуючим аптекою був Д.А. Лейбензон. Номенклатура аптеки складала 1384 назви гомеопатичних засобів, тут виготовляли 250 гомеопатичних препаратів за методом Вільмара Швабе. У 1890 році в місті було засновано Спілку послідовників гомеопатії, яка об'єднала 87 членів [4, 12]. Організатором був Л.Є. Бразоль. У 1896 р. на честь 100-річчя з дня опублікування С. Ганеманном першої роботи з гомеопатії було створено Одеську ганеманнівську спілку, яка налічувала 148 членів. З 1903 року, коли «Вісник гомеопатичної медицини» починає видаватися в Одесі, І.М. Луценко стає його головним редактором. Діяльність гомеопатичних служб у той час носила благодійний характер. Велика допомога населенню була надана під час епідемій холери, черевного тифу і дифтерії [4, 12].

7. Гомеопатичні аптеки функціонували в Києві (Ф. Носальський), Одесі (Ю. Леві), Бердичеві (Шапирович), Кам'янці-Подільському (А. Шрага). У Києві була створена гомеопатична школа, засновником якої був Дем'ян Попов. Він почав займатися гомеопатією з 1931 року, будучи хірургом у районній лікарні. Перше повідомлення Д.В. Попова про результати практичного використання гомеопатичного методу відбулося на засіданні Одеської спілки лікарів у 1935 році, після чого він переїхав до Києва, працював у системі спілки Червоного Хреста. За роки своєї діяльності Д.В. Попов прийняв близько мільйона пацієнтів. А на сьогоднішній день його справу продовжує дочка, Тетяна Попова – заслужений лікар України, представник правління Центру гомеопатії ОЗ України, а також його внуки

А.В. Попов і Д.В. Попов. Т.Д. Попова працює в галузі гомеопатії з 1956 року, вона нагороджена міжнародною медаллю «За заслуги в розвитку гомеопатії», є автором наукових монографій: «Гомеопатична терапія», «Нариси про гомеопатію», «Materia Medica. Гомеопатичні ліки» та ін. Київська гомеопатична школа досить чітко виділяє свою позицію, яка знаходить своє відображення в лікувальній, науковій, видавничо-інформаційній діяльності, виробництві гомеопатичних ліків, підготовці та удосконаленню лікарів-гомеопатів [4, 12].

8. На сьогодні гомеопатія переживає своє друге народження. Так практично у всіх областях України створені спеціалізовані гомеопатичні аптеки і відділи, в яких готують і відпускають гомеопатичні лікарські засоби [4, 7, 13].

З 1992 р. в Одеському медичному інституті ведеться викладання гомеопатії (курс за вибором). У 1996 р. відновлена Спілка (Благодійний фонд) послідовників гомеопатії, яка об'єднує 30 лікарів.

В Україні вирішальне визнання гомеопатичних ліків відбулось лише у 1996 році з прийняттям Закону «Про лікарські засоби», однак робота українських лікарів-гомеопатів і фармацевтів не припинялась всі ці роки, і вітчизняні розробки не поступаються, а часто і переважають над досвідом закордонних колег [4, 7, 13].

Гомеопатичні спілки існують у багатьох містах України. З метою консолідації зусиль лікарів та фармацевтів з відродження і розвитку гомеопатичного методу лікування і виробництва вітчизняних гомеопатичних препаратів в Україні створені Асоціація гомеопатів України (zareєстрована в травні 1999 року, почесний президент – Т.Д. Попова, президент – А.В. Попов) і Спілка гомеопатичної фармації (листопад 1999 року, керівник – професор Н.А. Ветютнева) [4, 7, 13].

Україна бере активну участь в міжнародних гомеопатичних організаціях. У 1925 році в Роттердамі (Нідерланди) була заснована Міжнародна медична гомеопатична ліга (LMNI). Національним віце-президентом від України в LMNI обрана професор Н.Є. Костинська.

Що стосується кадрів, то підготовка лікарів-гомеопатів проводиться в багатьох медичних вузах, де читаються курси за вибором з гомеопатії: в медичному інституті Української асоціації народної медицини, в Київській академії післядипломної освіти ім. П.Л. Шупика, в Гомеопатичній школі Попових тощо [4, 7, 13].

Вітчизняна гомеопатія переживала злети й падіння, мала затятих прихильників і енергійних супротивників, але не припиняла свого існування [4, 14].

IV. Відмінність гомеопатії від загальноприйнятої медицини

Чим же відмінна гомеопатія від загальноприйнятої (ортодоксальної, конвенційної) медицини?

1. Гомеопатія – медицина індивідуальна, де немає загальних ліків для однієї хвороби [10, 15].

2. Гомеопатія – медицина холистична, враховує природу всього людського організму (індивідууму) і вільна від догматизму [10, 15].

3. Гомеопатія й гомеопатична медицина строго регламентовані й прогнозовані (у руках досвідченого фахівця), і відрізняються неупередженістю підходу – лікар під час першої зустрічі із хворим шукає не схоже на діагноз або симптом (в іншого хворого або в підручниках, енциклопедіях), а оцінює все те незвичайне й відмінне від інших, що й дозволить обрати ліки й прогнозувати хід терапії [10, 15].

4. Гомеопатія – медицина адаптаційна, і, саме тому, використовує поняття «життєвої сили», «енергії», «конституції», «типології» тощо [10, 15].

5. Гомеопатичний метод ґрунтується на шести основних принципах (законах): законі подібності, законі одного лікарського засобу, законі «прувінгу» (контрольованого випробування на здорових добровольцях), законі мінімальної дози, законі динамізації (методики й технології виготовлення препаратів) і теорії міязмів (де міязм – результат повторних порушень, чий ефекти проникають і поширюються глибоко в організм на всіх рівнях, вражаючи спадковість) [10, 15].

6. Гомеопатія має свою, специфічну фармакологію, і не менш специфічні підходи до пропису подібних ліків [10, 15].

7. Гомеопатія має свою складну історію, повну злетів і падінь, але завжди супроводжувалася ознаками довіри, як з боку нижчих верств населення, так і багатьох з впливових людей [10, 15].

Так само, як і офіційна медицина, гомеопатія базується на звичайних клінічних методах дослідження хворих (фізичних, інструментальних, лабораторних і т.д.) і користується тією ж класифікацією й тими ж найменуваннями хвороб, які прийняті й застосовуються в загальній медицині. Гомеопатія приділяє велику увагу з'ясуванню походження хвороби, завжди прагнучи пов'язати її з терапією. Як приклад, можна привести такі факти: якщо невралгія виникла у хворого від перебування на холодному сухому вітрі, то в цьому випадку йому призначається *Aconitum*. При переохолодженні, пов'язаному із сидінням на сирій землі, хворому призначається *Rhus toxicodendron* і т.ин. У гомеопатії враховуються і попередні

травми, здобуті у вигляді пережитого в дитинстві страху, або будь-якого сильного стресу в минулому, чи такі захворювання, як малярія й дизентерія та ін., які ніколи не проходять без наслідків, а залишають слід в організмі й впливають на перебіг наступних хвороб. Якщо лікар-гомеопат установлює ту або іншу травму здобуту раніше, то він направляє свою терапію на симптоми минулого захворювання, навіть якщо їх чітко й не вдається виявити.

Отже, під гомеопатією слід розуміти наукову й філософську медичну систему, протилежну ортодоксальній медицині, і засновану на Природному принципі самозцілення – законі подібності [13].

V. Класифікація гомеопатичних лікарських засобів та способи їх приготування

Класифікація гомеопатичних лікарських засобів приведена в табл. 1.

Гомеопатичні засоби готують із основних (базових, або первинних) гомеопатичних препаратів з певним вмістом лікарських речовин. Відповідно до Гомеопатичної фармакопеї основними гомеопатичними препаратами є есенції (45%); настоянки, або тинктури (23%); розчини (10%); тритурації, або порошкові розтирання (22%).

Есенції (гомеопатичні матричні настоянки): вихідним матеріалом є свіжий сік рослин або їх частин, змішаний для консервування з 90%-им етиловим спиртом [11].

Настоянки: вихідний матеріал – висушені і подрібнені в порошок рослини або свіжі тваринні субстанції (бджоли, мурахи і т.д.) – екстрагується 90, 60, 45%-им етанолом у залежності від виду рослини шляхом мацерації (вимочування) або перколяції [11].

Розчини: вихідними речовинами є переважно розчинні солі або кислоти. В залежності від розчинності вони готуються у вигляді водних або спиртових розчинів [11].

Розтирання: вихідний матеріал – нерозчинні мінерали, солі, розтерті в порошок рослини або їх частини (корені, насіння і т.д.). Їх змішують з молочним цукром і розтирають у ступці не менше 1 год. [11].

Таблиця 1

Класифікація гомеопатичних лікарських засобів

Галенові	Рідкі	Тверді	М'які
зі свіжих рослин – есенції	водні розчини	порошки готуються у вигляді розтирань із молочним цукром; з водних і спиртових розчинів з молочним цукром	мазі
з висушеної рослинної сировини або свіжих органів і тканин, або з есенцій – настоянки	спиртові розчини	гранули – пігулки – крупинки	супозиторії

Рідкі базисні препарати об'єднуються під назвою «вихідні субстанції»; позначаються знаком Θ (фіта) і в подальшому розводяться відповідно до певних регул за допомогою різних допоміжних речовин [14].

Лікарські засоби, що застосовуються в гомеопатії можна умовно розділити на *функціональні й конституційні*. Різкої відмінності між цими двома групами гомеопатичних речовин немає. Вони відрізняються тільки тим, що сфера дії функціональних речовин є більш обмеженою у порівнянні з конституційними.

Функціональні речовини мають яскраво виражену вибіркову дію через нерво-рефлекторні зв'язки на функції певних органів або тканин, у зв'язку із чим вони, у свою чергу, поділяються на серцеві, печінкові, ниркові, артеріальні, венозні, кісткові й т.д. [6, 9, 17].

VI. Гомеопатична фармакодинаміка

Гомеопатична фармакодинаміка вивчає й досліджує патогенетичну дію різних лікарських речовин на організм людини. Ганеманн шляхом досліджень установив, що хвороби можуть виникати такими лікарськими засобами, які в здорових людей викликають хвороби подібного роду.

Видатний російський фармаколог Н.П. Кравков у роботі «Про межі чутливості живої протоплазми» (1924 р.) показав, що дуже розведені розчини солей металів і отрут спричиняють помітну дію на судини вуха кролика й на пігментні клітини живої жаби [11].

Дія слабких збудників була також предметом вивчення й фізіологів. Основоположник російської фізіології І.М. Сеченов ще у 1868 році в роботі «Про електричне й хемічне збудження спинномозкових нервів жаби» установив, що збудження слабкої й середньої сили легше викликають рефлекторні рухи м'язів, ніж сильні, які пригнічують рефлекторну систему.

Питаннями дії слабких збудників займався Н.С. Введенський, що створив вчення про парабіоз. Таким терміном він назвав своєрідний стан збудження, що межує із гальмуванням, до якого приходить нервово-м'язова система під впливом сильних збудників. У стані парабіозу провідність зберігається тільки для слабких збудників, які відновлюють нормальну рефлекторну провідність системи; сильне ж збудження, навпаки, переводить збудження у позанормове гальмування, наступає необоротний стан, з якого система не може бути виведена [9].

Питання ролі слабких збуджень було потім всебічно висвітлено А.А. Ухтомським. У роботі «Про домінанту» він переніс вивчення закономірностей парабіозу з нерва на весь організм тварини. Домінанта уявляє собою одну з фаз парабіотичного стану, що виникла від надмірного посилення збуджень. Утворений в центральній нервовій

системі епіцентр стійкого і тривалого порушення перенаправляє всю роботу нервової системи організму. Він має гальмівну дію на інші нервові центри й на відповідні нерви, що не входять до складу вражених збудником [2].

Домінанта перебуває в динамічній відповідності з віддаленими нейронами. Принцип домінанти уявляє собою механізм об'єднання (інтеграції) органів тіла в єдине ціле. Збудженими можуть бути центри, що відповідають за залози, кісткові м'язи й м'язи внутрішніх органів. Збудження центрів може бути короточасним або тривалим, може бути прихованим або явним, може відновлюватися за умовно-рефлекторними умовами [2].

Тривалі, затажені домінанти можуть перетворюватися, за словами І.П. Павлова, у епіцентри патологічного збудження, що має місце під час різних захворювань. Домінанти можуть стати основою нав'язливих думок, страхів, галюцинацій, самонавіювань [2].

Домінанта характеризується такими ознаками [2]:

1. Підвищеною збудливістю.
2. Стійкістю збудження.
3. Здатністю наростання збудження.
4. Інерцією.

Вченням про домінанту у фізіології показано, яку велику руйнівну дію робить мікроподразнення на організм, коли він перебуває в стані збудження. Але вчення про домінанту й парабіоз не у повній мірі висвітлює механізм дії мікроподразників [11]. За вченням І.П. Павлова «людина – це звичаєва система (біомашина), яка, як і всяка інша система в Природі, підпорядковується неминучим і єдиним для всієї природи законам. Людина – система вищого ступеня саморегулювання, що сама себе підтримує, що відновлює себе, що виправляє й навіть удосконалює сама себе» [3].

Гомеопатичне лікування проводиться за єдиним планом, в основу якого покладений принцип подібності. Лікарський патогенез або лікарська хвороба, повинна відповідати стану даного хворого. В основі цього принципу лежить однакове порушення функцій, яке спричиняє лікарська речовина та (або) хвороботворний чинник. В обох випадках однаково порушена саморегуляція організму. Для відновлення нормальної діяльності організму гомеопатичний лікарський засіб дається в мізерно малих дозах. Мета такого призначення – викликати найменше подразнення рецепторів, настроєних на дане подразнення [14].

Гомеопатичний лікарський засіб, будучи носієм інформації, у своїй малій дозі містить мізерно малу порцію енергії, але достатню для надання руху всій регулюючій системі організму. Про ефект дії лікувального засобу лікар-гомеопат робить висновок за характером реакції хворого. Посилення реакцій повідомляє лікареві, що ліки обрані правильно, але доза занадто велика. Змінюючи дозу, лікар одержує бажаний ефект. Якщо

патологічні реакції тривають, то призначаються інші речовини. Повне зникнення реакції говорить про видужання.

Те, що нервові рецептори хворого налаштовані на дану інформацію, вказує на подібність реакцій хворого з реакціями лікарського засобу. Тільки у такий спосіб можна пояснити дію мізерно малої кількості лікарської речовини, здатну викликати великий лікувальний ефект. Наприклад: **Nux vomica (блювотний горіх)**, дія якого на організм в основному обумовлена алкалоїдом стрихніном, сильним збудником головного, довгастого й спинного мозку, і всіх органів чуттів. Від його дії на організм підвищується гострота зору, слуху, нюх, чутливість шкіри, підсилюється збудливість дихального й інших нервових центрів, що проявляється вповільненою роботою серця, підвищенням кров'яного тиску, а також центрів блукаючих нервів, появою спазму кругових м'язів травного тракту. **Nux vomica** надзвичайно підсилює рефлекторну збудливість спинного мозку, внаслідок чого дотик до шкіри викликає судоми всіх кісткових м'язів. У мізерній дозі **Nux vomica**, розміром в одну цукрову крупинку міститься, як у шифрувальному коді, все різноманіття його дії [13].

Як розуміти налаштованість організму на **Nux vomica**? Лікувальна дія цих речовин можлива тільки в організмі хворого, що має ті або інші розлади в плані **Nux vomica**, про які лікар може робити висновок за порушеннями в організмі хворого й за цілим рядом патологічних реакцій: хворий дратівливий, скаржитися на спазми в стравоході, у шлунку, він боїться протягу, найменшого подуву вітру, від якого підсилюються його спазми, він страждає головними болями, безсонням, підвищенням кров'яного тиску тощо. Тому, у гомеопатії **Nux vomica** є одним з найголовніших регуляторів нервової системи, яку привели в подразнений стан надмірною роботою, неправильним способом життя, зловживанням тютюном і спиртними напоями [13].

Лікувальна дія гомеопатичних ліків може наступити швидко навіть після прийому однієї дози ліків, але в більшості випадків лікарське подразнення доводиться багаторазово повторювати. Для того щоб проводити лікування гомеопатичним методом, треба знати лікарські патогенези й уміти їх диференціювати. Гомеопатичний метод є метод цілісної, індивідуальної терапії, а не лікування окремого органу. Це є терапія хворого, а не хвороби. Кожен хворий за характером своїх суб'єктивних відчуттів відрізняється від інших хворих, що мають подібне захворювання. Важливе значення об'єктивних симптомів, у число яких входять і лабораторні дослідження, однаково оцінюється як лікарями академічної медицини, так і лікарями-гомеопатами. Проте, детальний облік суб'єктивних відчуттів, як сигналів порушеної саморегуляції

організму, необхідний поки що тільки лікарям-гомеопатам [14].

Окрім випробувань лікарських засобів на здорових людях, гомеопатія користується даними сучасної професійної токсикології, що стала на шлях вивчення суб'єктивних відчуттів як початкових ознак отруєння. Для повного лікарського патогенезу гомеопатія використовує дані фармакологічних експериментів на тваринах, які знайомлять із функціональними розладами й органічними змінами [12].

VII. Особливості та технологія дослідження гомеопатичних засобів

Створений Ганеманном метод лікування за принципом подібності реакцій хворого з реакціями, зумовленими лікарським засобом, спричинив вивчення дії цих речовин на здорових людях. Першим дослідником був сам Х.Ф.С. Ганеманн, а першими речовинами, що він піддав вивченню на самому собі, був настій кори хінного дерева. Ганеманном та його учнями було досліджено усього 62 речовини. Ці дослідження й до сьогодні визнаються класичними.

За допомогою досліджень виявляється мікротоксична дія лікарської речовини на організм людини. Вона проявляється в появі у свідомості досліджуваного незвичайних, неприємних, хворобливих відчуттів, негативних емоцій, легких функціональних розладів. Ці відчуття й розлади виникають не у всіх осіб, а тільки в особливо чутливих до досліджуваних речовин. Кожний лікарський засіб викликає в людини ряд відчуттів, з яких тільки деякі є для нього характерними. Наприклад, прийом настоянки зі шпанських мух (*Cantharis*) викликає сильні печучі болі в сечовому міхурі й у сечівнику із частими позивами до сечовипускання. Червоний перець (*Capsicum*) викликає в роті відчуття опіку, у горлі – відчуття стискання. Прийом іпекакуани (*Ipecacuanae*) або навіть вдихання її пилу викликає найсильнішу нудоту. Арсен (*Arsenicum*) викликає страх, аконіт (*Aconitum*) – занепокоєння [15].

Загальній медицині добре відомі суб'єктивні реакції такого роду, які викликані певними речовинами, наприклад, сухість у роті від прийому беладони або атропіну, запаморочення, дзенькіт і шум у вухах від хініну, загальна слабкість і втрата пам'яті від бромур. У медицині відчуття подібного роду класифікуються як побічні, їхня поява пов'язана з початком інтоксикації і вказує на необхідність припинення подальшого прийому ліків. Гомеопатія спеціально займається вивченням мікротоксичної дії за допомогою дослідження лікарських речовин на здорових людях, а не на хворих [15].

Знання цього початкового прояву токсичної дії необхідні лікарів-гомеопатів для його методу лікування. Ці знання дозволяють йому проводити лікування тих, у кого об'єктивні ознаки настільки незначні, що вони не можуть бути виявлені сучасними методами дослідження, навіть за максимальної ретельності їхнього проведення. Якщо ж вони виявляються, то знання суб'єктивної симптоматики дає можливість лікарю диференціювати одні речовини від інших й вибирати з них те, що найбільш відповідає змінній реакції хворого. Завдяки дослідженням у гомеопатії створене вчення про конституційні лікарські типи, тобто людей, однаково реагуючих на прийоми, наприклад, йоду, калію або кальцію. Це вчення має велике значення в гомеопатичній терапії, особливо хворих із хронічними захворюваннями. Крім того, з досліджень установлені індивідуальні особливості (модальності), інакше кажучи, характерні відповідні реакції, у яких проявляються фізіологічні конституційні особливості людей на подразнення зовнішнього й внутрішнього середовища, наприклад на холод, спеку, час дня й ночі, прийому їжі, на рух або спокій і т.ін., які також допомагають проводити індивідуальну терапію [16].

Для дослідження відбирається група осіб, фізично й психічно здорових, здатних досить тонко розбиратися у своєму настрої, відчуттях, змінах у стані свого здоров'я й точно формулювати результати своїх самоспостережень. Попередньо, перед початком дослідження, піддослідні проходять всі клінічні дослідження (сеча, кров, основний обмін, кров'яний тиск, X-променева скопія або X-променева графія й т.ін.). Протягом декількох днів до початку дослідів вони дотримуються певної дієти. З їжі виключаються прянощі: перець, гірчиця, лавровий листок; приправи: петрушка, цибуля, часник, кріп, хрін тощо; напої: кава, чай, вино; забороняється куріння тютюну. Піддослідні не повинні стомлюватися ні фізично, ні розумово [14]. Експеримент полягав у тому, що невідома досліджувана речовина подається, залежно від характеру її дії, у різних дозах:

1. **Лікарські засоби**, що слабо діють на організм у звичайному стані, випробовуються тільки в середніх і високих розведеннях, наприклад: *Lycopodium*, *Graphites*, *Carbo vegetabilis* [17].

2. **Лікарські засоби**, що викликають функціональні розлади, випробовуються, як правило, у тинктурі або в низьких розведеннях – 2х, 3х, наприклад: *Chamomilla*, *Millefolium*, *Hamamelis*. До середніх і високих розведень звертаються лише у випадках, коли потрібне виявлення рідкісних, своєрідних симптомів цих ліків [17].

3. **Лікарські засоби**, що є отрутами, випробовуються тільки в середніх і високих розведеннях, наприклад зміїні отрути, важкі метали, рослини, що містять алкалоїди [17].

Дослідження проводяться близько 2-3-х тижнів, а іноді й значно довше, поки у піддослідних

людей не з'являться незвичайні для їхнього нормального стану відчуття й зміни у функціях деяких органів. Усілякі порушення у своєму стані кожен з них повинен записати й, найголовніше, перевірити відносно впливу на них навколишніх умов, наприклад, якщо людина відчуває біль у шлунку, то вона повинна визначити, як діє на біль тепло або холод, прийом їжі або голод, рух і спокій, а також у які години дня або ночі біль заспокоюється або, навпаки, підсилюється й т.ін. (т.зв. індивідуальні особливості). Дослідження припиняється, коли перестають з'являтися нові симптоми, або коли хворобливі симптоми настільки підсилюються, що хворий змушений його припинити [13].

Особливо цінними є результати у тих випадках, коли дослідження проводиться лікарями на собі. Подібні дослідження не тільки знайомлять лікаря з токсичною дією окремих лікарських засобів, вони виховують у ньому цінні якості проникливого спостерігача.

Після закінчення досліджень, записи самоспостережень їх учасників піддаються ретельному вивченню й систематизації, з них робиться відбір найбільш своєрідних симптомів, а також симптомів, загальних для багатьох піддослідних. Отриманий експериментальний матеріал піддавався перевірці на практиці й потім включається у картину лікарської дії. Під час повторних дослідів, якщо виявляються нові симптоми, то вони також вносяться в картину дії лікарського засобу, яка з кожним новим дослідом, таким чином, збагачується все новими даними.

Реакції піддослідних на подразнення хемічною речовиною, як уже було сказано вище, є тільки частиною лікарського патогенезу. Для більшості патогенезів лікарських хемічних розчинів гомеопатія користується даними токсикології [8].

VIII. Гомеопатичні розчинення (потенції) і спосіб їхнього приготування

1. **Ліки, що подаються в мізерно малій кількості**, проявляють свої лікувальні властивості лише у результаті спеціальної «гомеопатичної» обробки. Із цією метою тверді речовини подрібнюються за допомогою багаторазового розтирання їх із цукром, а рідкі – піддаються послідовному розведенню 40% етиловим спиртом. Подрібнення приводить речовину у високодисперсний стан, а наступні розведення сприяють дисоціації молекул. Високодисперсні й дисоційовані частинки гомеопатичних ліків набувають нових властивостей, вони стають поверхнево-активними, зростає їхня каталітична властивість, посилюється їхня дія на рецептори нервової системи тощо. Користуючись зазначеними способами приготування лікарських засобів, гомеопатію стали широко застосовувати

для речовин, що раніше вважалися індіферентними, такі як графіт, глини, крейда та багато інших [13].

2. Для рідких речовин існують два способи приготування [9]:

1) спосіб С. Ганеманна, що застосовується в Україні і в Німеччині;

2) спосіб С.Н. Корсакова (1788-1856), що застосовується у Франції й США.

3. За прийнятим в Україні способом приготування ліків проводять за двома скалями (табл. 2): [9, 12, 23, 25, 27, 28, 41]

1) сотенною (сантимальною);

2) десятиковою (децимальною).

4. Сотенна скаля.

Для приготування розчинів беруть 1 мл рідини (якщо це спиртова настоянка, приготовлена відповідно до гомеопатичної фармакопеї), вливають у склянку, що містить 99 мл 40%-вого етилового спирту, і десять разів її струшують. У такий спосіб одержують перше сотенне розведення або розподіл. Далі із цієї склянки беруть 1 мл спиртового розчину, вливають у другу склянку, що також містить 99 мл 40%-вого етилового спирту, знову проводять десятикратне струшування, у результаті чого утворюється друге сотенне розведення. Так проводять і подальші розведення до 30 С включ-

но, на що потрібно 30 склянок. Приготування за десятиковою шкалою технічно проводяться так само, тільки розведення робляться у відповідних десятикратних співвідношеннях [9].

5. Для твердих речовин замість спирту беруть цукор, звичайний або молочний, у таких же співвідношеннях 1:99 або 1:9, тільки замість струшування проводять півгодинне розтирання кожної суміші. Перших три розведення, твердих речовин, проводяться перетиранням, всі наступні розведення – на 40%-вому етиловому спирті, як і рідкі речовини (табл. 3) [9, 23].

6. Позначення гомеопатичних доз приведені в табл. 2 та табл. 3.

7. Спосіб Корсакова відрізняється тим, що всі розведення готуються в одній і тій же самій склянці. При цьому вважається, що при виливанні рідини зі склянки в ній залишається 1 мл від попереднього розведення. Вливання 9 мл або 99 мл 40%-вого етилового спирту дає наступні розведення й т.д.

8. Для позначення десятикового розведення в Україні користуються римською цифрою X, ставлячи її перед або після номера розподілу, наприклад 3x або x3 (табл. 2); у закордонних країнах позначення проводиться латинською літерою D, наприклад 3D або D3 [9, 12, 23, 25-27, 41].

Таблиця 2

Позначення гомеопатичних доз за різними скалями [9, 12, 23, 25-27, 41]

Десяткова скаля			Сотенна скаля		
Означення		Розведення	Означення		Розведення
а		б	а	б	
1x	D1	$1/10 = 1 \cdot 10^{-1}$	–	–	–
2x	D2	$1/100 = 1 \cdot 10^{-2}$	1	1 C	100^{-1}
3x	D3	$1/1000 = 1 \cdot 10^{-3}$	–	–	–
4x	D4	$1/10000 = 1 \cdot 10^{-4}$	2	2 C	100^{-2}
5x	D5	$1/100000 = 1 \cdot 10^{-5}$	–	–	–
6x	D6	$1/1000000 = 1 \cdot 10^{-6}$	3	3 C	100^{-3}
7x	D7	$1 \cdot 10^{-7}$	–	–	–
8x	D8	$1 \cdot 10^{-8}$	4	4 C	100^{-4}
9x	D9	$1 \cdot 10^{-9}$	–	–	–
10x	D10	$1 \cdot 10^{-10}$	5	5 C	100^{-5}
11x	D11	$1 \cdot 10^{-11}$	–	–	–
12x	D12	$1 \cdot 10^{-12}$	6	6 C	100^{-6}
...	...	...	–	–	–
24x	D24	$1 \cdot 10^{-24}$	12	12 C	100^{-12}
...	...	...	...	...	...
30x	D30	$1 \cdot 10^{-30}$	15	15 C	100^{-15}
...	...	...	...	...	...
60x	D60	$1 \cdot 10^{-60}$	30	30 C	100^{-30}
...	...	...	...	...	...

Таблиця 3
Класифікація гомеопатичних гранул за середнім діаметром

Номер гранул	Маса однієї гранули, г	Число гранул в 1 г наважки
1	0,002	500 (470-530)
2	0,004	250 (220-280)
3	0,0083	120 (110-130)
4	0,0125	80 (70-90)
5	0,022	45 (40-50)
6	0,04	25 (22-28)
7	0,1	10
8	0,2	5
9	0,33	3
10	0,5	2

9. Розведення за сотенною шкалею в Україні позначаються лише однією арабською цифрою. Відсутність римської цифри X показує, таким чином, що ліки призначені для розведення за сотенною шкалою. За межами України сотенний розподіл позначається латинською літерою C (табл. 2), наприклад 1C або C1. Таким чином, у кожному розведенні концентрація речовини зменшується в геометричній прогресії: за десятковою шкалою – у десять разів, за сотенною – у сто разів. Для переведення десяткового розподілу в сотенний потрібно арабську цифру десяткового розподілу розділити на 2; якщо цифра не ділиться, то це означає, що відповідного сотенного розподілу немає. Для переведення сотенного розподілу в десятковий арабська цифра множить на 2 [12].

IX. Застосування гомеопатичних доз

Користуючись шкалею розведень, лікар-гомеопат, у залежності від перебігу хвороби й реакції хворого на гомеопатичні дози, може змінювати дози ліків і, таким чином, впливати на перебіг хвороби у бажаному напрямку.

Гомеопатичні розчини поділяються, відповідно, до ступеня концентрації лікарської речовини, на низькі (1х-3х), середні (3х-6х) і високі (12х-30х). На практиці користуються не всіма, а тільки деякими із зазначених доз, частіше: 1х, 2х, 3х за десятковою шкалею та і 1 C, 2 C, 3 C, 6 C, 12 C, 15 C, 30 C за сотенною шкалею (табл. 2). Ці дози взяті не випадково. Вони встановлені практикою й експериментальними спостереженнями (досліди Н.П. Кравкова, Л.Вальбума, Персона та ін.), згідно яких дія речовини підпорядковується певному ритму, внаслідок чого фази підйому чергуються з фазами загасання. Фази підйому відповідають активно діючим дозам [11].

Прямі залежності між змінами концентрації речовини й змінами терапевтичної активності

немає. Ефект різних концентрацій визначається насамперед індивідуальною чутливістю організму до подразнень даною речовиною.

На початку захворювання й при гострих хворобах, призначаються низькі дози – 3х і нижче, те саме і при захворюваннях внутрішніх органів. При хронічних і нервових хворобах призначаються середні й високі розведення (3 C, 6 C, 12 C, 15 C, 30 C). Літнім людям, особливо людям похилого віку, внаслідок їхньої реактивної млявості, призначаються низькі розподіли; жінки більш чутливі до високих доз, ніж чоловіки.

Рослинні речовини частіше призначаються в низьких дозах, метали й тваринні речовини – у середніх й високих дозах [16].

X. Правила виписування гомеопатичних рецептів

Екстемпоральні лікарські засоби – це препарати, призначені для індивідуального використання, вони готуються в аптеках за рецептами лікарів-гомеопатів [13, 14].

Гомеопатичні рецепти відрізняються від звичайних. У них відсутнє традиційне звертання „Rp.”, тому назву лікарського засобу пишуть латинською мовою в називному відмінку. В усіх інших відношеннях, це такий самий документ, як і рецепт на негомеопатичні лікарські засоби.

Рецепт має медичне, юридичне, технологічне і господарське значення.

Медичне значення рецепта полягає в тому, що він є документом – єдиною основою для відпуску гомеопатичних лікарських засобів із аптек і застосування їх хворими, відповідно до вказівок лікаря і способу застосування з врахуванням індивідуального підходу до хворого [13, 14].

Юридичне значення рецепта полягає в тому, що він дає право на придбання лікарських препаратів і відрізняється раціональним призначенням рецептурного пропису хворому, датою виписки, наявністю прізвища хворого та прізвища лікаря, та ін. У **виняткових** випадках він може бути речовим доказом. Особи, які виписують рецепти і готують за ними лікарські препарати, несуть юридичну відповідальність за правдивість виписаних рецептів та приготування ліків [13, 14].

Технологічне значення рецепта полягає в тому, що він служить основою для провізора (фармацевта) під час виготовлення лікарських препаратів: які лікарські засоби треба взяти, і в якій лікарській формі їх відпустити [13, 14].

Господарське значення рецепта полягає в тому, що він є документом на витрати лікарських засобів і додаткових матеріалів [13, 14].

Вгорі рецепту ставиться штамп лікувально-профілактичного закладу, потім вказується прізвище хворого, дата виписування рецепта, прізвище та ініціали лікаря, а потім виписуються лікарські

засоби (латинською мовою) і спосіб їх застосування [16].

Крім гомеопатичних засобів для внутрішнього застосування в гомеопатичних рецептах виписуються і зовнішні лікарські засоби – мазі, олії, оподельдоки, примочки, полоскання, свічки тощо.

Умовні позначення, які допускаються в гомеопатичних рецептах [13, 14]:

- рідкі ліки – *dilutio*, скорочено – *dil.*;
- ліки в порошок – *trituratio*, скорочено – *trit.*;
- ліки в гранулах – *granulae*, скорочено – *gran.* (*globuli* – *glob.*);
- мазі – *unguentum*, скорочено – *ung.*;
- рідини для розтирань – *opodeldoc*, скорочено – *opod.*

Структура рецепту на гомеопатичні засоби [13, 14]:

1. Назва лікувально-профілактичного закладу.
2. Прізвище, ініціали хворого, вік.
3. Дата виписування рецепта.
4. Прізвище, ініціали лікаря.
5. Перелік лікарських засобів (латинською мовою в називному відмінку), ступінь розведення, кількість, вид лікарської форми: *Arnica C6 10.0 gran.* або *Arnica C6 / 10.0 gran.*
6. Особливості вживання лікарського засобу.
7. Підпис і печатка лікаря.

За умови виписування в одному рецепті декількох форм лікарських препаратів вони вказуються у порядку номерів, що означає послідовність прийомів, тобто перед їх назвою ставиться арабськими цифрами порядковий номер, потім позначається форма або вид лікарського препарату (ділюції, тритурації, гранули, мазі і т.д.), в кінці рецепта вказується спосіб застосування, після нього йде підпис лікаря.

Приклади рецептів [16]:

1. Рецепт на декілька форм лікарських препаратів:

Штамп

Пану: Сахненку С.П. (34 роки)

Дата: 1.03.2011 р.

Лікар: Єгорова Я.Ю.

1. Brionia alba X3 10.0 gran.

2. Colocynthis X3 10.0 gran.

3. Natrium muriaticum 12 10.0 gran.

По 7 крупинок 3 рази в день за 20-30 хв. до їди по чергово.

Лікар: _____ (підпис)

2. Якщо виписується один лікарський засіб, до складу якого входить декілька препаратів, то в рецепті лікарські препарати пишуться в стовпчик без нумерації.

Рецепт на один лікарський засіб, до складу якого входить декілька препаратів:

Штамп

Пану: Іваненкові Н.О. (23 роки)

Дата: 2.03.2011 р.

Лікар: Науменко В.Г.

Apis 3

Arnica 3

Urtica urens 6

10.0 gran.

По 6-8 крупинок 3 рази в день за 30 хв. до їди.

Лікар: _____ (підпис)

3. При виписуванні спиртового розчину на рецепті повинно бути дві печатки (особиста печатка лікаря і печатка лікувально-профілактичного закладу) і слово *dil.*

Рецепт на спиртовий розчин:

Штамп

Пану: Герасимів П.О. (56 років)

Дата: 3.03.2011 р.

Лікар: Савченко Р.В.

Aconitum napel. 3 15.0 dil.

20 крапель на півсклянки води. Пити ковтками протягом дня.

Лікар: _____ (підпис)

4. У випадках, коли виписані нерозведені есенції і настоянки, вони позначаються в рецепті знаком Θ (фіта). При виписуванні в рецепті мазей або оподельдоків гомеопатичне розведення не вказується, позначається тільки вид лікарської форми.

Рецепт на мазі або оподельдоки:

Штамп

Пану: Дяченко А.У. (41 рік)

Дата: 4.03.2011 р.

Лікар: Власенко Я.І.

Opod. Bryonia 100.0

Зовнішнє, розтирати плечовий суглоб на ніч.

Лікар: _____ (підпис)

В гомеопатичних рецептах часто не вказується кількість прописаного препарату – в таких випадках їх відпускають по 10,0 г.

Кількість лікарських препаратів має бути мінімальною. Призначення більше 3-4 препаратів в одному рецепті вважається невірним. Не рекомендується також призначати зразу декілька засобів у низьких розведеннях, а також ліки з рослин однієї ботанічної групи. Крім того, треба враховувати взаємодію і сумісність ліків за одночасного прийому [16].

Поеднання в одному рецепті двох несумісних препаратів дає негативний ефект. Якщо виписані в рецепті ліки несумісні, то їх пропонують приймати в різні дні. Так само за днями можна розподіляти ліки двох рецептів, наприклад, за необхідності лікувати два захворювання.

Гомеопатичні ліки виписуються за методом приготування (за десятинною або сотенною скалею). Гомеопатичні лікарські засоби виписуються у вигляді порошоків, рідин, гранул. На один прийом (доза) призначають 6-8 гранул гомеопатичного препарату. Для прийому порошоків потрібна спеціальна мірна ложечка.

Приготування гомеопатичних лікарських засобів в Україні проводиться на основі посібника з опису і виготовлення ліків «Гомеопатичні лікарські засоби» Вільмара Швабе, який був дозволений для використання в гомеопатичних аптеках наказами МОЗ СРСР №88 від 03.03.1961 р. і №606 від 1962 р. і Німецької гомеопатичної фармакопеї [11].

Висновки

Приведено основні поняття і принципи гомеопатії як наукового методу лікування отрутами. Показано, що метою гомеопатичного лікування є стимуляція організму до самовилікування шляхом впливу на клітинному енерго-інформаційному рівні надто малих доз речовин, здатних у великих дозах викликати подібні симптоми у здоровому організмі людини.

Список використаних літературних джерел

Основна література

1. **Нетрадиційні методи лікування.** – Москва, 2000.
2. **Гомеопатія.** Полная энциклопедия. – Санкт-Петербург: Изд. Дом «Весь», 2001.
3. **Костинська Н.** Гомеопатія в Україні // Холістична медицина в Львові. – Львів, 2002.
4. **Крамаренко В.П.** Токсикологічна хімія: Підруч.: Пер. з рос. – Київ: Вища школа, 1995. – 423с.: іл. – Бібліогр.: с. 409-410 (28 найм.).
5. **Общая токсикология** / Под ред. Б.А. Курляндского. – Москва: Медицина, 2002. – 614 с.
6. **Трахтенберг І.М.** Книга про отрути та отруєння: Нариси токсикології: пер. з рос. – Тернопіль: ТДМУ, 2008. – 364с.: іл., табл. – Бібліогр.: с. 355-360 (116 найм.). – ISBN 978-966-673-108-4.
7. **Губський Ю.І.** Біоорганічна хімія. – Вінниця: НОВА КНИГА, 2005. – 464 с.: іл. – ISBN 966-7890-71-6.
8. **Фармацевтична хімія.** Навч. посіб. / За заг.ред. П.О. Безуглого. – Вінниця: НОВА КНИГА, 2006. – 552 с. – ISBN 966-382-027-6.
9. **Мороз А.С., Луцевич Д.Д., Яворська Л.П.** Медична хімія/ Вид. 2-ге, стереотипне. – Вінниця: НОВА КНИГА, 2008. – 776 с. – ISBN 978-966-382-086-6.
10. **Вавилова Н.М.** Гомеопатическая фармакодинамика. – М.: ЦГПМООЗ, 1962. – 376 с.
11. **Варшавский В.И.** Практическая гомеопатия (Лечение внутренних болезней). – М.: Медицина, 1989. – 176 с.
12. **Енциклопедія здоров'я.** – Москва, 2001.
13. **Попова Т.Д.** MATERIA MEDICA. Гомеопатические лекарства: Справочник. – Центр гомеопатии МЗ УССР, НВЦ "ЛІАМО", 1991. – 192 с.
14. **Штигеле А.** Гомеопатическое лекарствоведение: Пер. с нем. – М.: Терра, 1994. – 430 с.
15. **Ordinatio antihomotoxica et materia medica/** Під заг. ред. фірми: «Биологише Хайльмитель Хеель Гмбх.». – Перше видавництво, 1998.
16. **Левит М.М.** Гомеопатія // БСЭ. – Москва: Сов. энциклопедия, 1972. – Т.7. – С.50-51.
17. **Коган Д.А.** Гомеопатия и современная медицина. – Москва: Медицина, 1964.
18. **Нечай С.** Російсько-український медичний словник з іншомовними назвами. – 15000 слів. – Київ: Укр. лікар. тов-во в Києві, Благодійний фонд «Третє тисячоліття», 2000 (7508 літо). – 432 с. – ISBN 966-7756-02-5.
19. **Коротких Р.В.** Ганеман // БСЭ. – Москва: Сов. энциклопедия, 1971. – Т.6. – С.109.
20. **Бразоль Л.Е.** Ганеман С. Очерк его жизни и деятельности. – Санкт-Петербург, 1896.
21. **Гомеопатія** // БСЭ. – Москва: Сов. энциклопедия, 1977. – Т.6. – С.307-309.
22. **Симеонова Н.К.** Философский камень гомеопатии. – Киев: «София», Ltd, 1997. – 256 с. – ISBN 5-220-00033-0.
23. **Гуцол Л.П.** Основи гомеопатії: Навч. посіб. – Вінниця: Нова книга, 2011. – 344 с.: іл. – Питання для самоконтр.: після гл.: С. 46, 66, 84, 105-106, 123-124, 143, 159, 172, 180, 196, 210, 224, 240-241, 253-254 (всього 325 питань). – Бібліогр.: після гл.: С.46-47, 66-67, 84-85, 106, 124-125, 143, 160, 173, 181, 197, 211, 225-226, 241, 255 (всього 141 назва) + 323-339 (320 назв). – Додатки: С. 257-322. – Предмет.покажчик: С. 340-341. – Алфав.покажчик: С.342-343. – ISBN 978-966-382-330-6.
24. **Гомеопатичні лікарські засоби,** особливості технології виготовлення, принципи застосування, вимоги при реєстрації. Методичні рекомендації / В.А. Туманов, І.С. Чекман, Н.О. Ветютнева, О.М. Гриценко, О.П. Мощич // ВІСНИК фармакології та фармації. – 2007. – № 7. – С. 54-64.
25. **Кейн С.** Гомеопатическая фармация. Введение и руководство. – М.: Гомеопатическая медицина, 2002. – 256 с.
26. **Келер Г.** Гомеопатия: Пер. с нем. – М.: Медицина, 1989. – 590 с.
27. **Тихонов А.И., Тихонова С.А. и др.** Основы гомеопатической фармации / Под ред. А.И. Тихонова. – Харьков: Изд-во НФАУ; Золотые страницы, 2002. – 574 с.

28. **Швабе В.** Гомеопатические лекарственные средства: Пер. с нем. / Под редакцией В.И. Рыбака. – М., 1967. – 373 с.
29. <http://www.homeopathyeurope.org>.
30. **Песонина С.П., Трегубова Е.С., Долинина Л.Ю. и др.** Словарь для преподавателя гомеопатии: термины, определения, понятия. – СПб: СПбГМА им. И. И. Мечникова, 2007. – 68 с.
31. **Анохин П.К.** Очерки по физиологии функциональных систем. – М.: Медицина, 1975. – 448 с.
32. **Винер Н.** Кибернетика или управление и связь в животном и машине. – М.: Сов. Радио, 1968.
33. **Финберг Е.Ф.** Гомеопатическая практика как опыт холистической медицины // Украинський гомеопатичний щорічник. – Том 5. – Одеса: Астропринт, 2002. – С. 9-14.
34. **Костинская Н.Е.** Духовные принципы детских инфекций // Украинський гомеопатичний щорічник. – Том 11. – 2008. – С. 33-36.
35. **Лисенюк В.П., Симоненко Т.Г.** Основы сучасної гомеопатії: навчальний посібник. – К.: Ходак, 2003. – 200 с.
36. **Мошчич О.П.** Гомеопатія – "медицина адаптації" // Украинський гомеопатичний щорічник. – Т. 7. – Одеса: Астропринт, 2004. – С. 216-218.
37. **Кент Дж.Т.** Лекции по философии гомеопатии: Пер. с англ. – М.: Гомеопатическая медицина, 1998. – 223 с.
38. **Шевелев С.Э.** Возможные механизмы действия гомеопатических препаратов. – СПб.: Центр гомеопатии, 2005. – 28 с.
39. **Линде В.А.** Некоторые концептуальные параллели между гомеопатией и чжень-цзю-терапией // Гомеопатия и фитотерапия. Научно-практический журнал традиционной медицины и гомеопатии. – СПб. – 2006. – № 2 (28). – С. 24-27.
40. **Нейман Б.А.** Программное регулирование организма. Гомеопатия вчера, сегодня, завтра. – М.: Эдиториал УРСС, 2004. – 128 с.
41. **Песонина С.П., Микиртичан Г.Л., Лихтшангоф А.З. и др.** История гомеопатии в России. – СПб, 2004. – 461 с.

Додаткова література

1. **Гомеопатический метод лечения** и практическое здравоохранение (сборник нормативных документов и информационных материалов МЗ Российской Федерации). – М., 1996. – 325 с.
2. **Державна Фармакопея України.** Перше видання. Доповнення 1. – Введено в дію з 1 квітня 2004 року наказом Міністерства охорони здоров'я України від 31 грудня 2003 року № 637. – Харків, 2004.
3. **Державна Фармакопея України.** Перше видання. Доповнення 3. – Введено в дію з 1 листопада 2009 року наказом Державної інспекції з контролю якості лікарських засобів від 16 жовтня 2009 року № 455. – Харків, 2009.
4. **Директива 2001/83/ЕС** Європейського Парламенту і Ради Європи від 6 листопада 2001 року про принципи Співтовариства (ЄС) відносно лікарських засобів, показаних до застосування людьми // Official Journal of the European Communities L 311 of 28/11/2001. – Р. 67-119.
5. **Методические указания** о порядке доклинического и клинического изучения препаратов природного происхождения и гомеопатических лекарственных средств. – М., 1994. – 25 с.
6. **Наказ Міністерства охорони здоров'я УРСР** від 3 серпня 1989 р. № 165. О развитии гомеопатического метода в медицинской практике и улучшении организации обеспечения населения гомеопатическими лекарственными средствами.
7. **Наказ Міністерства охорони здоров'я України** № 66 від 13 лютого 2006 року. Про затвердження Порядку проведення клінічних випробувань лікарських засобів та експертизи матеріалів клінічних випробувань і Типового положення про комісію з питань етики.
8. **Номенклатура гомеопатических** лекарственных средств. Утверждена приказом МЗ Украины № 165 от 3 августа 1989 г. – Киев: Изд-во DAMIANA Центра гомеопатии МЗ Украины. – 20 с.
9. **Акимов А.Е., Бинги В.Н.** Компьютеры, мозг и Вселенная как физическая проблема // Сознание и физический мир. Вып.1. – М.: Агентство "Яхтсмен", 1995. – С. 127-136.
10. **Акимов А.Е., Бинги В.Н.** О физике и психофизике // Сознание и физический мир. Вып.1. – М.: Агентство "Яхтсмен", 1995. – С. 105-125.
11. **Александр Ф.** Психосоматическая медицина. Принципы и практическое применение / Пер. с англ. С. Могилевского. – М.: Изд-во ЭКСМО-Пресс, 2002. – 352 с.
12. **Аллен Х.К.** Основные показания к назначению и характеристики ведущих гомеопатических препаратов и нозодов со сравнением их патогенезов / Х.К. Аллен; пер. с англ. – Смоленск: Гомеопатическая медицина, 2006. – 392 с.
13. **Амосова Е.Н.** Клиническая кардиология. – Т. 1. – К.: Здоров'я, 1997. – 704 с.
14. **Антигомотоксическая терапия** распространенных заболеваний у детей. Справочное пособие для врачей / Под ред. С.П. Кривопустова, Б.К. Шамугия. – В 2-х частях. – К.: Книга-Плюс, 2003.

15. **Антонченко В.Я., Давыдов А.С, Ильин В.В.** Основы физики воды. – К.: Наукова думка, 1991. – 611 с.
16. **Антонченко В.Я., Ильин В.В., Попова Т.Д.** Физика водных растворов и гомеопатия // Украинский гомеопатический журнал. – 1992. – № 1. – С. 13-19.
17. **Антюхов Р.В.** Гомеопатия как факультетская и клиническая дисциплина // Материалы Международной научно-практической конференции "Современные вопросы гомеопатии. Миазматическая доктрина Ганемана и ее практическое применение". – Харьков, 2003. – С. 38-52.
18. **Антюхов Р.Л., Мошнич О.П., Гарник Т.П.** Гомеопатія в системі сімейної медицини: міжнародний досвід та перспективи// Вісник фармакології та фармації. – №12. – 2005. – С.34-37.
19. **Архангельская Н.В.** Ганеман и его гомеопатия. – СПб: Центр гомеопатии, 2007. – 432 с.
20. **Бабак О.Я.** Антигомоторическая терапия в клинике внутренних болезней. – К.: Книга-Плюс, 2006. – 255 с.
21. **Бадья П.Н.** Комплексные гомеопатические препараты. – Издатель ООО "ДСГ Лтд", соиздатель ЗАО "Национальный Гомеопатический Союз". – К., 2002. – 40 с.
22. **Берике В.** Materia Medica гомеопатических препаратов: Пер. с англ. – Смоленск: Гомеопатическая медицина, 2002. – 677 с.
23. **Бидвелл Г.И.** Техника реперторизации и практический анализ сорока гомеопатических средств: Пер. с англ. – Смоленск: Гомеопатическая медицина, 2001. – 110 с.
24. **Богер С.** Оригинальная Materia Medica К. фон Беннингхаузена: Пер. с англ. – Смоленск: Гомеопатическая медицина, 1998. – 430 с.
25. **Большая медицинская энциклопедия:** [в 30-ти т. АМН СССР]. / Гл. ред. Б.В. Петровский – 3-е изд. – М.: Советская энциклопедия. – Т. 26. Углекислые воды – Хлор. 1985. – 560 с.
26. **Бургари Р.** Гомеопатическое лечение новорожденных и грудных детей: Пер. с франц. – М.: Симилия, 2002. – 392 с.
27. **Ваннье Л.** Конституции. Типология и ее лечебные применения: Пер. с фр. – М.: Техарт, 1997. – 159 с.
28. **Ваннье Л.** Курс клинической гомеопатии: Пер. с фр. – Смоленск: Гомеопатическая медицина, 1998. – 446 с.
29. **Вермюлен Ф.** Синоптическая Materia Medica. – М.: Гомеопатическая Медицина, 2000. – 544 с.
30. **Вестник гомеопатической медицины** / Под ред. И.М. Луценко. – 1904: 1-12 / Репринт, 2008. – Одесса, 2008. – 390 с.
31. **Виджека П.** Прогнозирующая гомеопатия. Часть 1. Теория подавления: Пер. с англ. – М.: Симилия, 2002. – 128 с.
32. **Винер Н.** Кибернетика и общество. – М.: ИЛ, 1958.
33. **Витулкас Д.** Беседы о классической гомеопатии: Пер. с англ. – М.: Гомеопатическая медицина, 2000-2001. – В 3-х томах.
34. **Витулкас Дж.** Наука гомеопатия. – М.: ООО "Классическая медицина", 2007. – 352 с.
35. **Габович З.Г.** Диагностика по чакрам // Український гомеопатичний щорічник. – Т. II. – Одеса: Рекламсервіс, 1999. – С. 140-147.
36. **Габович З.Г.** Мыслеформы, миазмы, нозоды – тонкоэнергетический подход к диагностике и гомеотерапии // Гомеопатия и фитотерапия. – СПб, 2002. – № 1, 2.
37. **Гамильтон Д.** Гомеопатическое лечение кошек и собак. – М.: Гомеопатическая медицина, 2005. – 680 с.
38. **Ганеман С.** Лечение хронических болезней и гомеопатическая доктрина: Пер. с нем. – М.: ОЛЛО, 1993. – 230 с.
39. **Ганеман С.** Органон врачебного искусства: Пер. с англ. А.В. Высочанского, О.А. Высочанской / Под ред. А.В. Высочанского. – М.: Симилия, 1998. – 384 с.
40. **Ганеман С.** Чистая материя медика: Пер. с нем. – М.: ОЛЛО, 1994. – Т. 1. – 263 с; 1996. – Т. 2. – 392 с.
41. **Гарашенко Т.И., Гарашенко М.В., Мезенцева М.В.** Клинико-иммунологическое обоснование гомеопатических препаратов в профилактике и лечении гриппа // Русский медицинский журнал. – Том 13. – № 21. – 2005. – С. 1432-1437.
42. **Гарник Т.П.** Стан розвитку та впровадження гомеопатії в різних країнах світу (за результатами аналізу матеріалів ВООЗ) // Материалы Международной научно-практической конференции "Современные вопросы гомеопатии. Миазматическая доктрина Ганемана и ее практическое применение". – Харьков, 2003. – С. 18-22.
43. **Гарник Т.П., Козыменко Т.Н., Киркилевская Л.Н.** Современное развитие гомеопатии как метода комплементарной и альтернативной медицины // Фітотерапія. Науково-практичний часопис. – Київ, 2008. – №2. – С. 3-7.
44. **Геринг К.** Ведущие симптомы нашей Materia Medica: Пер. с англ. – СПб.: Гомеопатия и

- фитотерапия, 1998. – в 10 т.
45. Гесс В. Гомеопатическое мышление для врачей и пациентов: Пер. с нем. – Смоленск: Гомеопатическая медицина, 1996. – 199 с.
 46. Глаз В.Г. Л.Н. Толстой. "Война и мир": образ Наташи Ростовской. Комментарии гомеопата. – СПб.: Центр гомеопатии, 2000. – 144 с.
 47. Гомеопатические лекарства: что они собой представляют и как регулируется их применение в США и других странах Европейского Содружества // Биологическая терапия. – 1997, февраль. – С. 4-9.
 48. Гомеопатія у Харкові / Авт.-упор. Г.І. Пенькова, Є.І. Легач, О.В. Лотін. – Харків: Факт, 2004. – 168 с.
 49. Гранжорж Д. Дух гомеопатического лекарства: Перевод с франц. Л.Я. Гинзбург. – Санкт-Петербург, 1993. – 112 с.
 50. Гуцол Л.П. Штрих к портрету гомеопатического препарата *Arnica Montana* // Гомеопатия и фитотерапия. – СПб, 2003. – № 2 (22). – С. 31-33.
 51. Гуцол Л.П., Гуцол Н.С. Возможности гомеопатического лечения врожденной ломкости костей // Гомеопатия в педиатрии. – М.: Центр гомеопатии "Гомеопатический центр здоровья и реабилитации", 2004. – С. 28-30.
 52. Гуцол Л.П., Гуцол Н.С. Возможности и преимущества гомеопатического лечения сердечно-сосудистой патологии // Сучасні питання гомеопатії. Міазматична теорія С. Ганемана та її практичне використання. Матеріали міжнародної науково-практичної конференції, Національний фармацевтичний університет, 3-6 жовтня 2003р. – Харків, 2003. – С. 178-182.
 53. Гуцол Л.П., Гуцол Н.С. Гомеопатическое лечение заболеваний щитовидной железы: отдаленные результаты // Сучасні питання гомеопатії. Міазматична теорія С. Ганемана та її практичне використання. Матеріали міжнародної науково-практичної конференції, Національний фармацевтичний університет, 3-6 жовтня 2003 р. – Харків, 2003. – С. 182-184.
 54. Гуцол Л.П., Гуцол Н.С. Еще раз о старой доброй Пульсатилле // Український гомеопатичний щорічник. – Т. 5. – Одеса: Астропринт, 2002. – 67-69 с.
 55. Гуцол Л.П., Гуцол Н.С. Лечение последствий депривации у детей: возможности классической гомеопатии // Перинатальная психология и психология родительства. – Москва, 2004. – № 1. – С. 112-121.
 56. Гуцол Л.П., Гуцол Н.С. Психоанализ пренатального периода в практике врача-гомеопата // Перинатальная психология и психология родительства. – Москва, 2004. – № 1. – С. 112-121.
 57. Гуцол Л.П., Гуцол Н.С., Гуцол Э.Н. Рецидивирующая герпесвирусная инфекция. Где же ключ к решению проблемы? // Український гомеопатичний щорічник. – Т. 8. – Одеса: Астропринт, 2005. – С. 95-99.
 58. Гуцол Л.П., Гуцол Н.С., Цымбал И.П. Атопический дерматит: современное состояние проблемы и гомеопатическая иллюстрация // Український гомеопатичний щорічник. – Т.8. – Одеса: Астропринт, 2005. – С. 39-41.
 59. Гуцол Л.П., Гуцол Н.С., Цымбал И.П., Гуцол Э.Н. Запор: современное состояние проблемы. Изящность гомеопатического подхода к ее решению // Український гомеопатичний щорічник. – Т. 7. – Одеса: Астропринт, 2004. – С. 81-89.
 60. Гуцол Л.П., Гуцол Н.С., Цымбал И.П. Классическая гомеопатия как психосоматическая медицина // Український гомеопатичний щорічник. – Т. 10. – Одеса: Астропринт, 2007. – С. 139-142.
 61. Гуцол Л.П., Гуцол Н.С., Цымбал И.П. Пути лечения аритмий сердца: взгляд врача-гомеопата // Український гомеопатичний щорічник. – Т. 7. – Одеса: Астропринт, 2004. – С. 52-57.
 62. Дивей В.А. Гомеопатический катехизис: Пер. с англ. – М.: Гомеопатическая медицина, 2001. – 304 с.
 63. Долинина И.В. Великие и гомеопатия. – Н. Новгород: РИА Доктор "ФОМ", 2001. – 144 с.
 64. Долинина Л.Ю. Основные принципы лечения аллергических заболеваний гомеопатическими препаратами // Гомеопатия и фитотерапия. Научно-практический журнал традиционной медицины и гомеопатии. – СПб. – 2007. – №2 (30). – С. 38-41.
 65. Долинина Л.Ю. Оценка эффективности комплексных гомеопатических препаратов в лечении больных аллергической бронхиальной астмой // Автореферат дис... канд. медицинских наук. – 14.00.43. Пульмонология. – СПб, 2005. – 21 с.
 66. Дорожина Л.А. Владимир Даль: восхождение к гомеопатии. – Луганск, 2001. – 79 с.
 67. Дроздов В.В. Эффективность гомеопатической коррекции взаимозависимости развития сахарного диабета у животного и его владельцев // Гомеопатия и фитотерапия. Научно-практический журнал традиционной медицины и гомеопатии. – СПб. – 2005. – № 2 (26). – С. 63-65.
 68. Дюков Е.Я. Что такое гомеопатия? – Харьков, 1895. / Репринт, 2000. – Одеса, Рекламсервис, 2000. – 48 с.
 69. Журавлев В.И. Гомеопатия – модель традиционной китайской медицины // Труды 57-го Конгресса

- Международной медицинской гомеопатической лиги. – Россия, Москва. – 4-8 июня, 2002. – Т. 2. – М.: МАКС Пресс, 2002. – С. 409-415.
70. **Зеликман Т.Я., Ялкупт С.И.** Гомеопатия в системе фармакотерапии. – К.: Здоров'я, 1994. – 78 с.
 71. **Иванив А.П.** Materia Medica динамизированных средств из царства животных в гомеопатии. – Одесса: Рекламсервис, 1999. – 178 с.
 72. **Иванив А.П.** Materia Medica, история и практика использования биотерапевтических средств (нозодов, саркодов и органопрепаратов) в гомеопатической и интегративной медицине. – Одесса: Астропринт, 2002. – 440 с.
 73. **Иванив А.П.** Механизмы действия динамизированных средств // Український гомеопатичний щорічник. – Т. 4. – Одеса: Астропринт, 2001. – С. 47-55.
 74. **Иванив А.П.** О состоянии и перспективах развития гомеопатической медицины и гомеопатической фармации на Украине // Український гомеопатичний щорічник. – 2004. – Т. 7. – Одеса: Астропринт. – С. 4-8.
 75. **Иванив А.П.** Препараты из насекомых (Insecta): Materia Medica, дифференциальная диагностика и практическое использование в клинической практике. – Одесса: Рекламсервис, 2009. – 106 с.
 76. **Иванов Д.А.** Исследование гомеопатических средств методом газоразрядной визуализации // Гомеопатия и фитотерапия. Научно-практический журнал традиционной медицины и гомеопатии. – СПб. – 2004. – № 2 (24). – С. 14-16.
 77. **Кент Дж.Т.** Лекции по гомеопатической Materia Medica: Пер. с англ. – М.: Гомеопатическая медицина, 1999. – 1317 с.
 78. **Кент Дж.Т.** Реперторий гомеопатических препаратов. – М.: Гомеопатическая медицина, 2007. – 1280 с.
 79. **Княк Ю.Г., Єрченко Р.Я.** Вплив апітерапії на лікування персистуючої форми миготливої аритмії // Фітотерапія. Часопис. – Київ. – 2009. – № 4. – С. 91.
 80. **Кларк Д.Г.** Клинический реперториум к словарю практической Materia Medica: Пер. с англ. – М.: Гомеопатическая медицина, 2001. – 192 с.
 81. **Кларк Д.Г.** Словарь практической Materia Medica: Пер. с англ. – М.: Гомеопатическая медицина, 2000. – в 6 т.
 82. **Клінічна фармакологія, фізіологія, біохімія** / За ред. В.З. Нетяженка. – 1998. – № 1. – 230 с.
 83. **Князевич В.М.** Народна і нетрадиційна медицина України: сьогодення і майбутнє // Тези Першого Національного конгресу "Народна медицина в Україні". 18 вересня 2009 р. – К., 2009. – С. 3-4.
 84. **Ковальов В.М., Павлій О.І., Ісакова Т.І.** Фармакогнозія з основами біохімії рослин / За ред. професора В.М. Ковальова. – Харків: «Прапор», Видавництво НФАУ. – 2000. – 704 с.
 85. **Ковальчук Г.В.** Зоологія з основами екології / Г.В. Ковальчук. – Суми: Університетська книга. – 2003. – 592 с; іл. 272.
 86. **Корпачев В.В.** Фундаментальные основы гомеопатической фармакотерапии. – К.: Четверта хвиля, 2005. – 296 с.
 87. **Костинская Н.Е.** Гомеопатические симптомы как маркеры духовных страданий // Український гомеопатичний щорічник. – Том 10. – 2007. – С. 50-54.
 88. **Краснюк И.И.** Фармацевтическая гомеопатия: Учеб. пособие для студ. высш. учеб. заведений / И.И. Краснюк, Г.В. Михайлова / Под ред. Н.А. Замаренова. – М.: Издательский центр "Академия", 2005. – 272 с.
 89. **Крылов А.А., Песонина С.П., Крылова Г.С.** Гомеопатия для врачей общей практики. – СПб.: Питер Паблишинг, 1997. – 466 с.
 90. **Крылов А.А., Песонина С.П., Крылова Г.С.** Введение в гомеопатию. – СПб: Центр гомеопатии, 2009. – 152 с.
 91. **Кулаков С.А.** Основы психосоматики. – СПб.: Речь, 2003. – 288 с.
 92. **Кулемзіна Т.В., Таран С.С.** Особливості викладання гомеопатичної теорії міазмів студентам медичного університету // Сучасні питання гомеопатії. Міазматична теорія С.Ганемана та її практичне використання. Матеріали міжнародної науково-практичної конференції 3-6 жовтня 2003 р. – Харків, 2003. – С. 71-72.
 93. **Лейкина М.А.** Эмбриологические и гистологические основы понимания патологического процесса // Материалы Международной научно-практической конференции "Современные вопросы гомеопатии". – Харьков, 2003. – С. 115-122.
 94. **Лилиенталь С.** Лечение болезней кожи. – Кривой Рог: Римедиа-гомео, 2005. – 254 с.
 95. **Линде В.А.** О потенциях и разведениях // Гомеопатия и фитотерапия. Научно-практический журнал традиционной медицины и гомеопатии. – СПб. – 2007. – №2 (30). – С. 16-18.
 96. **Линде В.А.** Теория миазмов Самуила Ганемана. – СПб: Гомеопатия и фитотерапия, 1998. – 72 с.
 97. **Лисенюк В.П., Наумова М.І., Засуха В.О. та ін.** Немедикаментозні методи лікування та реабілітації: Навчальний посібник. – К.: Каскад-Медікал, 2004. – 71 с.

98. **Лицензирование** в Европейском Союзе: фармацевтический сектор. – К., 1998. – 381 с.
99. **Марченко В.І.** Зоологія безхребетних і водяних ссавців: навч. посібник / В.І. Марченко, В.В. Просяна. – К.: Вища школа. – 1994. – 162 с; іл.
100. **Масару Эмото.** Тайные коды кристаллов льда: Пер. с англ. – М.: ООО Издательский дом "София", 2006. – 96 с.
101. **Масару Эмото, Флиге Юрген.** Исцеляющая вода: Информация – вибрация – материя: Пер. с нем. – М.: ООО Издательский дом "София", 2007. – 144 с.
102. **Мачерет Е.Л., Коркушко А.О.** Основы электро- и акупунктуры. – К.: Здоров'я, 1993. – 389 с.
103. **Машковский М.Д.** Лекарственные средства: В 2-х томах. Т.1. – М.: Медицина, 1988. – 624 с.
104. **Митин Ю.В., Криничко Л.Р., Островская О.А.** Современная фармакотерапия простудных заболеваний и их самых частых осложнений // Здоров'я України. – 2006. – № 8 (141). – С. 2-5.
105. **Моррисон Р.** Новейшая Materia Medica (настолярная книга практикующего гомеопата): Пер. с англ. – М.: Гомеопатическая медицина, 1999. – 327 с.
106. **Мошич А.П., Туманов В.А.** Гомеопатия и государственная система здравоохранения (обзор некоторых международных основополагающих аспектов взаимоотношений) // Український гомеопатичний щорічник. – Т. 10. – 2007. – С. 56-62.
107. **Мошич О.П.** Гомеопатія на Україні (результати соціологічних досліджень-вибіркового опитування випускників курсу гомеопатії КМАПО 1991-2000 рр.) // Український гомеопатичний щорічник. – Т. 4. – Одеса: Астропринт, 2001. – С. 57-61.
108. **Мошич О.П.** Місце гомеопатії в медичній практиці, історичні, методологічні аспекти і перспективи // Український гомеопатичний щорічник. – Т/ 8. – 2005. – С. 33-39.
109. **Мошич О.П., Борзенко І.О.** Гомеопатія як невід'ємна складова сучасної медицини, новітні клінічні дослідження в гомеопатії // Український гомеопатичний щорічник. – Т. 2. – Одеса: Рекламсервіс, 1999. – С. 129-131.
110. **Мошич П.С., Бадья Л.М., Борисенко М.І. та ін.** Медицина дитинства: В 4-х т. Т. 4., кн. 3: Навч. посіб./ За ред. П. С. Мошича. – К.: Вища шк., 2001. – 476 с. – С. 190-226.
111. **Мошич П.С., Марушко Ю.Д., Бабко С.О. та ін.** Кардіологія дитячого та підліткового віку: Наук.-практ. посіб. / За ред. П. С. Мошича, Ю. В. Марушка. – К.: Вища шк., 2006. – С. 395-403.
112. **Мустафаев С.** Международное возрождение гомеопатии // Вестник биофизической медицины. – 1992. – № 1. – С. 4-10.
113. **Нечитайло В.А.** Ботаніка. Вищі рослини / В.А. Нечитайло, Л.Ф. Кучерява. – Київ: Фітосоціоцентр, 2001. – 432 с.
114. **Нечитайло В.А.** Систематика вищих рослин: лабор. практикум / В.А. Нечитайло, Л.Ф. Кучерява, В.П. Погребенник. – Київ : Фітосоціоцентр, 2001. – 456 с.
115. **Нэш Е.Б.** Ведущие симптомы в гомеопатии: Пер. с англ. – Харьков: Прогресс, 1993. – 224 с.
116. **Нэш Е.Б.** Руководство по терапевтической гомеопатии: Пер. с англ. – М.: Атлас, 1994. – 205 с.
117. **Общая терапия.** Краткий справочник для врачей. – К.: Книга-Плюс, 2006. – 159 с.
118. **Определитель высших растений** Украины. Доброчаева Д.Н., Котов М.И., Прокудин Ю.Н. и др. Изд. 2-е, стер. – Киев: Фитосоциоцентр, 1999. – 548 с.
119. **Палий И.Г., Белокодная Н.С., Шифрис И.М., Олевинская В.Н.** Влияние гомеопатического препарата Кардио-гран на качество жизни больных пожилого и старческого возраста с артериальной гипертензией // Провизор. – 2003. – № 6. – С. 19-20.
120. **Палий І.Г., Резніченко І.Г.** Холє-гран у лікуванні захворювань гепато-біліарної системи у осіб похилого та старечого віку // Вісник ВНМУ. – №8/1. – 2004. – С. 288-289.
121. **Палий И.Г., Шифрис И.М.** Применение комплексного гомеопатического препарата "Уро-гран" в нефрологической практике // Провизор. – 2002. – № 4. – С. 40-41.
122. **Палий І.Г., Шифріс І.М., Бескоровайний О.Е.** Застосування препаратів національної гомеопатичної спілки для лікування підлітків в амбулаторних умовах // Вісник ВДМУ – Т. 2. – 2002. – № 6. – С. 488-489.
123. **Палий И.Г., Шифрис И.М., Олевинская В.Н.** Возможности профилактики мочекаменной болезни с помощью гомеопатического препарата "Уро-гран" // Провизор. – 2003. – № 9. – С. 22.
124. **Пейрубер Д.** Объемы гомеопатической медицины. – Кривой Рог: Римедиа-гомео, 2003. – 181 с.
125. **Песонина С.П.** Гомеотерапия заболеваний сердечно-сосудистой системы: общие патологические синдромы в кардиологии и их коррекция. – СПб: Центр гомеопатии, 2009. – 256 с.
126. **Песонина С.П.** Организация гомеопатической помощи в России в различные исторические периоды (организация гомеопатической помощи в России в историческом аспекте) // Український гомеопатичний щорічник. – Т. 7. – Одеса: Астропринт, 2004. – С. 48-51.
127. **Песонина С.П., Микиртичан Г.Л., Лихтшангоф А.З.** Современные медико-социальные и этические проблемы организации гомеопатической службы. – СПб: Гомеопатия и фитотерапия, 1999. – 96 с.

128. **Песонина С.П., Трегубова Е.С.** Концептуальные проблемы методологии подготовки специалистов по традиционной медицине и гомеопатии. – СПб: СПбГМА, 2007. – 144 с.
129. **Пирогов Н.И.** Отчет о путешествии по Кавказу. – М.: Государственное изд-во медицинской литературы, 1952. – С. 55-56.
130. **Пирогов Н.И.** Севастопольские письма и воспоминания. – М., 1950. – С. 509, 518.
131. **Пирогов Н.И.** Собрание сочинений в 8 томах. – Т. III. – М., 1959. – С. 74.
132. **Пирогов Н.И.** Собрание сочинений в 8 томах. – Т. IV. – М., 1960. – С. 373.
133. **Поліщук В.П.** Бджільництво: підр. / В.П. Поліщук. – К.: Вища школа, 2001. – 287 с; іл.
134. **Попов Д.В., Попова Т.Д., Попов А.В.** Киевская гомеопатическая школа: Сборник статей и докладов. – К., 1994. – 160 с.
135. **Попова Т.Д.** История гомеопатии в Российском государстве // Вестник гомеопатической медицины. – 1995. – № 1. – С. 7-19.
136. **Попова Т.Д.** Лекции о гомеопатии. – К., 1993. – 45 с.
137. **Попова Т.Д., Зеликман Т.Я.** Гомеопатическая терапия. – К.: Здоров'я, 1990. – 240 с.
138. **Поповский П.** Гомеопатия и малая патология у новорожденных и грудных детей. – СПб: Центр гомеопатии, 2001. – 108 с.
139. **Прейскурант-каталог**, история, современность и номенклатура динамизированных препаратов и средств парафармации / Под редакцией А. П. Иванова. – Одесса: Рекламсервис, 2009. – 58 с.
140. **Реккеверт Г.Г.** Гомеопатическая антигомотоксикология: Пер. с нем. – Смоленск: Гомеопатическая медицина, 1997. – 591 с.
141. **Рогожкин В.Ю.** Эниология. – М.: Пантори, 2000. – 528 с.
142. **Рясик И.О.** Гомеопатия и феномен биопсихосоциального бытия человека // Гомеопатия и фитотерапия. – СПб. – 2004. – № 2. – С. 5-13.
143. **Савина И.А.** Представления о взаимосвязях гуморальной теории Гиппократов, гомеопатии и психоанализа // Гомеопатия и фитотерапия. Научно-практический журнал традиционной медицины и гомеопатии. – СПб. – 2006. – № 2 (28). – С. 27-32.
144. **Самосюк И.З., Войтаник С.А., Попова Т.Д., Гавата Б.В.** Мануальная, гомеопатическая и рефлексотерапия остеохондроза позвоночника. – К.: Здоров'я, 1992. – 272 с.
145. **Сербін А.Г., Сіра Л.М., Слободянюк Т.О.** Фармацевтична ботаніка: Підручник / Під редакцією Л.М. Сірої. – Вінниця: НОВА КНИГА, 2007. – 488 с.
146. **Серкова В.К., Станіславчук М.А., Монастирський Ю.І.** Факультетська терапія. – Вінниця: Нова Книга, 2005. – 624 с.
147. **Симеонова Н.К.** Доказательная медицина. Место гомеопатии // Український гомеопатичний щорічник. – Том 8. – Одеса: Астропринт, 2005. – С. 9-10.
148. **Синтетический Гомеопатический Реперторий.** Русская версия. Избранные главы / Под ред. Е.Ю. Филина: Пер. с англ. – Новосибирск: Книжница, 1998. – 496 с.
149. **Сучасні напрямки розвитку гомеопатії в Україні.** – Матеріали науково-практичної інтернет-конференції / За ред. О.І. Тихонова, С.О. Тихонові. – Національний фармацевтичний університет. 26-27 листопада 2009 року. – Харків, 2009. – 154 с.
150. **Тайлер М.** Терапевтический указатель гомеопатических препаратов: Пер. с англ. – М.: Медицина, 2001. – 432 с.
151. **Тимошенко И.В.** Materia Medica ситуаций. – М.: Гомеопатическая медицина. – 2000. – 269 с.
152. **Тихонов О.І., Вишневська Л.І.** Гомеопатія та алопатія в системі лікарської терапії // Матеріали Международной научно-практической конференции "Современные вопросы гомеопатии". – Харьков, 2003. – 30-32.
153. **Тихоплав В.Ю., Тихоплав Т.С.** Физика веры. – СПб.: Весь, 2001. – 256 с.
154. **Точная гомеопатия.** Дух лекарства / Под ред. Д. Гранжоржа: Пер. с фр. – СПб.: Гомеопатия и фитотерапия, 1998. – 235 с.
155. **Труды 57-го конгресса международной медицинской гомеопатической лиги (Москва, 4-6 июня 2002 г.)** / Под ред. Н. А. Замаренова: в 2-х томах. – М.: МАКС Пресс, 2002.
156. **Узелкова С.Ю.** Опыт использования гомеопатических препаратов в ветеринарной травматологии // Гомеопатия и фитотерапия. Научно-практический журнал традиционной медицины и гомеопатии. – СПб. – 2005. – № 2 (26). – С.65-67.
157. **Фаррингтон Э.** Гомеопатическая клиническая фармакология: Пер. с англ. – К.: Колос-ИТЭМ, 1992. – 597 с.
158. **Фаторов А.С.** Принцип малых доз в гомеопатии (философско-методологический аспект) // Гомеопатия и фитотерапия. Научно-практический журнал традиционной медицины и гомеопатии. – СПб. – 2009. – № 1 (33). – С 10-11.
159. **Финберг Е.Ф.** Гомеопатическое лечение кардиоваскулярных и нейроциркуляторных расстройств. Методика выбора гомеопатических лекарств при синдромной терапии // Український

- гомеопатичний щорічник. – Том 4. – Одеса: Астропринт, 2001. – С. 18-29.
160. **Фролов И.Е.** Современные взгляды на механизмы действия и доказательность действенности гомеопатических лекарственных средств // Гомеопатия и фитотерапия. Научно-практический журнал традиционной медицины и гомеопатии. – СПб. – 2004. – № 1 (23). – С. 18-22.
 161. **Чекман И.С.** Гомеопатия и современная фармакология // Український гомеопатичний щорічник. – Т. 1. – Одеса, 1998. – С. 68-71.
 162. **Чекман И.С.** Клинико-экспериментальные основы фармакологии и гомеопатии // Український гомеопатичний щорічник. – Т. 2. – Одеса: Рекламсервіс, 1999. – С. 9-11.
 163. **Чернавский Д.С.** Синергетика и информация (динамическая теория информации) / Послесловие Г. Г. Малинецкого. Изд. 2-е, испр. и доп. – М.: Эдиториал УРСС, 2004. – 288 с.
 164. **Чернобровий В.М., Заїка С.В.** Психолого-філософські аспекти взаємозв'язку гомеопата та алопатії на прикладі лікування захворювань органів травлення // Український гомеопатичний щорічник. – Одеса: Астропринт, 2001. – С. 170-172.
 165. **Черных В.П.** Гомеопатия XXI века. Проблемы, достижения и новые горизонты // Материалы Международной научно-практической конференции "Современные вопросы гомеопатии". – Харьков, 2003. – С. 13-17.
 166. **Шаретт Ж.** Практическое гомеопатическое лекарствоведение: Пер. с фр. – Смоленск: Гомеопатическая медицина, 1997. – 479 с.
 167. **Шевелев С.Э., Смирнов А.Ю., Смирнова О.И.** Возможные механизмы действия гомеопатических лекарственных средств // Гомеопатия и фитотерапия. Научно-практический журнал традиционной медицины и гомеопатии. – СПб. – 2009. – №1(33). – С.11-13.
 168. **Шипов Г.И.** Явления психофизики и теория физического вакуума // Сознание и физический мир. Вып.1. – М.: Агентство "Яхтсмен", 1995. – С. 86-103.
 169. **Шройенс Ф.** Синтез, синтетический гомеопатический реперторий. – Новосибирск, 1998. – 498 с.
 170. **Шторх Г.** Гомеопатические лекарства для практики: Пер. с нем. – К.: Здоров'я, 1992. – 93 с.
 171. **Эпштейн О.И., Амосова Е.К., Зуева Е.П. и др.** Модифицирующие эффекты сверхмалых доз. Возможности применения в онкологии // Тез. докл. I симпозиума "Перспективы использования сверхмалых доз лекарственных препаратов в онкологии". – М., 2000. – С. 38-43.
 172. **Эпштейн О.К., Штарк М.Б., Дыгай А.М. и др.** Фармакология сверхмалых доз антител к эндогенным регуляторам функций. – М.: Издательство РАМН, 2005. – 226 с.
 173. **Allen T.** Handbook of Materia Medica and Homoeopathic Therapeutics. – New Delhi: B. Jain Publishers, 1986.
 174. **A strategy for research in Homoeopathy.** – European Committee for Homoeopathy, 1997. – 22 p.
 175. **Benveniste J., Aissa J., Guillonnet D.** The molecular signal is not functional in the absence of "informed" water// FASEB J. – 1999. – Vol. 13. – P. A163.
 176. **Boger C.M.** Boenninghausen's Characteristics Materia Medica and Repertory. – New Delhi: B. Jain Publishers, 1997.
 177. **Boger C.M.** Nimes of the Remedies and Moon Phases. – New Delhi: B. Jain Publishers, 1993.
 178. **Boger C.M.** Studies in the philosophy of healing. – New Delhi: B. Jain Publishers, 2004.
 179. **Bol A.** Новый метаанализ рандомизированных контролируемых клинических испытаний в гомеопатии: клиническая эффективность гомеопатии превосходит эффект плацебо // HomInt R&D Newsletters. – 1998. – №1. – С. 10-13.
 180. **Borland D.** Homoeopathy in Practice. – London: Beaconsfield, 1989.
 181. **Charett J.** Homoeopathische Arzneimittellehre fur die Praxis. – Stuttgart: Hippokrates Verlag, 1985.
 182. **Clinical observations** of children's remedies./ Editor-in-chief Dr. Farokh J. Master. – Homoeopathic Health Centre. – Bombay, 1999.
 183. **Close S.** The Genius of Homeopathy. Reprint. – New Delhi: B. Jain, 1996.
 184. **Coulter H.L.** Homoeopathic Science and Modern Medicine. – North Atlantic Books, Berkeley, California, 1981.
 185. **Delinick A.N.** Homeotherapeutics. A scientific handbook of homeopathic medicine. – New Delhi: B. Jain Publishers, 2006.
 186. **Dudgeon R.E.** Lectures on the Theory & Practice of Homeopathy. – B. Jain Publishers /reprint 1977/.
 187. **Flury R.** Realitatserkenntnis und homoeopathie (mit Kartenrepertorium). – Bern, 1979.
 188. **German Homoeopathic Pharmacopeia.** – First Edition with 1-st Supplement 1981, 2-nd Supplement 1981,3-rd Supplement 1985 and 4-th Supplement 1985. Translation of the German "Homoeopathische Arzneibuch (HAB 1). Amtliche Ausgabe". Edited by British Homeopathic Association. – Stuttgart: Deutscher Apotheker Verlag, 1990.
 189. **German Homoeopathic Pharmacopeia.** – 5-th Supplement 1991 to the first edition. Translation of the German "Homoeopathische Arzneibuch (HAB 1), 5 Nachtrag 1991, Amtliche Ausgabe". Edited by British Homeopathic Association. – Stuttgart: Deutscher Apotheker Verlag, 1993.

190. **Gibson D.** Studies of Homoeopathic Remedies. – London: Beaconsfield, 1987.
191. **Gibson R.G., Gibson S.L., MacNeill A.D. et al.** 1978 Salicylates and homoeopathy in rheumatoid arthritis. British Journal of Clinical Pharmacology 6: 391-395.
192. **Gibson R.G., Gibson S.L., MacNeill A.D., Watson-Buchanan W.** 1980 Homoeopathic therapy in arthritis – evaluation by double blind clinical therapeutic trial. British Journal of Clinical Pharmacology 9:453-459.
193. **Hahnemann S.** Materia Medica Pura. – New Delhi: B. Jain Publishers, 1993.
194. **Hahnemann S.** The Chronic diseases, their peculiar nature and their homeopathic cure. – New Delhi: B. Jain Publishers, 2007.
195. **Harry van der Zee.** Miasms in labour. – Stichting Alonnisos, Utrecht, the Netherlands. – 2001.
196. **Herbert A. Roberts.** The Principles and Art of Cure by Homoeopathy. – Third Edition. – B. Jain Publishers (P) Ltd. New Delhi. – 2005.
197. **Hering C.** Analytical Repertory of the Symptoms of the Mind. – New Delhi: B. Jain Publishers, 1997.
198. **Homoeopathy in Europe.** Developing standards for professional practice of homoeopathy in the European Union. – European Committee for Homoeopathy, 1994.
199. **Hutsol L., Hutsol M.** Treatment and prophylaxis of Cardiovascular Diseases: the Efficacy of Homeotherapy/ 55-th Congress of the Liga Medicorum Homoeopathica Internationalis. Abstracts. – Budapest, Hungary. – May 13-17, 2000. – P. 79.
200. **Hutsol L., Hutsol N.** A Trait to the Portrait of Arnica montana// Homeopathic Links. – Stuttgart. – 2005. – N. 3. – P. 137-139.
201. **Hutsol L., Hutsol N.** The Mother-Child Relation Analysis as a Key to Understanding Cases// Homeopathic Links. – Stuttgart. – 2006. – N. 3. – P. 159-163.
202. **Jain V.** Mother tinctures therapeutics and Materia Medica. – New Delhi: B. Jain Publishers, 2006.
203. **Kayne S.B.** Homeopathic pharmacy. – Churchill Livingstone, 1997.
204. **Kent J.T.** Lectures on Homeopathic Philosophy. – Berkeley, California: North atlantic Books and Homeopathic Educational Services, 1979.
205. **Kent J.T.** Repertory. Справочник симптомов. – М.: Irma, 1993. – В 4 т.
206. **Kleijnen J., Knipschild P., ter Riet G.** 1991 Clinical trials of homoeopathy. British Medical Journal 302: 316-323.
207. **Landmann H. & Sauer Verena.** Hahnemann in Meissen. – Meissen Hahnemann Centre. – Meissen, Germany. – 2005.
208. **Lilienthal S.** Homoeopathic Therapeutics. – New Delhi: B. Jain Publishers, 2003.
209. **Lo S.** Anomalous State of Ice//Modern Physics Letters B. – 1996. – V.19, N 10. – P. 909-910.
210. **Mirilli J.A.** The thematic Repertory and Materia Medica of the Homeopathic Mental Symptoms. – Leidschendam: IRHIS Publishers, 1998.
211. **Morell P.** Hahnemann's Homoeopathy. – New Delhi: B. Jain Publishers, 2006.
212. **Murphy R.** Homeopathic Medical Repertory. – Colorado, Pagosa Springs, HANA, 1993.
213. **Murphy R.** Lotus Materia Medica. – London, 1996.
214. **Petrucci R.** Children homeopathic Materia Medica with reportorial symptoms. – Assesse: B. Jain Archibel, 2007.
215. **Phatak S.R.** A Concise Repertory of Homeopathic Medicines. 1982. Reprint. – New Delhi: B. Jain, 1991.
216. **Phatak S.R.** Materia Medica of Homoeopathic Medicines. – New Delhi, 1977.
217. **Rechman A.** Encyclopedia of remedy relationships in homeopathy. – Berlin: K.F. Haug Verlag, 1997.
218. **Rowe T.** Homeopathic methodology. Repertory. Casetaking and case analysis. – NY, 1998.
219. **Sankaran R.** The other song. Discovering Your parallel self. – Mumbai: HMP, 2008.
220. **Sankaran R.** The Spirit of Homoeopathy. – New Delhi, 1991.
221. **Sankaran R.** The System of Homoeopathy. – Santacruz, 2000.
222. **Schiff M.** The memory of water. – Thorsons, London, 1995.
223. **Shepherd D.** Magic of the Minimum Dose. – New Delhi: B. Jain, 1977.
224. **Shepper L., de.** Hahnemann revisited. A textbook of classical homeopathy for the professional. – NY., 1999.
225. **Sherr J.** Dynamic Provings. – Malvern: Dynamic Books, 1997.
226. **Smits T.** Practical Materia Medica. – Waalre: Smits-Vanhove, 1993.
227. **The LIGA Letter.** The Official Newsletter of the Liga Medicorum Homoeopathica Internationalis/Editor: Sandra M.Chase. – Fall 2008. – Vol. 14, № 1. – Herris Print, Romania.
228. **Tyler M.L.** Homoeopathic Drug Pictures. – London: HSP, 1952.
229. **Vakil P.** A textbook of homeopathic therapeutics for students and practitioners. – New Delhi: Indian Books & Periodical Publishers, 2001.
230. **Vannier L.** La pratique de l'homeopathie. – Paris, 1984.
231. **Vannier L.** Typology in Homoeopathy. – Beaconsfield: BP Ltd, 1992.

232. **Vitoulkas G.** Essence of Materia Medica. – New Delhi, 1995.
233. **Vitoulkas G.** The Science of Homeopathy. – New York: Grove Press, 1980.

Інтернет-ресурси

234. <http://www.airbees.com>
235. <http://www.archibel.ru>
236. <http://www.arnica.ru>
237. <http://www.bjain.com>
238. <http://cheshujchatye.natureplanet.ru>
239. <http://www.heel.com.ua>
240. <http://www.homeoint.org>
241. <http://www.homeoint.org/kotok/homeopathy/biography.htm>
242. <http://www.homeopatica.ru>
243. <http://www.homeopathic-links.com>
244. <http://www.homeopathy.spb.ru>
245. <http://homeopat.narod.ru>
246. <http://www.homeopat-ua.org>
247. <http://www.Hpathy.com>
248. <http://lib.mexmat.ru/books/20642/> Цехмистро И. З., Штанько В. И. Концепция целостности // Электронная библиотека Попечительского совета механико-математического факультета Московского Государственного Университета
249. <http://www.lmhint.net>
250. <http://www.lurie.ru>
251. <http://www.mhc.ru>
252. <http://www.mkb10.ru>
253. <http://www.mozdocs.kiev.ua/liki.php>
254. <http://www.moz.gov.ua>
255. <http://www.nhu.kiev.ua>
256. <http://www.pharmbase.com.ua/>
257. <http://www-philosophy.univer.kharkov>
258. <http://www.polykhrest.od.ua>
259. <http://www.provisor.com.ua>
260. <http://www.rusmedserv.com/similia/>
261. <http://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%AF%D0%BC%D0%BA%D0%BE%D0%B3%D0...>
262. http://www.ru.wikipedia.org/wiki/Принцип_наименьшего_действия
263. <http://www.similima.com>
264. <http://www.vethom.ru>
265. <http://www.wholehealthnow.com>
266. <http://www.l796kotok.com/homeopathy/history/pirogovl.htm>

Джерела ілюстративних матеріалів

267. **Буарон М., Пейре-Фико А.** ГОМЕОПАТИЯ: Советы на каждый день: Пер. с франц. / Научная редакция к.м.н. Дмитриева В.К. – М.: Приз, 2000. – 256 с: ил.
268. **Журнал "Український гомеопатичний щорічник".** – Одеса: Астропринт. – Т. 8, 2005.
269. **Кейн С.** Гомеопатическая фармация. Введение и руководство. – М.: Гомеопатическая Медицина. – 2002. – 256 с.
270. **Корпачев В.В.** Фундаментальные основы гомеопатической фармакотерапии. – К.: Четверта хвиля, 2005. – 296 с.
271. **Песонина С.П., Микиртичан Г.Л., Лихтшацгоф А.З. и др.** История гомеопатии в России. – СПб, 2004. – 461 с.
272. **Прейскурант-каталог**, история, современность и номенклатура динамизированных препаратов и средств парафармации / Под редакцией А. П. Иванова. – Одесса: Рекламсервис, 2007. – 52 с.
273. **Landmann H., Sauer Verena.** Hahnemann in Meissen. – Meissen Hahnemann Centre. – Meissen, Germany. – 2005.
274. **The LIGA Letter.** The Official Newsletter of the Liga Medicorum Homoeopathica Internationalis/Editor: Sandra M.Chase. – Fall 2008. – Vol.14, N1. – Herris Print, Romania.
275. <http://www.kirsoft.com.ru/da/images/gippokrat.jpg>
276. <http://senselifebook.ru>
277. <http://www.homeoint.org/photo/pq/paracel.htm>
278. <http://www.homeoint.org/kotok/homeopathy/biography/melani.htm>

279. [http://ru.wikipedia.org/wiki/Структурированная вода](http://ru.wikipedia.org/wiki/Структурированная_вода)
280. <http://www.nkj.ru/upload/iblock/9da/9dac352a98cldl00edl4156fabae9654.jpg>
281. <http://www.homeoint.org/photo/s2/schwabew.htm>
282. <http://www.homeoint.org/photo/k/kentjt.htm>
283. <http://www.homeoint.org/photo/b/boeningh.htm>
284. <http://www.archibel.ru/books/>
285. <http://images.yandex.ru/yandsearch?textВладимир Иванович Даль &stype=image>
286. <http://images.yandex.ru/yandsearch?textНиколай Иванович Пирогов&stype=image>
287. <http://www.homeopat.org.ua/index.php?id=30>
288. <http://www.homeoint.org/photo/g/gramhb.htm>
289. <http://www.homeoint.org/biograph/heringen.htm>
290. <http://www.homeoint.org/biograph/allegcen.htm>
291. <http://www.homeoint.org/photo/uv/vannierl.htm>
292. http://gloss.ua/kino/films/Sobaka_na_sene
293. http://ru.wikipedia.org/wiki/Файл:Pushkin_04.jpg
294. <http://pushkin.niv.ru/pushkin/family/portrety.htm>
295. http://www.russofile.ru/articles/article_72.php
296. http://images.yandex.ru/yandsearch?p=0&ed=1&textMo4apT&spsite=003-593794&img_url=www3.babson.edu%2FCenters%2FGlavin%2FGPS%2FAcademics%2FUG%2FCourses%2FLondon%2Fimages%2Fmozart.jpg&crpt=simage
297. <http://www.homeoint.org/photo/r/reckeweghh.htm>
298. http://images.yandex.ru/yandsearch?p=28&ed=1&text=портрет анны ахматовой работы модильяне &spsite=artinvestment.ru&img_url=artinvestment.ru%2Fcontent%2Fdownload%2Fnews%2F20081008_ahmatova_modigliani.jpg&rpt=simage
299. http://images.yandex.ru/yandsearch?p=2&ed=1&text=портрет анны ахматовой &spsite=000-240214&img_url=s55.radikal.ru%2Fil49%2F0906%2Ff0%2F7b326c6d5_4a8.jpg&rpt=simage
300. <http://uk.wikipedia.org/wiki/%D0%A4%D0%B0%D0%B9%D0%BB:Democritus2.jpg>

Мідак Лілія Ярославівна – кандидат хімічних наук, доцент катедри неорганічної та фізичної хемії Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника.

Пахомов Юрій Дмитрович – студент V курсу спеціальності «хемія» Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника.

Алмашина Христина Володимирівна – студентка IV курсу спеціальності «педіатрія» медичного факультету №3.

Рецензент

Мазена І.В. – доктор медичних наук, професор катедри біохемії та біотехнології Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника.

О.М. Ядлош, Б.М. Гуцуляк, О.Л. Яцків, М.Я. Магун

Солі хінолінію як біологічно-активні речовини (огляд)

*Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,
вул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, 76025, Україна*

У роботі представлено результати дослідження біологічної активності похідних четвертинних солей хінолінію. Приведені результати дослідження протимікробної, протипухлинної, протигельмінтної та регулюючої активності хінолінових похідних, а також результати власних досліджень активності четвертинних солей хінолінію та їх похідних. Результати досліджень показали на високу активність хінолінвмісних сполук, що спонукає до синтезу нових похідних з хінолінієвим кільцем.

Ключові слова: хінолін, акридин, піридин, четвертинні солі хінолінію, фуран, пірол.

O.M. Yadlosh, B.M. Hutsulyak, O.L. Yatskiv, M.Ya. Magun

Quinoline Salts as Biological Active Compounds (Review)

*Vasyl Stefanyk' Precarpathian National University,
57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76025, Ukraine*

The article includes the results of research of biological activity of derivatives of quaternary salts of quinoline. The results of research antimicrobial, anticancer, anthelmintic and regulatory activity of quinoline derivatives and the results own research of activity of quaternary salts of quinoline and their derivatives are resulted. The research results showed the high activity of quinoline containing compounds that leads to the synthesis of new derivatives with quinoline ring.

Key words: quinoline, acridine, pyridine, quaternary salts of quinoline, furan, pyrrol.

Стаття постуила до редакції 04.10.2011; прийнята до друку 25.01.2012.

I. Протимікробна активність солей хінолінію

Солі хінолінію мають досить цінні фізіологічні властивості, із яких порівняно краще всього вивчені їх протимікробна та антигельмінтна активність [1-11]. У 20-х роках минулого століття Браунінг і співробітники відкрили протимікробні властивості у деяких солей хінолінію [11-13].

Серед четвертинних солей хінолінію, які не містять стирильних груп у 2-ому та 4-ому положеннях хінолінового ядра, антимікробні властивості мають сполуки, що містять у 6-ому положенні амідні і сульфамідні групи. Ці солі рекомендують в якості препаратів проти кров'яних паразитів. Домагк на початку 30-х років виявив, що високу гербіцидну активність мають четвертинні солі амоніаку, в тому числі й солі хінолінію, які містять довгі аліфатичні ланки в

якості замінників. Це відкриття виявило позитивний вплив на пошуки нових антибактеріальних препаратів. Подібні сполуки були запропоновані в якості дезінфікуючих засобів, оскільки вони за високою антимікробною активністю, мають низьку токсичність. Шелтонх [14] із співробітниками вивчали взаємозв'язок між будовою і гербіцидною активністю згаданих солей. Деякі з таких солей випускаються промисловістю, наприклад, 1-лаурилхінолінійбромід використовують на практиці в якості дезінфікуючого засобу під назвою «Ізотан Q-14». Солі тетрагідрохінолінію, що містять довгий вуглеводневий родень в азоті, мають антисептичні властивості і низьку токсичність. Сильну бактеріостатичну та бактерицидну дію мають солі 4-амінохінолінію і хінальдінію (1), з довгими аліфатичними роднями, що містять від 7 до 18 атомів карбону біля гетероатома нітрогену [12, 13].

Найбільш ефективним із цієї серії сполук є 1-додецил-4-амінохінальдініацетат (лауролінійацетат), який проявляє антибіотичну активність проти 32 видів грампозитивних і грамнегативних бактерій, патогенних грибів і деяких найпростіших. По відношенню до плазмодій такі солі мало-ефективні. Так, активність препарату (2) складає 40% активності хініну. Тейлор і Остін [13] розробили метод синтезу 4-амінохінальдінієвих солей типу (3), які є проміжними продуктами в синтезі лікарських препаратів.

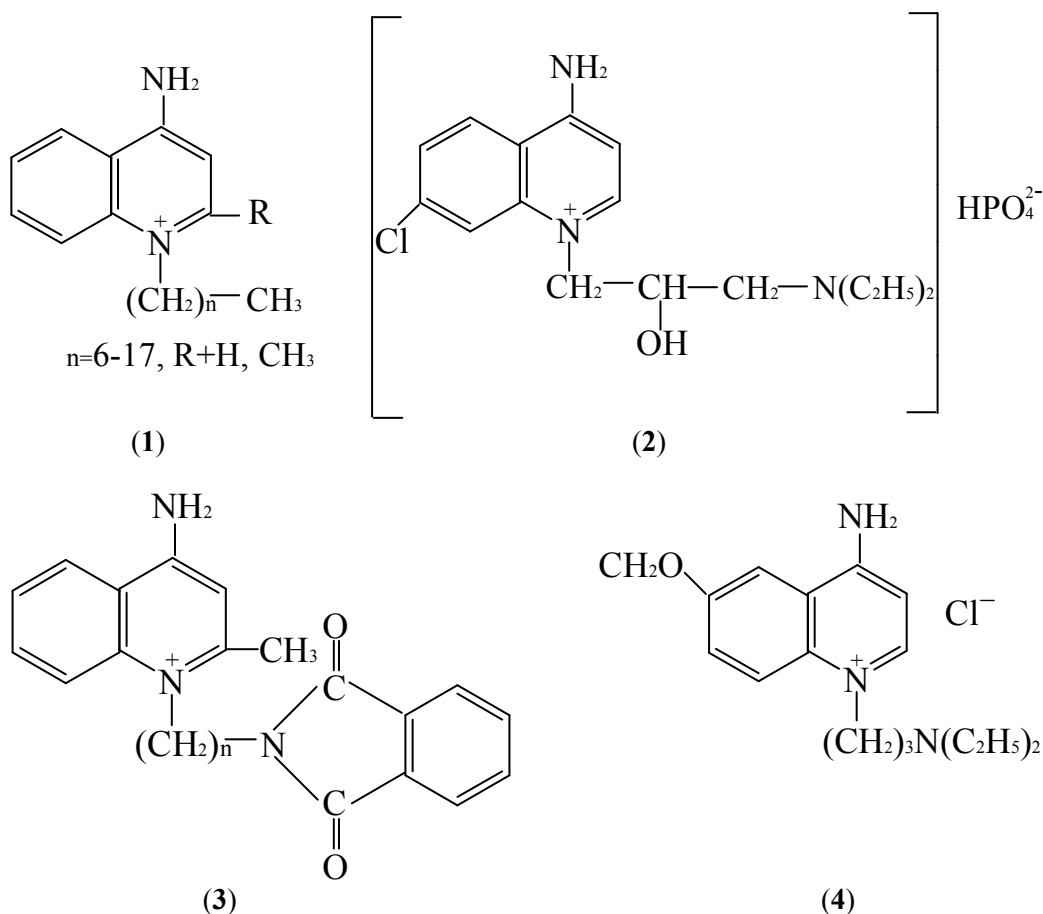
Переміщення аміно- чи алкіламіно групи із 4-го у 2-ге положення хінолінового ядра приводить до того, що препарат втрачає свою активність. Так, 2-алкіл та ариламінохінолінієві солі не проявляють помітної антисептичної, трипановидної і антималярійної активності.

У зв'язку з тим, що 8-оксихінолін має досить сильну бактерицидну та бактериостатичну дію, були досліджені багаточисельні четвертинні похідні оксихінолінів. Мюллер досліджував токсичність і бактериостатичну активність солей 1-метил-8-оксихінолінію проти кокових бактерій, кишкових паличок і бруцел [11-15]. Специфічна бактериостатична активність була більш виражена у солей, що містять високомолекулярні аніони (бензоати, стеарати), у той же час, як сульфат цієї солі не має помітної антибактеріальної актив-

ності. В якості дезінфікуючих засобів були запропоновані також різноманітні естери оксихінолінію.

Фогт більш детально вивчив естери 8-оксихінолінію і показав, що зі збільшенням ланки у родня жирної кислоти, яка входить у естерну групу до C16, активність сполуки зростає [14]. Введення родангрупи в хінолінове ядро цих сполук приводить до значного посилення їх бактерицидної дії. Одним із найбільш активних сполук цієї групи є 1-метил-5-родан-8-п-бутоксихінолінійсульфат. Під час дослідження антималярійної активності похідних оксихінолінію встановлено, що, в той час, як 1-метил-6-метоксихінолініййодид має 15% активності хініну, його 1-бензиловий аналог у 2 рази перевищує активність хініну, а препарат (1) – у 10 разів активніший за хінін. Нещодавно досліджено антибактеріальні властивості деяких 8-алкоксихінолінієвих солей, серед яких найбільш активним виявився 1-метил-8-алкилоксихіноліній [10-13].

Із інших солей хінолінів, що мають проти-мікробну активність варто згадати 1-арилоксиметильні, 1-алкілнафтильні і 1-β-галоїдофеноксиметильні похідні. Останні мають також противітково активність, причому вони більш активні, ніж аналогічні солі піридинів.



Були також синтезовані солі хінолінів, які містять в якості аніона залишок сульфокислоти з довгим аліфатичним ланцюгом. Вони виявились сильнодіючими бактерицидами і фунгіцидами. В якості протигрибкових і протибактеріальних препаратів (в тому числі і проти шкідників рослин) рекомендуються важкорозчинні солі хінолінів, які містять аніони комплексних кислот важких металів [11-14].

Цікавими похідними солей хінолінів є хіноціанінові барвники. Ними виявилися ті, молекули яких складаються із двох і більше гетероциклічних ядер, із яких не менше ніж одне – хінолінове, з'єднаних поліметиновими ланками.

Вивчення антималярійної активності ціанінових барвників під час Другої світової війни показало, що найпростіші ціанінові барвники з двома ядрами хіноліну в молекулі мають, як правило, невисоку протималярійну активність (15-30% активності хініну). Більш активним виявився карбоціанін, який має 80% активності хініну. Цікаво, що його ізомер 2,2'-триметинціанін майже у 3 рази менш активний (30% активності хініну). Відомі хіноціанінові барвники (псевдоціанін, ізоціанін і диціанін) у вигляді хлорметилатів показали менше 20% активності хініну, а при лікуванні курчат, заражених *P. gallinaceum*; пінаціанол і криптоціанін – менше 15%.

У 1951 році було виявлено, що пінаціанол має високу бактерицидну і бактеріостатичну активність проти кокових бактерій і збудника дифтерії при досить низькій токсичності [13-17].

Вивчались також фізіологічні властивості триядерних хіноціанінових барвників. Відомо, що при взаємодії 1-етилепідинійодиду з триетилортоформіатом в оцтовому ангідриді чи сухому піридині, утворюється суміш поліметинових барвників (назва «люмін») [12]. Дещо пізніше ця суміш була розділена на компоненти, які були названі криптоціанінами 1, 2, 3, 4 і 5 відповідно. Криптоціанін 1 виявився ідентичним так званому неоціаніну чи коха №1 [12, 13]. Як неочищений барвник, в якому коха №1 складає ~92%, так і окремі його компоненти, головним чином чистий коха №1, досліджений японськими вченими у відношенні фізіологічної активності. Міязакі повідомив, що «люмін» має помітний вплив під час лікування людської прокази, а саме, у 81,9% із 371 хворих стан у більшій чи меншій мірі покращився і тільки у 1,6% хворих стан погіршився під час десятимісячного курсу лікування цим препаратом [14]. У той час чистий коха №1 викликає небажані побічні ефекти. Однак дослідження інших препаратів показали, що вказаний препарат не настільки ефективний при лікуванні, як штучно викликаної (експериментальної), так і природньої людської прокази. Препарати не виявили дії на експериментальну проказу і не показали обнадійуючої терапевтичної дії. Досить цікаві антибіотичні

властивості мають двочетвертинні шари з одним чи двома ядрами хінолінію.

У 1949 році був описаний новий, досить ефективний трипаноцидний засіб, що відноситься до четвертинних солей хінолінію, названий антрацидом [11-14]. Сполука проявляє активність проти різних видів трипаносом. Польові ветеринарні випробування в Африці показали, що солі антрациду є активними як при профілактичних, так і при лікувальних заходах. Антрицид використовували у вигляді дихлориду, диметосульфату, чи у вигляді суміші цих двох солей, так званої «про-солі». Вказане відкриття стимулювало вивчення подібних сполук і в наступні роки опубліковано низку робіт, присвячених методам синтезу ізомерів і аналогів антрицида. Розроблені також методи аналізу антрицида в біологічних об'єктах. Більш детально хеміотерапевтичні властивості антрициду вивчали вчені різних країн. Крім того, дослідження проводили як у напрямку винайдення більш ефективних лікарських форм антрициду при лікуванні трипаносомозів, так і по вивченню дії антрицида на збудники інших хвороб. У результаті випробувань комбінацій антрициду з іншими трипаноцидними препаратами знайдено, що комплекс антрициду з сураміном менш токсичний, ніж сам антрицид. Під час дослідження антрициду проти інших збудників хвороб, виявилось, що препарат є активним проти європейського трипаносомозу коней, трихоманозу великої рогатої худоби.

Ефективними протимікробними препаратами є біс-хінолінієві солі. Енш запропонував використовувати в якості лікувальних препаратів проти кров'яних паразитів азосполуку, в якій азогрупа з'єднана з двома ядрами хінолінію.

II. Антигельмінтна активність хінолінових сполук

Серед антигельмінтних засобів значне місце займають похідні хінолінію. Початок вивчення похідних хінолінію в якості антигельмінтиків було покладено роботами Брукера і Світа, які синтезували у 1947 році низку хіноціанінових барвників, що мають виражені антигельмінтні властивості [14-17]. У результаті дослідження значної кількості аналогічних сполук було виявлено, що групами, необхідними для проявлення сполуками антигельмінтної активності є 2 атоми Нітрогену, розділені парним числом кон'югованих зв'язків. Із всіх досліджених сполук, найбільш ефективними препаратами виявились (5), (6), (7).

Із них перший рекомендується в якості лікувального засобу проти *Litomosoides carinii* [17]. Клінічні випробування (7) показали, що препарат діє на мікрофілярії, але не на дорослі паразити. Вивчався механізм дії (6) на гельмінти. Пірими-

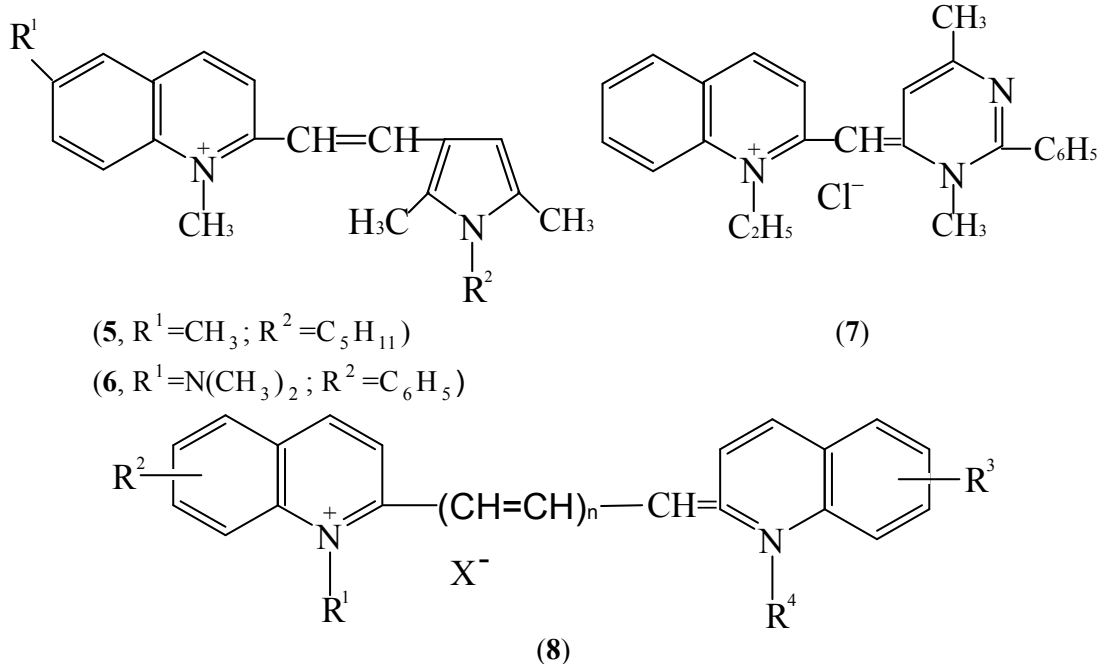
дохіноціанінові барвники типу (7) запатентовані як протигельмінтні препарати.

На початку 60-х років XX ст. була опублікована низка патентів по використанню триметин- (8, $n=1$) і пентаметин- (8, $n=2$) хіноціанінових барвників симетричної і несиметричної будови, а також 2-стирилхінолінієвих солей.

Пентаметинхіноціаніни (8, $n=2$) є дуже ефективними антигельмінтиками з широким спектром дії і рекомендуються для лікування гельмінтозів

людей, тварин і птиць. Вони характеризуються низькою токсичністю, що відрізняє їх від бензтиазолового аналогу (дитіазоніна), який є досить токсичний. *p*-Диметил-аміностирилхінолінієві солі проявляють високу активність проти личинок *Ascaris suum*, а також деяких гельмінтозів *Trichostrongylus colubriformis* овець [15, 16].

У багатьох оглядах, присвячених антигельмінтним засобам, останнім часом стали приділяти значну увагу похідним хінолінію.



III. Протипухлинна активність солей хінолінію

Вперше про онкогенність деяких солей стирилхінолінію повідомив Браунінг. Він виявив, що при однократному підшкірному введенні 1-метил-2-(*p*-аміностирил)-6-*p*-ацетамідохінолінійацетату через деякий час на місці введення з'являється саркома [17].

Під сучасну пору значно посилились пошуки ефективних протипухлинних засобів. У тому числі досліджені і багато похідних хінолінію. Шир і співробітники відмітили, що деякі четвертинні солі піридинію і хінолінію руйнують клітини саркоми, що звернуло на них увагу багатьох дослідників [17, 18]. Однак, при більш систематичному дослідженні виявилось, що незаміщені в положенні 2-ому та 4-ому N-алкілхінолінові солі не проявляють активності проти саркоми, аденокарциноми і лейкемії.

Багато солей хінолінію, які містять фенетильні, фенаціальні і β -нафтоїлметильні родні біля гетероатома нітрогену проявляють активність проти саркоми, а деякі із них і проти аденокарциноми.

Цікаво відмітити, що в той час як найпростіші солі хінолінію є неактивними проти саркоми,

аналогічні солі хінольдінію, що містять метильну групу в 2-му положенні хінолінового ядра, проявляють хоча не значну, але вагому активність по відношенню до саркоми. Аналогічну активність проявляють й 2-феніл- і 2-стирилзаміщені солі хінолінію. Сіль хінолінію з азометиновою групою в 3-му положенні також проявляє незначну активність. Варто відмітити, що багато стирилзаміщених солей хінолінію виявились практично неактивними проти цих видів пухлин. Певні 2- і 4-*p*-диметил-(і- диетил-) аміностирилхінолінові солі виявились також неактивними проти лейкемії і асцитної пухлини Ерліха при їх комбінованому застосуванні спільно з опромінюванням X-променями [17].

Під час дослідження активності стирилхінолінових солей проти інших злоякісних пухлин виявилось, що 1-метил-4-(*p*-диметиламіностирил) хінолінійодид і хлорид мають виняткову активність проти лімфоми, викликаючи повне зникнення пухлин у мишей. Найбільші зміни в структурі стирилхінолінію впливають на протипухлинну активність. Заміна парадиметиламіногрупи на диетиламіногрупу сильно знижує активність препарату.

Переміщення парадиметиламіностирильної групи із 4-го положення хінолінового ядра у 2-ге

супроводжується повною втратою антилімфомної активності.

Під час розгляду механізму стирилхінолінієвих солей на нормальні та неопластичні клітини, було висунуто припущення, що протипухлинна активність цих сполук визначається хіноліновою частиною молекули, у той же час як аміностирильна група бере участь у прикріпленні молекули до важливих ділянок пухлин клітин. На думку Бенера, вказані солі взаємодіють зі сульфгідрильними групами в цистеїні.

Вивчалась активність стирилхінолінових сполук в організмі тварин і був розроблений високочутливий метод виявлення цих препаратів [18]. Деякі із стирилхінолінових та алкілхінолінових солей, які містять у бензольному кільці стирильного родня групу азотистого іприту, запатентовані в якості ефективних протиракових препаратів.

Із симетричних хіноціанінових барвників був досліджений проти лейкемії криптоціанін. Він виявився неактивним, хоча тканинну культуру KB він знижував на 50% при концентрації 0,14 мкг/мл. Ортохром Т [біс-(1-етил-6-метилхінолін-2)триметинціанінйодид] також є неактивним.

У той же час хіноліновий синій у концентрації 1:2000 виявився досить активним проти пістряка Ерліха. Також досліджувалась активність триядерних хіноціанінових барвників проти злоякісних пухлин. Виявилося, що неоціанін знижує розвиток саркоми на 21-51% [17, 18]. Японські дослідники повідомляють, що він також активний проти ракових пухлин. Опубліковано повідомлення і про застосування неоціаніну під час лікування хвороби Годгкінса. Мідзуна відмічає, що ціанінові барвники знижують культуру клітин раку Ерліха, саркоми-180, і саркоми Іосіда [18].

Вивчення активності найбільш ефективних препаратів проти різних пістрякових пухлин показало, що вони не знижують саркоми-180 і спонтанного пістряку молочних залоз. Однак вагоме зниження спостерігалось у випадку лімфосаркоми, індукованої метилхонантеном [16-18].

IV. Дія хінолінових солей на нервово-м'язову систему та ферменти

Про дію моночетвертинних солей хінолінію на нервово-м'язову систему відомо вже давно. Наприклад, Бамбергер у 1887 році повідомив, що N-фенацилхінолінійбромід проявляє дію на рівні кураре [18]. Однак, більш детально вивчення цих властивостей стали наводити значно пізніше. Так, Шнайдер і Деніс показали, що 1-метил-5,6-бензохінолініййодид у два рази активніший езерину в пригніченні дії ацетилхінолінестерази, але небагато менш активний простигмину, разом з тим він пригнічує псевдохінолінестеразу сильніше. Його ізомер 1-метил-7,8-бензохінолініййодид в однако-

вій мірі гальмує обидві ацетилхінолінестерази. Високі концентрації першого препарату пригнічують дію ацетилхіноліну на м'язи. Антиацетилхінолінестерезну дію мають також 1-(2'-фенілкарбамілоксиетил) хінолініййодид, 1-метил-3-(диетоксифосфінолокси) хіноліній метилсульфат, а також ацетоксихінолінієві солі, але 1-метил-3-ацетил-оксихінолініййодид активніший ізомеру, що містить ацетоксигрупу в 8-му положенні хінолінієвого ядра. Під час дослідження дії різних четвертинних солей на прямий абдомінальний м'яз Іордаке відкрив, що 1-аллілхінолінійбромід сенсibiliзує його до ацетилхоліну [17-22]. Четвертинні солі 8-алкоксихінолінію проявляють анальгетичну дію. У дослідях на тваринах дуже високу активність показали 1-алліл-8-етокси- і 1-алліл-8-пропоксихінолінійброміди. 1-Метил-8-оксихінолінійметилсульфат в очній практиці виявляє знеболюючу дію. Остін, Поттер і Тейлор досліджували сполуку (3). Вона виявилась всього в два рази слабша d-кураріну. Вернер запропонував в якості симпатомиметричних препаратів четвертинні солі з диоксаналкільним залишком у гетероатомі Нітрогену [20].

Серрей синтезував моно- і дичетвертинні солі 4-диалкіламіноалкілхінолінію [21]. Серед інших дичетвертинних солей хінолінію, які мають гіпотензивну активність, варто відмітити трипаноцидний препарат антрицид (9), що викликає пониження кров'яного тиску в дозах значно менших терапевтичної, а також понижує виділення гістаміну.

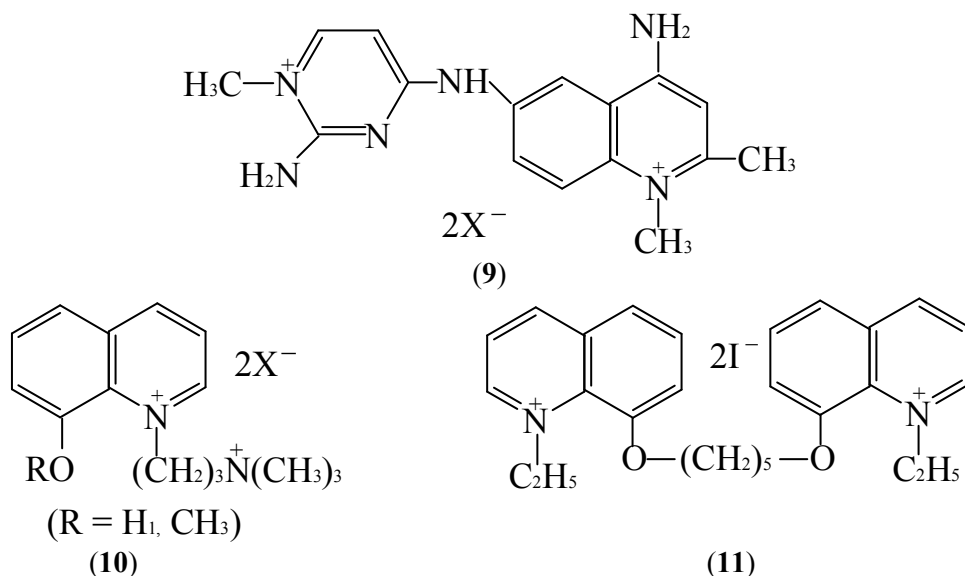
Досліджено також дію (9) на серцеву діяльність здорової та хворої піроплазмозом великої рогатої худоби.

Грей синтезував і дослідив [22] двочетвертинні солі типу (10). Багато з них також проявляють гіпотензивну активність.

Інтенсивне вивчення фармакодинамічних властивостей біс-хінолінієвих солей почав Бове, опублікувавши в 1946 році дані про їх дію на рівні кураре (11). Антагоністами препарату є езерин і простигмін. Крім дії на рівні кураре (11), має фізіостигмінну активність, подавляє псевдоацетилхолінестеразу, викликає стискання бронхів у морських свинок, а також пониження тиску крові у собак [14-19].

V. Солі хінолінію як регулятори росту та розвитку рослин

У 1949 році Фудзисава і Охба подали заявки на патент за використання монометинціанінових барвників і частково біс-(1-етилхінолін-2)-монометинціанінйодида в якості стимуляторів проростання насіння [19, 20]. Огата і Сингу досліджували активність низки четвертинних гетероциклічних солей і ціанінових барвників, синтезованих на їх основі, на горохових тестах [18-20]. Триядерний хіноціаніновий барвник (8) був досліджений як



регулятор росту грибків. Ріст грибків стимулюється під час розведення препарату до 1:100000-1:1000000 і пригнічується при 1:10000. Вивчалось також стимулювання росту деяких лікарських рослин очищеним (8). У середині 60-х років був запропонований метод підвищення урожайності гороху (на 117%) замочуванням насіння перед посівом в 0,001%-вому водному розчині (1,2-дифенілхінолін-4)-(1'-етилхінолін-4')-монометинціянілперхлораті. Зерна насіння пшениці, що були оброблені 0,001%-вим розчином 1,2-дифеніл-4-р-диметиламіностирилхінолінійперхлорату, давали приріст зеленої маси пшениці в гідропонному методі на 124%, а розчином 1-β-нафтил-4-р-диметиламіностирил-5,6-бензохінолінійперхлорату – на 117% [19].

Під час дослідження впливу активності монометинціянінових і стирилових барвників похідних N-ариллепідінію на ріст огірків і коноплі виявилось, що 0,01%-ва концентрація барвників пригнічує проростання насіння. Оптимальні концентрації стирилових барвників, що впливають на ріст огірків виявились – 0,0001 і 0,00001%, а для коноплі – 0,00001% [20]. Досліди показали, що похідні лепідінію не однаково впливають на проростання різних видів рослин.

Цікаво відмітити, що в дослідах з огірками, препарати проявили дещо більш нижчу активність, ніж гетероавксинат калію (13). Однак у дослідах з коноплями останній був менш активний, ніж похідні лепідінію. Під час дослідження на коноплі в польових умовах знайдено, що деякі препарати викликають подовження міжузлів, збільшення вологості тканин і сприяє накопиченню білка.

Препарати типу (12) і (13) були досліджені також при вирощуванні саджанців лісових деревних порід. Найбільш активними виявились препарати (12), (13) та деякі стирили і монометини, що синтезовані із 1-арил-5,6-бензолепідінієвих солей [1, 2, 28-31].

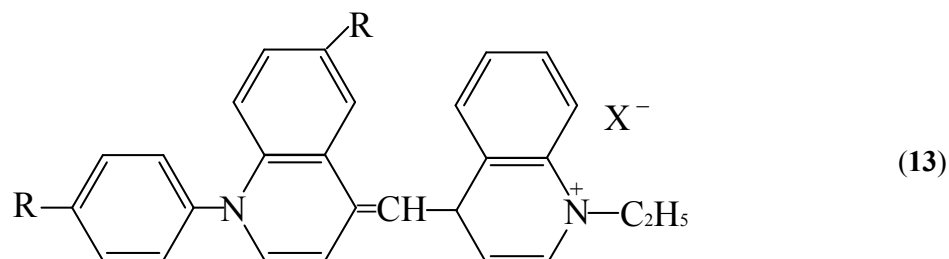
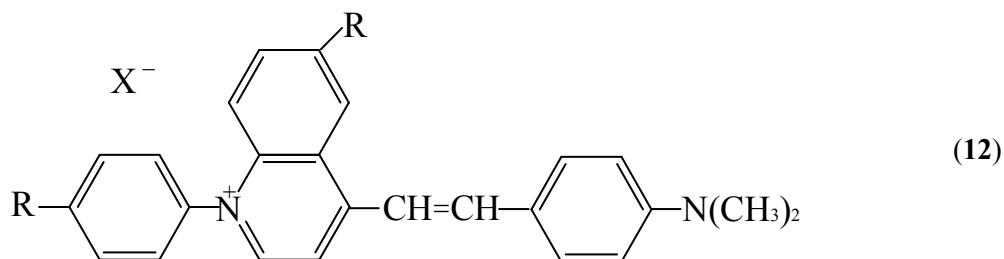
Для стимулювання росту саджанців деревних порід необхідно застосовувати більш концентровані розчини (0,005 і 0,001%).

Під час дослідження впливу барвників, синтезованих на основі 1-метил-6-оксилепідінійхлориду, на стимулюючу активність на початковій фазі росту пшениці «Білоцерковна 23» і вівса «Надійний» була відмічена висока активність 1-метил-4-р-окси-*m*-метоксистерилзаміщених 6-оксилепідіній хлоридів [20]. За останні 20 років цілу низку похідних хінолінію з досить високою протимікробною і біологічною активністю було синтезовано Івано-Франківськими науковцями З.Л. Новицьким, В.В. Возняком, П.Д. Романком, М.В. Мельник і О.М. Ядлош (Верстою) під керівництвом Б.М. Гуцуляка та С.Т. Дзюбака [1-4].

У результаті проведених синтезів [1-4] було синтезовано низку четвертинних солей 3,4-диметилхінолінію із різними заміниками біля атома Нітрогену хінолінового ядра та в бензоконденсованому ядрі.

Протимікробну активність одержаних сполук вивчали загальноприйнятим методом серійних розведень досліджуваних сполук у м'ясопептонному бульйоні. В якості тест-мікробів використовували штами таких мікроорганізмів, як *Staphylococcus aureus* (золотистий стафілокок, штам 209), *Escherichia coli* (кишкова паличка), *Pseudomonas aeruginosa* (сине гнійні палички), грибові мікроорганізми типу *Candida albicans*. Мікробне навантаження на 1 мл живильного середовища, що містив визначену концентрацію препарату, становить 10^5 – 10^7 мікробних клітин за бактеріальним стандартом мутності Державного інституту стандартизації та контролю медичних біологічних препаратів.

Властивості синтезованих О.М. Ядлош солей, які проявляють протимікробну та рістрегулюючу активність, представлені в табл.



Соли 1-алкіл(арил)-3,4-диметилхінолінію

Таблиця

№ спо-луки	R ¹	R ²	Вихід, %	T _{топ.} , К	Найд. N, %	Брутто формула	О-чс. N, %
1	C ₆ H ₅	H	18,62	440-441	10,60	C ₁₇ H ₁₆ ClNO ₄	10,62
2	CH ₃	H	34,61	441-442	12,73	C ₁₂ H ₁₄ ClNO ₄	13,05
3	CH ₃	OH	79,79	492-493	12,50	C ₁₂ H ₁₄ ClNO ₅	12,30
4	C ₂ H ₅	H	54,12	421-423	12,84	C ₁₃ H ₁₆ ClNO ₄	11,82
5	C ₆ H ₅ CH ₂	6-CH ₃	70,32	484-485	10,01	C ₁₉ H ₂₀ ClNO ₄	8,92
6	C ₆ H ₅ CH ₂	6-OCH ₃	67,4	450-451	9,29	C ₁₉ H ₂₀ ClNO ₅	9,39
7	1-C ₁₀ H ₇	H	65,4	488-490	9,38	C ₂₁ H ₁₈ ClNO ₄	9,24
8	C ₆ H ₅	-бензо-f-	12,4	491-492	9,38	C ₂₁ H ₁₈ ClNO ₄	9,24
9	1-o-C ₆ H ₄ -	-S-8	10,02	523-525	9,48	C ₁₇ H ₁₄ ClNO ₄ S	9,75
10	C ₆ H ₅ CH ₂	H	16,00	493-495	9,49	C ₁₈ H ₁₈ ClNO ₄	11,35

Література

1. **Гуцуляк Б.М.** Соли хинолиния как биологически активные вещества // Успехи химии. – 1972. – Т. 41. – № 2.
2. **Пилюгин Г.Т., Гуцуляк Б.М.** Успехи в области синтеза, исследования и применения хинолиниевых соединений // Успехи Химии. – 1963. – Т. 32. – № 4. – С. 78-84.
3. **Влияние заместителей** в пиридиновом кольце на максимумы поглощения хиноцианиновых красителей / О.М. Верста, Б.М. Гуцуляк, М.В. Мельник, З.Л. Новицкий // Тезисы 5-Всесоюзного симпозиума «Физика и химия полиметиновых красителей». – Москва. – 1989. – С. 83-84.
4. **Полиметиновые красители** из 3-замещенных солей хинолиния / Б.М. Гуцуляк, З.Л. Новицкий, М.В. Мельник, О.М. Верста и др. // Четвертый всесоюзный симпозиум «Физика и химия полиметиновых красителей». – Москва. – 1985. – С. 44-45.
5. **Направленный поиск ЭВМ** гетероциклов для циониновых красителей / М.Ю. Корнилов, Г.Г. Дядюша, В.В. Замковой, А.Д. Качковский // Химия гетероциклических соединений. – 1984. – № 2. – С. 59-81.
6. **Робертс Дж., Кассеріо М.** Основы органической химии. – В 2 ч. – Москва: Мир, 1981. – Т. 2. – 651 с.
7. **Scheuger P.J.** The Furoguinoline Alkaloids // New York. – 1970. – P. 355.
8. **Lunch B.N., Huckel M.O.** Calculations Correlating Amino Proton Shifts Basis Strengs and Hammet Substituend Anilines // Tetrahedron Letters. – 1969. – N 17. – P. 1350-1360.

9. Стрезйтвизер Э. Теория молекулярных орбит для химиков-органиков. – Москва: Мир, 1965. – С. 435-440.
10. Пожарський А.Ф. Теоретические основы химии гетероциклов. – Москва: Химия, 1985. – 342 с.
11. Browning C.H., Cohen J.B., Ellingworth S., Gulbransen R. // Brit. Med. J. – № 2. – 1923. – Р. 326.
12. Синтез этилпроизводных липидиния: А.с. 168088 // Пилюгин Г.Т., Горичок О.Я., Гуцуляк Б.М., Горичок С.И., Петрова К.К.; Бюлл. изобр., 1965, №3.
13. Пілюгін Г.Т., Гуцуляк Б.М. Синтез N-фенілліпідинію і його перетворення // Наукові записки Чернівецького державного університету. – Т. XXXIII. – Серія хімічна. – Випуск 5. – 1959. – С. 58-62.
14. Несмеянов А.Н., Несмеянов Н.А. Начала органической химии. – В 2 том. – Москва-Ленинград: Химия, 1969-1970. – Т. 1. – 663 с.; Т. 2. – 824 с.
15. Робертс Дж., Кассерио М. Основы органической химии: В 2 ч. – Москва: Мир, 1978. – Ч. I. – 842 с.; Ч. 2. – 888 с.
16. Терней А. Современная органическая химия: В 2 том. – Москва: Мир, 1981. – Т. 1. – 678 с.; Т. 2. – 651 с.
17. Моррисон Р., Бойд Р. Органическая химия. – Москва: Мир, 1974. – 1132 с.
18. Марч Дж. Органическая химия: В 4 том. – Москва: Мир, 1987-1988. – Т. 1. – 381 с.; Т. 2. – 504 с.; Т. 3. – 459 с.; Т. 4. – 468 с.
19. Днепровский А.С., Темникова Т.И. Теоретические основы органической химии. – Ленинград: Химия, 1991. – 560 с.
20. Петров А.А., Бальян Х.В., Трошенко А.Т. Органическая химия. – Москва: Высш.шк., 1981. – 560 с.
21. Дрюк В.Г., Малиновский М.С. Курс органической химии. – Киев: Высш.шк., 1987. – 400 с.
22. Нейлапд О.Я. Органическая химия. – Москва: Высш.шк., 1990. – 751 с.
23. Домбровский А.В., Найдап В.М. Органічна хімія. – Київ: Вища шк., 1990. – 751 с.
24. Ешворт М.Р.Ф. Титриметрические методы анализа органических соединений. – Москва: Химия, 1972. – 510 с.
25. Кирхнер Ю. Тонкослойная хроматография. – Москва: Мир, 1981. – 49 с.
26. Кодовская К.И. и др. Технический анализ / К.И. Кодовская и др. – Москва: Высшая школа, 1979. – 483 с.
27. Коренман И.М. Фотометрический анализ: Методы определения органических соединений. – Москва: Химия, 1975. – 549 с.
28. Ляликов Ю.С. Физико-химические методы анализа. – Ленинград: Химия, 1964. – 539 с.
29. Сиггиа С, Ханна Дж.Г. Количественный органический анализ по функциональным группам. – Москва: Химия, 1983. – 672 с.
30. Шрайнер Р. и др. Идентификация органических соединений / Р.И. Шрайнер и др. – Москва: Мир, 1983. – 489 с.
31. Установление структуры органических соединений физическими и химическими методами. – Москва: Химия, 1967. – 714 с.
32. Корнілов М.Ю., Туров О.В., Ядлош О.М. Взаимодействие ароматических аминов с формальдегидом и метилэтилкетонном в присутствии хлорной кислоты // Ж. орг. химии. – 1982. – Т. 17. – № 6. – С. 1295 – 1303.

Ядлош Оксана Михайлівна – кандидат хімічних наук, доцент кафедри неорганічної та фізичної хемії.

Гуцуляк Борис Михайлович – доктор хімічних наук, професор.

Яцків Оксана Любомирівна – вчитель хемії з Галицького району.

Магун Михайло Ярославович – аспірант кафедри неорганічної та фізичної хемії.

Рецензенти:

Лучкевич Є.Р. – кандидат хімічних наук, доцент кафедри неорганічної та фізичної хемії Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника.

Мазена І.В. – доктор медичних наук, професор кафедри біохемії та біотехнології Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника.

УДК 535.3, 535.5

Д.М. Фреїк, Г.Я. Гургула, В.М. Бойчук, Т.П. Вінтоняк

Кристалохемічні моделі точкових дефектів і механізми утворення твердих розчинів у системах ZnS–ZnSe, ZnS–ZnTe, ZnSe–ZnTe

*Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,
вул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, 76025, Україна*

Запропоновано моделі домінуючих точкових дефектів та кристалоквазіхемічні формули твердих розчинів ZnS–ZnSe, ZnS–ZnTe, ZnSe–ZnTe для n- та p-типу провідності у вихідних бінарних сполуках ZnS, ZnSe, ZnTe. Розраховано залежність концентрації дефектів, вільних носіїв та холлівської концентрації носіїв заряду від складу твердих розчинів для різних типів точкових дефектів n-ZnX–p-ZnX (X= S, Se, Te).

Робота виконана у рамках проекту МОН України (державний реєстраційний номер 0107U006768) та ДФФД МОН України (№ реєстрації 0111U005500).

Ключові слова: тверді розчини, точкові дефекти, кристалохемія.

D.M. Freik, G.Ya. Gurgula, V.M. Boychuk, T.P. Vintonyak

Crystal Models of Point Defects and Mechanisms of Formation of Solid Solutions in Systems ZnS–ZnSe, ZnS–ZnTe, ZnSe–ZnTe

*Vasyl Stefanyk' Precarpathian National University,
57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76025, Ukraine*

The models of the dominant point defects and Crystal formula solid solution ZnS–ZnSe, ZnS–ZnTe, ZnSe–ZnTe for n-and p-type conductivity in the initial binary compounds ZnS, ZnSe, ZnTe. Dependence of the concentration of defects, free carriers and the Hall concentration of charge carriers on the composition of solid solutions for different types of point defects in n-ZnX–p-ZnX (X = S, Se, Te).

Key words: solid solutions, point defects, crystal-chemical.

Стаття поступила до редакції 12.12.2011; прийнята до друку 25.01.2012.

Вступ

Напівпровідникові матеріали твердих розчинів $\text{ZnSe}_x\text{S}_{1-x}$, $\text{ZnSe}_x\text{Te}_{1-x}$, $\text{ZnS}_x\text{Te}_{1-x}$ є перспективні для створення діодів із електролюмінесценцією в жовто-зеленій ділянці оптичного спектру та оптичних елементів, що функціонують у видимій та ІЧ-ділянці оптичного спектру як твердотільні лазери та у градієнтній оптиці [1]. Окрім того, вони розширюють коло матеріалів, для яких можлива конверсія типу провідності, яка необхідна для гомо-n-p-переходів [2].

Базові бінарні сполуки ZnS, ZnSe та ZnTe кристалізуються у структурі типу сфалериту, з параметрами ґратки 0,54093 нм; 0,56687 нм та 0,61037 нм відповідно. Температура топлення ZnS слабо залежить від тиску і за 9,8-15 МПа складає 2070-2170 К [3], за 15 МПа – 2100 ± 20 К. Ширина забороненої зони ZnS – 3,7 еВ за 300 К [3]. За даними [4] температура топлення ZnSe складає 1788 ± 20 К, а ширина забороненої зони – $E_g = 2,7$ еВ за $T = 300$ К, що відповідає синьо-блакитній ділянці спектра [5]. Температура топлення ZnTe – 1512 ± 20 К [5], а ширина забороненої зони – 2,3 еВ за 300 К [5].

Цинк сульфід, цинк селенід та цинк телурид характеризуються складними спектрами точкових дефектів [6]. Так, у цинк сульфіді одним із переважających видів дефектів є двозарядні вакансії цинку V_{Zn}^{2-} , про що свідчать смуги випромінювання (1,5-1,7) мкм [3, 7-9]. Однозарядна вакансія цинку V_{Zn}^{-} має рівень, термічна енергія якого складає $E_{\text{терм}} = (0,35-0,4)$ еВ по відношенню до валентної зони E_v . Дослідження оптичних властивостей кристалів ZnS [3] показало, що онозарядні вакансії сульфору V_S^{+} відповідальні за смуги додаткового поглинання 430 нм і 540 нм. Багато експериментальних результатів свідчать про участь Zn_i^{+} у блакитній самоактивованій люмінесценції. Теоретично розрахована глибина донорного рівня складає $\sim 0,2$ еВ і може відповідати також двічі йонізованому стану міжвузлового цинку Zn_i^{2+} [3]. Присутність у ZnS міжвузлового сульфору не було виявлено експериментально. У монокристалах ZnSe, вирощеним з розтопу стехіометричного складу, виявлено комплекс із вакансій цинку V_{Zn}^{2-} та селену V_{Se}^{+} ($V_{Zn}^{2-}V_{Se}^{+}$) та окремо вакансії селену V_{Se}^{+} [10]. Дослідження температурної залежності провідності монокристалів р-типу, вирощених з парової фази з надлишком селену, виявили двократно заряджені вакансії цинку V_{Zn}^{2-} і вакансії селену V_{Se}^{2+} [11, 12]. За даними [7, 13, 14] міжвузловий цинк присутній у двократно йонізованому стані Zn_i^{2+} , а міжвузловий селену Se_i^{-} експериментально виявлено не було [15]. Згідно високотемпературних досліджень ефекту Холла і провідності [15], домінуючими акцепторними дефектами у ZnTe є двозарядні вакансії цинку V_{Zn}^{2-} і міжвузловий телур Te_i^{2-} . Вважається, що донорний рівень з енергією йонізації 0,6 еВ, визначений за результатами люмінесценції і фотопровідності, відповідає двозарядним вакансіям телуру V_{Te}^{2+} [15].

Фазові діаграми квазібінарних систем ZnSe – ZnS, ZnSe – ZnTe та ZnS – ZnTe зображено на рис. 1 [16]. Система ZnS–ZnSe утворює неперервний ряд твердих розчинів із незначним відхиленням від закону Рауля, тому її можна вважати майже ідеальною (рис. 1, а); система ZnSe – ZnTe утворює неперервний ряд твердих розчинів за температур від 745 К до 845 К (рис. 1, б). Однією з причин обмеженої розчинності компонентів у системі твердих розчинів ZnS–ZnTe є несумісність сульфору і телуру в кристалічних ґратках (рис. 1, в).

Зауважимо, що питання, які пов'язані із визначенням домінуючих точкових дефектів як у бінарних кристалах ZnS, ZnSe, ZnTe, так і твердих розчинах на їх основі, далекі від завершення і потребують подальших досліджень. У роботі, на основі вперше розроблених кристалоквазіхімічних формул та рівнянь повної електронейтральності для твердих розчинів $ZnSe_xS_{1-x}$, $ZnSe_xTe_{1-x}$, ZnS_xTe_{1-x} , встановлено механізми їх утворення та визначено дефектну підсистему. Уточнено умови формування термодинамічних n-p- або p-n-переходів, а також зміну концентрації основних носіїв n(p) та холлівської концентрації n_H у n(p)ZnS–n(p)ZnSe, n(p)ZnSe–n(p)ZnTe, n(p)ZnS–n(p)ZnTe від хемічного складу.

I. Тверді розчини системи ZnSe–ZnS

Кристали твердого розчину $ZnSe_xS_{1-x}$ кристалізуються у структурі сфалериту, параметер ґратки якої змінюється від 0,554 (при $x = 0,08$) до 0,559 (при $x = 0,7$) за 300 К, а ширина забороненої зони – за законом $E_g(x) = 3,703 - 1,612x + 0,63x^2$ (еВ) [1].

Дефектний стан кристалів системи досліджено у роботах [2, 17]. Як видно із результатів досліджень катодолімінесценції (КЛ) (рис. 2), зміни самоактивованого свічення для складів, близьких до ZnSe і ZnS, різні. У разі складів, близьких до ZnSe, виникає SAL-свічення, а SA повністю загасає (рис. 2, а) [17]. Для складів з боку ZnS ($x > 0,7$) у спектрах КЛ SAL-свічення не виникає, а залишається смуга SA (рис. 2, с), перебудова якої подібна до тієї, що спостерігається для ZnS [12].

Отримані у роботі [17] зміни самоактивованого свічення підтверджуються розрахунками рівноваги власних точкових дефектів (ВТД) в ZnS і ZnSe [3, 18, 19]. Так, виявлений перехід від SA-свічення початкових зразків до SAL-свічення відповідає переходу від кристала з надлишком цинку до стехіометричного [20]. При цьому рівень Фермі опускається від його положення поблизу рівнів власних донорів під час надлишку міжвузлового цинку $Zn_i^{+(2+)}$ до акцепторних рівнів

$V_{Zn}^{2-(-)}$. У ZnSe, згідно розрахунків рівноваги ВТД, ділянка з надлишком цинку вужча і зразки, що вирощені за тим же тиском P_{Zn} , мають менший надлишок цинку $[Zn^{+}]$, ніж ZnS [20].

Для кристалів ZnS_xSe_{1-x} у ділянці складів $0,5 < x < 0,7$ можна спостерігати зміни, які типові і для ZnS, і для ZnSe. Це представлено на рис. 2, б, де присутні обидві смуги: SA, що зміщена в короткохвильову ділянку (приблизно на 260 меВ), і слабка SAL.

Кристалоквазіхімічні формули і дефектна підсистема ZnSe і ZnS n- та p-типу провідності були представлені у роботах [21, 22]. Оскільки ZnSe та ZnS можуть бути отримані як n-, так і p-типу провідності, можна виділити можливі

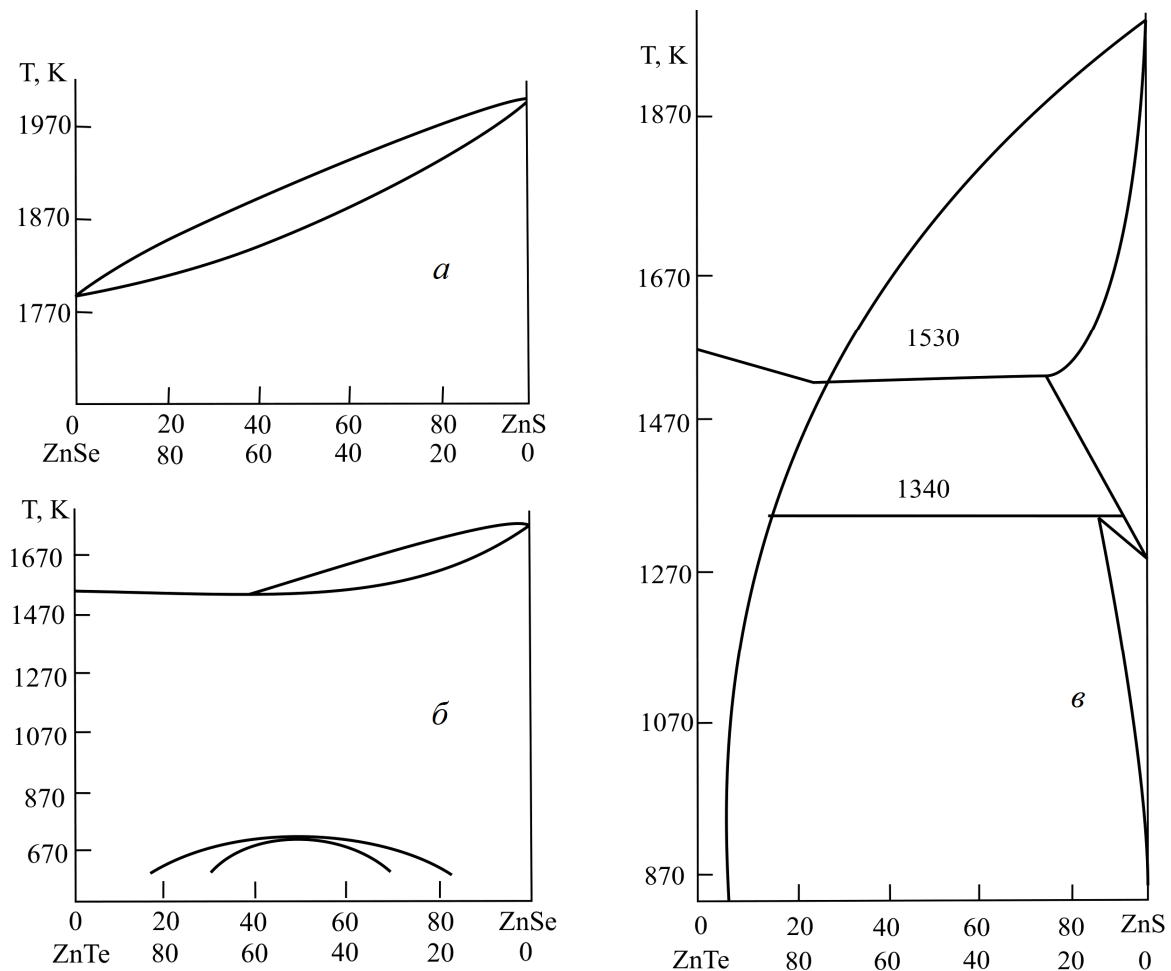


Рис. 1. Діаграми стану систем ZnS-ZnSe (а), ZnSe-ZnTe (б), ZnS-ZnTe (в) [16].

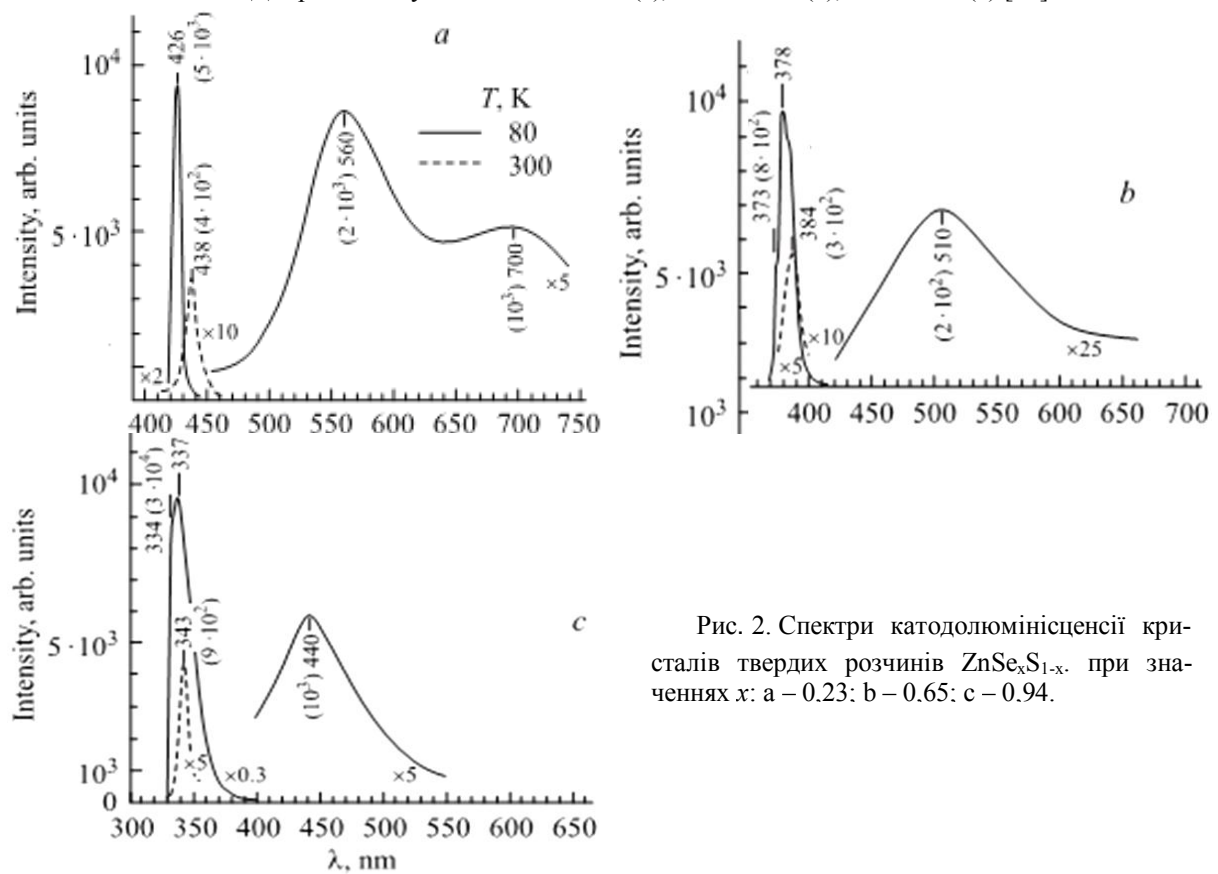


Рис. 2. Спектри катодолумінісценції кристалів твердих розчинів $\text{ZnSe}_x\text{S}_{1-x}$, при значеннях x : а – 0.23; б – 0.65; с – 0.94.

чотири типи утворення твердих розчинів ZnSe_xS_{1-x}: n-ZnSe–n-ZnS (I), n-ZnSe–p-ZnS (II), p-ZnSe–n-ZnS (III), p-ZnSe–p-ZnS (IV).

Кристалоквазіхімічну формулу твердого розчину n-ZnSe–n-ZnS (варіант I) запишемо так:

$$\left(\text{Zn}_{(1-\alpha_2+\alpha_2\gamma_2)(1-x)}^x \text{V}_{\alpha_2(1-\gamma_2)}^{//} \right)_{\text{Zn}} \left(\text{Se}_{(1-\alpha_1)x}^x \text{S}_{(1-\alpha_2)(1-x)}^x \text{V}_{\alpha_1\gamma_1x}^{\bullet} \text{V}_{\alpha_2(1-x)}^{\bullet\bullet} \right)_X \\ \left(\text{Zn}_{\alpha_1(1-\gamma_1)(1-\delta_1)x+\alpha_2(1-\gamma_2)(1-\delta_2)(1-x)}^{\bullet} \text{Zn}_{\alpha_1(1-\gamma_1)\delta_1x+\alpha_2(1-\gamma_2)\delta_2(1-x)}^{\bullet\bullet} \right)_i \left(\text{V}_{\text{Zn}}^{//} \text{V}_{\text{Se}}^{\bullet} \right)_{\alpha_1(1-\gamma_1)x}^{\prime} + \\ (\alpha_1(1+\gamma_1+\delta_1-\gamma_1\delta_1)x + \alpha_2(1+\gamma_2+\delta_2-\gamma_2\delta_2)(1-x))e' + \alpha_1xh^{\bullet}, \quad (1)$$

де $\alpha_1 = (0,0 - 0,3 \cdot 10^{-4})$ – атомна частка Zn, що визначена з ділянки гомогенності сполуки ZnSe за температури T=1420 K [5]; γ_1 – частина заміщених цинком вакансій у катіонній підґратці ZnSe ($\text{Zn}_{\text{Zn}}^{//}$) ($0 \leq \gamma_1 \leq 1$); δ_1 – частка двохзарядного міжвузлового цинку у ZnSe ($0 \leq \delta_1 \leq 1$); $\alpha_2 = (0,0 - 0,6 \cdot 10^{-4})$ – атомна частка Zn, що визначена з ділянки гомогенності сполуки ZnS за температури T=1720 K [5]; γ_2 – частина заміщених цинком вакансій у катіонній підґратці ZnS ($\text{Zn}_{\text{Zn}}^{//}$) ($0 \leq \gamma_2 \leq 1$); δ_2 – частка двохзарядного міжвузлового цинку у ZnS ($0 \leq \delta_2 \leq 1$); e' – електрони; $h^{\bullet}$ – дірки.

Концентрація дефектів (N) через їхні мольні долі α (β) буде рівна:

$$[\text{V}_{\text{Zn}}^{2-}] = A\alpha_2(1-\gamma_2)(1-x); \\ [\text{V}_{\text{Zn}}^{2-}\text{V}_{\text{Se}}^+] = A\alpha_1(1-\gamma_1)x; \\ [\text{V}_x^+] = A\alpha_1\gamma_1x; \\ [\text{V}_x^{2+}] = A\alpha_2(1-x);$$

$$[\text{Zn}_i^+] = A(\alpha_1(1-\gamma_1)(1-\delta_1)x + \alpha_2(1-\gamma_2)(1-\delta_2)(1-x)); \\ [\text{Zn}_i^{2+}] = A(\alpha_1(1-\gamma_1)\delta_1x + \alpha_2(1-\gamma_2)\delta_2(1-x)); \\ n = A(\alpha_1(1+\gamma_1+\delta_1-\gamma_1\delta_1)x + \alpha_2(1+\gamma_2+\delta_2-\gamma_2\delta_2)(1-x)); \\ p = A\alpha_1x \quad (2)$$

У даному випадку згідно (1) рівняння повної електронейтральності матиме вигляд:

$$2[\text{V}_{\text{Zn}}^{2-}] + [\text{V}_{\text{Zn}}^{2-}\text{V}_{\text{Se}}^+] + n = \\ = [\text{V}_x^+] + 2[\text{V}_x^{2+}] + [\text{Zn}_i^+] + 2[\text{Zn}_i^{2+}] + p. \quad (3)$$

Холлівську концентрацію носіїв струму знаходили із рівняння електронейтральності за умови: $n_H = n - p$.

У випадку варіанту II кристалоквазіхімічна формула утворення твердого розчину n-ZnSe–p-ZnS буде записана так:

$$\left(\text{Zn}_{((1-\alpha)+\alpha\gamma)x+(1-\beta)(1-\varepsilon)(1-x)}^x \text{V}_{((1-\beta)\varepsilon+\beta)(1-\mu)(1-x)}^{\prime\prime} \text{V}_{((1-\beta)\varepsilon+\beta)\mu(1-x)}^{\prime} \right)_{\text{Zn}} \\ \left(\text{Se}_{x(1-\alpha)}^x \text{S}_{1-x}^x \text{V}_{\alpha\gamma x}^{\bullet} \right)_X \left(\text{Zn}_{\alpha(1-\gamma)(1-\delta)x}^{\bullet} \text{Zn}_{\alpha(1-\gamma)\delta x+(1-\beta)\varepsilon(1-x)}^{\bullet\bullet} \right)_i \left(\text{V}_{\text{Zn}}^{//} \text{V}_{\text{Se}}^{\bullet} \right)_{\alpha(1-\gamma)x}^{\prime} + \\ + (\alpha x(1+\gamma+\delta-\gamma\delta) + (\varepsilon(2-2\beta+\mu-\mu\beta) + \mu\beta)(1-x))e' + (2(1-x)(\beta+\varepsilon-\beta\varepsilon) + \alpha x)h^{\bullet}, \quad (4)$$

де $\beta = (0,0 - 0,6 \cdot 10^{-4})$ – атомна частка Zn, що визначена з ділянки гомогенності сполуки ZnS за температури T=1720 K [5]; ε – частка міжвузлового двохзарядного цинку у міжвузлях ZnS ($0 \leq \varepsilon \leq 1$); μ – частка однозарядних вакансій цинку у ZnS ($0 \leq \mu \leq 1$).

Рівняння повної електронейтральності для випадку (4) запишемо наступним чином:

$$2[\text{V}_{\text{Zn}}^{2-}] + [\text{V}_{\text{Zn}}^{\prime}] + 2[\text{V}_{\text{Zn}}^{2-}\text{V}_{\text{Se}}^+] + n = \\ = [\text{V}_x^+] + [\text{Zn}_i^+] + 2[\text{Zn}_i^{2+}] + p. \quad (5)$$

Аналогічно для p-ZnSe–n-ZnS (варіант III) кристалоквазіхімічна формула буде мати такий вигляд:

$$\left(\text{Zn}_{(1-\beta)(1-\varepsilon)x+((1-\alpha)+\alpha\gamma)(1-x)}^x \text{V}_{((1-\beta)\varepsilon+\beta)\mu x}^{\prime} \text{V}_{((1-\beta)\varepsilon+\beta)(1-\mu)x+\alpha(1-\gamma)(1-x)}^{//} \right)_{\text{Zn}} \\ \left(\text{Se}_x^x \text{S}_{(1-\alpha)(1-x)}^x \text{V}_{\alpha(1-x)}^{\bullet\bullet} \right)_X \left(\text{Zn}_{\alpha(1-\gamma)(1-\delta)(1-x)}^{\bullet} \text{Zn}_{(1-\beta)\varepsilon x+\alpha(1-\gamma)\delta(1-x)}^{\bullet\bullet} \right)_i + \\ + 2x(\beta+\varepsilon-\beta\varepsilon)h^{\bullet} + ((\varepsilon(2-2\beta+\mu-\mu\beta) + \mu\beta)x + \alpha(1+\gamma+\delta-\gamma\delta)(1-x))e'. \quad (6)$$

У цьому випадку рівняння повної електро-нейтральності матиме вигляд:

$$2[V_{Zn}^{2-}] + [V_{Zn}^-] + n = 2[V_X^{2+}] + [Zn_i^+] + 2[Zn_i^{2+}] + p. \quad (7)$$

$$\begin{aligned} & \left(Zn_{(1-\beta_1)(1-\varepsilon_1)x+(1-\beta_2)(1-\varepsilon_2)(1-x)}^x V_{((1-\beta_1)\varepsilon_1+\beta_1)\mu_1x+((1-\beta_2)\varepsilon_2+\beta_2)\mu_2(1-x)}' \right)_{Zn} \\ & \left(V_{((1-\beta_1)\varepsilon_1+\beta_1)(1-\mu_1)x+((1-\beta_2)\varepsilon_2+\beta_2)(1-\mu_2)(1-x)}'' \right)_{Zn} \left(Zn_{(1-\beta_1)\varepsilon_1x+(1-\beta_2)\varepsilon_2(1-x)}^{**} \right)_i \\ & \left(Se_x^x S_{(1-x)}^x \right)_X + (2x(\beta_1 + \varepsilon_1 - \beta_1\varepsilon_1) + 2(1-x)(\beta_2 + \varepsilon_2 - \beta_2\varepsilon_2))h^* + \\ & + (x(\varepsilon_1(2-2\beta_1 + \mu_1 - \mu_1\beta_1) + \mu_1\beta_1) + (1-x)(\varepsilon_2(2-2\beta_2 + \mu_2 - \mu_2\beta_2) + \mu_2\beta_2))e'. \end{aligned} \quad (8)$$

У цьому випадку рівняння повної електро-нейтральності запишемо так:

$$2[V_{Zn}^{2-}] + [V_{Zn}^-] + n = 2[Zn_i^{2+}] + p. \quad (9)$$

I. Тверді розчини системи ZnSe-ZnTe

Кристали твердого розчину $ZnSe_xTe_{1-x}$ кристалізуються у структурі сфалериту, параметр ґратки якої змінюється від 0,6055 нм (при $x=0,1$) до 0,5668 нм (при $x=1,0$) за 300 К. Ширина забороненої зони змінюється за законом $E_g(x)=2,26-0,82x+1,23x^2$ (eB) [8].

Дефектний стан кристалів системи досліджено у роботах [23, 24, 25]. Тверді розчини $ZnSe_xTe_{1-x}$ утворюються за класичним механізмом заміщення з утворенням дефектів типу Te_{Se} , тобто телур заміщує селен. При цьому телур повинен стимулювати генерацію вакансій цинку V_{Zn} та міжвузлового селену Se_i [26].

Оскільки кристали $ZnSe_xTe_{1-x}$ мають електронну провідність, то рівень Фермі знаходиться у верхній половині забороненої зони матеріалу. В результаті у твердому розчині мають існувати одно- V_{Zn}^- та двократно V_{Zn}^{2-} негативно заряджені вакансії цинку. Вони мають акцепторну природу, а глибини залягання E_d їх рівнів складають відповідно (0,15-0,20) eB та (1,1-1,2) eB [6]. Міжвузловий селен Se_i не може забезпечити компенсацію негативного заряду, оскільки він утворює мілкі $[(-0,03) \text{ eB}]$ акцепторні рівні [6, 15]. У цьому процесі не беруть також участі мілкі

Кристалоквазіхімічна формула для варіанту IV (p-ZnSe-p-ZnS) буде мати вигляд:

донорні рівні однозарядних додатних вакансій селену V_{Se}^+ ($E_d \approx 0,03 \text{ eB}$ [15]), оскільки вони зайняті телуром. Єдино можливим ВТД донорного типу, який здатний компенсувати від'ємний заряд вакансій цинку, є міжвузловинний цинк Zn_i . Виходячи з викладеного вище, його концентрація повинна зростати зі збільшенням V_{Zn} , кількість яких, у свою чергу, залежить від концентрації Te .

На рис. 3 приведені спектри фотолюмінесценції сполук $ZnSe$ (а), $ZnTe$ (б) та твердого розчину $ZnSe_{0,3}Te_{0,7}$ (в) за 300 К. Найбільш характерні піки для даного твердого розчину спостерігаються за енергії 1,2 і 2,5 eB. Такі ж піки присутні і для фотолюмінесценції $ZnTe$. Тобто, у матеріалі $ZnSe_xTe_{1-x}$ для ділянок складів $x < 0,3$ переважають такі ж дефекти, як і у $ZnTe$. При $x > 0,8$ найбільш характерні піки відповідають енергії 2,6 eB (рис. 3), як у $ZnSe$. Отже, для даних складів переважають дефекти, які притаманні $ZnSe$. Для твердих розчинів ZnS_xTe_{1-x} при $0,3 < x < 0,8$ наявні дефекти, які характерні і для $ZnSe$, і для $ZnTe$, а їх вид і концентрація змінюються зі складом.

Кристалоквазіхімічні формули і дефектна підсистема $ZnTe$ n- та p-типу провідності були представлені у роботах [21, 27]. Оскільки $ZnSe$ та $ZnTe$ можуть бути отримані як n-, так і p-типу провідності, можна виділити також можливі чотири варіанти утворення твердих розчинів $ZnSe_xTe_{1-x}$: n-ZnSe-n-ZnTe (I), n-ZnSe-p-ZnTe (II), p-ZnSe-n-ZnTe (III), p-ZnSe-p-ZnTe (IV).

Кристалоквазіхімічна формула твердого розчину n-ZnSe-n-ZnTe (варіант I):

$$\begin{aligned} & \left(Zn_{(1-\alpha_1+\alpha_1\gamma_1)x+(1-\alpha_2+\alpha_2\gamma_2)(1-x)}^x V_{\alpha_2(1-\gamma_2)(1-x)}'' \right)_{Zn} \left(V_{Zn}^{//} V_{Se}^* \right)_{\alpha_1(1-\gamma_1)x} \\ & \left(Se_{(1-\alpha_1)x}^x Te_{(1-\alpha_2)(1-x)}^x V_{\alpha_1\gamma_1x}^* V_{\alpha_2(1-x)}^{**} \right)_X \left(Zn_{\alpha_1(1-\gamma_1)(1-\delta_1)x+\alpha_2(1-\gamma_2)(1-\delta_2)(1-x)}^* Zn_{\alpha_1(1-\gamma_1)\delta_1x+\alpha_2(1-\gamma_2)\delta_2(1-x)}^{**} \right)_i + \\ & + (\alpha_1(1+\gamma_1+\delta_1-\gamma_1\delta_1)x + \alpha_2(1+\gamma_2+\delta_2-\gamma_2\delta_2)(1-x))e' + \alpha_1xh^*, \end{aligned} \quad (10)$$

де $\alpha_1 = (0,0 - 0,3 \cdot 10^{-4})$ – атомна частка Zn, що визначена з ділянки гомогенності сполуки $ZnSe$ за температури $T=1420 \text{ K}$ [5]; γ_1 – частина вакансій, заміщених цинком у

катйонній підґратці $ZnSe$ ($Zn_{Zn}^{//}$) ($0 \leq \gamma_1 \leq 1$); δ_1 – частка двохзарядного міжвузлового цинку у $ZnSe$ ($0 \leq \delta_1 \leq 1$);

$\alpha_2 = (0,0 - 0,25 \cdot 10^{-3})$ – атомна частка цинку, яка визначена з ділянки гомогенності сполуки ZnTe за температури $T = 1380$ K [28];
 x – атомна частка надлишкового телуру;
 γ – частка атомів цинку у катіонних вузлах ($0 \leq \gamma \leq 1$);
 δ – диспропорціонування зарядового стану міжвузлового цинку Zn_i^x ($0 \leq \delta \leq 1$);
 e' – електрони;
 h^* – дірки.

У даному випадку, згідно (5), рівняння повної електронейтральності матиме вигляд:

$$2[V_{Zn}^{2-}] + [V_{Zn}^{2-}V_{Se}^{+}] + n = [V_X^{+}] + 2[V_X^{2+}] + [Zn_i^{+}] + 2[Zn_i^{2+}] + p \quad (11)$$

Холлівську концентрацію носіїв заряду знаходили із рівняння повної електронейтральності за умови: $n_H = n - p$.

У випадку варіанту II кристалоквазіхімічна формула утворення твердого розчину n-ZnSe-p-ZnTe буде така:

$$\begin{aligned} & \left(Zn_{((1-\alpha)+\alpha\gamma)x+(1-\beta)(1-x)}^x V_{\beta(1-x)}^{//} \right)_{Zn} \left(Te_{(1-\beta+\beta\chi)(1-x)}^x V_{\beta(1-\chi)(1-x)}^{**} \right)_X \\ & \left(Se_{x(1-\alpha)}^x V_{\alpha\gamma x}^* \right)_X \left(Zn_{\alpha(1-\gamma)(1-\delta)x}^* Zn_{\alpha(1-\gamma)\delta x}^{**} Te_{\beta(1-\chi)(1-x)}^{//} \right)_i \left(V_{Zn}^{//} V_{Se}^* \right)_{\alpha(1-\gamma)x}' + \\ & + (\alpha x (1 + \gamma + \delta - \gamma\delta)) e' + (2(1-x)\beta + \alpha x) h^*, \end{aligned} \quad (12)$$

де $\beta = (0,0 - 0,25 \cdot 10^{-3})$ – атомна частка телуру, яка визначена із ділянки гомогенності сполуки за температури $T = 1380$ K [28];
 χ – частка атомів телуру у власних вузлах

($0 \leq \chi \leq 1$);

u – атомна частка надлишкового цинку.

Для p-ZnSe-n-ZnTe (варіант III) кристалоквазіхімічна формула буде мати такий вигляд:

$$\begin{aligned} & \left(Zn_{(1-\beta)(1-\varepsilon)x+(1-\alpha)+\alpha\gamma(1-x)}^x V_{((1-\beta)\varepsilon+\beta)\mu x}^{//} V_{((1-\beta)\varepsilon+\beta)(1-\mu)x+\alpha(1-\gamma)(1-x)}^{//} \right)_{Zn} \\ & \left(Se_{x(1-\alpha)}^x Te_{(1-\alpha)(1-x)}^x V_{\alpha(1-x)}^{**} \right)_X \left(Zn_{\alpha(1-\gamma)(1-\delta)(1-x)}^* Zn_{(1-\beta)\varepsilon x+\alpha(1-\gamma)\delta(1-x)}^{**} \right)_i + \\ & + 2x(\beta + \varepsilon - \beta\varepsilon) h^* + ((\varepsilon(2 - 2\beta + \mu - \mu\beta) + \mu\beta)x + \alpha(1 + \gamma + \delta - \gamma\delta)(1-x)) e'. \end{aligned} \quad (13)$$

У цьому випадку рівняння повної електронейтральності можна представити так:

$$\begin{aligned} & 2[V_{Zn}^{2-}] + [V_{Zn}^{2-}] + n \\ & = 2[V_X^{2+}] + [Zn_i^{+}] + 2[Zn_i^{2+}] + p. \end{aligned} \quad (14)$$

Кристалоквазіхімічна формула для p-ZnSe-p-ZnTe (варіант IV) буде мати такий вигляд:

$$\begin{aligned} & \left(Zn_{(1-\beta_1)(1-\varepsilon_1)x+(1-\beta_2)(1-x)}^x V_{((1-\beta_1)\varepsilon_1+\beta_1)\mu_1 x}^{//} V_{((1-\beta_1)\varepsilon_1+\beta_1)(1-\mu_1)x+\beta_2(1-x)}^{//} \right)_{Zn} \\ & \left(Zn_{(1-\beta_1)\varepsilon_1 x}^{**} Te_{\beta_2(1-\chi)(1-x)}^{//} \right)_i \left(Se_{x(1-\beta_2+\beta_2\chi)(1-x)}^x V_{\beta_2(1-\chi)(1-x)}^{**} \right)_X + \\ & + (2x(\beta_1 + \varepsilon_1 - \beta_1\varepsilon_1) + 2(1-x)\beta_2) h^* + x(\varepsilon_1(2 - 2\beta_1 + \mu_1 - \mu_1\beta_1) + \mu_1\beta_1) e'. \end{aligned} \quad (15)$$

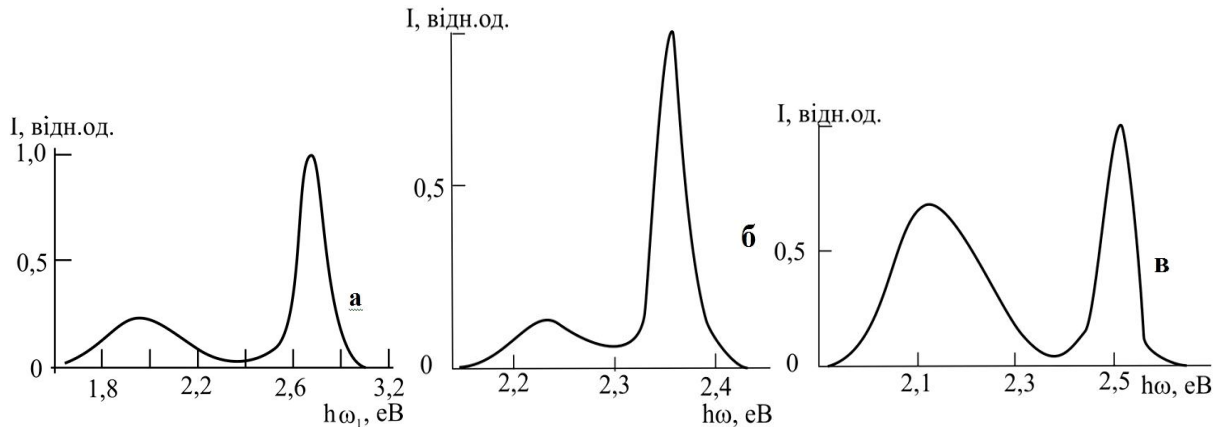


Рис. 3. Спектри фотолюмінесценції кристалів ZnSe (а) [5], ZnTe (б) та твердих розчинів $ZnSe_{0,3}Te_{0,7}$ (в) [23].

У цьому випадку рівняння повної електро-нейтральності запишемо так:

$$2[V_{Zn}^{2-}] + [V_{Zn}^{-}] + n = 2[V_{XA}^{2+}] + [Zn_i^{+}] + 2[Zn_i^{2+}] + p. \quad (16)$$

III. Тверді розчини системи ZnS–ZnTe

Легування цинк сульфур цинк телуридом можна описати за класичним механізмом: заміна

$$\begin{aligned} & \left(Zn_{(1-\alpha_1+\alpha_1\gamma_1)x+(1-\alpha_2+\alpha_2\gamma_2)(1-x)}^x V_{\alpha_1(1-\gamma_1)x+\alpha_2(1-\gamma_2)(1-x)}'' \right)_{Zn} \left(S_{(1-\alpha_1)x}^x Te_{(1-\alpha_2)(1-x)}^x V_{\alpha_1x+\alpha_2(1-x)}'' \right)_X \\ & \left(Zn_{\alpha_1(1-\gamma_1)(1-\delta_1)x+\alpha_2(1-\gamma_2)(1-\delta_2)(1-x)}^{\bullet} Zn_{\alpha_1(1-\gamma_1)\delta_1x+\alpha_2(1-\gamma_2)\delta_2(1-x)}'' \right)_i + \\ & + (\alpha_1(1+\gamma_1+\delta_1-\gamma_1\delta_1)x + \alpha_2(1+\gamma_2+\delta_2-\gamma_2\delta_2)(1-x))e^{\bullet}. \end{aligned} \quad (17)$$

У цьому випадку рівняння повної електро-нейтральності матиме вигляд:

$$2[V_{Zn}^{2-}] + n = 2[V_X^{2+}] + [Zn_i^{+}] + 2[Zn_i^{2+}]. \quad (18)$$

Кристалоквазіхімічна формула утворення твердого розчину для варіанту II n-ZnS–p-ZnTe буде наступною:

$$\begin{aligned} & \left(Zn_{(1-\beta)(1-x)+((1-\alpha)+\alpha\gamma)x}^x V_{\beta(1-x)+\alpha(1-\gamma)x}'' \right)_{Zn} \\ & \left(S_{(1-\alpha)x}^x Te_{(1-\beta+\beta\gamma)(1-x)}^x V_{\alpha x+\beta(1-\gamma)(1-x)}'' \right)_X \\ & \left(Zn_{\alpha(1-\gamma)(1-\delta)x}^{\bullet} Zn_{\alpha(1-\gamma)\delta x}'' Te_{\beta(1-\gamma)(1-x)}'' \right)_i + \\ & + 2\beta(1-x)h^{\bullet} + (\alpha(1+\gamma+\delta-\gamma\delta)x)e^{\bullet}. \end{aligned} \quad (19)$$

$$\begin{aligned} & \left(Zn_{(1-\beta)(1-\varepsilon)x+((1-\alpha)+\alpha\gamma)(1-x)}^x V_{((1-\beta)\varepsilon+\beta)\mu x}'' V_{((1-\beta)\varepsilon+\beta)(1-\mu)x+\alpha(1-\gamma)(1-x)}'' \right)_{Zn} \\ & \left(S_x^x Te_{(1-\alpha)(1-x)}^x V_{\alpha(1-x)}'' \right)_X \left(Zn_{\alpha(1-\gamma)(1-\delta)(1-x)}^{\bullet} Zn_{(1-\beta)\varepsilon x+\alpha(1-\gamma)\delta(1-x)}'' \right)_i + \\ & + 2x(\beta+\varepsilon-\beta\varepsilon)h^{\bullet} + ((\varepsilon(2-2\beta+\mu-\mu\beta)+\mu\beta)x + \alpha(1+\gamma+\delta-\gamma\delta)(1-x))e^{\bullet}. \end{aligned} \quad (21)$$

У цьому випадку рівняння електро-нейтральності матиме вигляд:

$$2[V_{Zn}^{2-}] + [V_{Zn}^{-}] + n = 2[V_X^{2+}] + [Zn_i^{+}] + 2[Zn_i^{2+}] + p. \quad (22)$$

$$\begin{aligned} & \left(Zn_{(1-\beta_1)(1-\varepsilon_1)x+(1-\beta_2)(1-x)}^x V_{((1-\beta_1)\varepsilon_1+\beta_1)\mu_1 x}'' V_{((1-\beta_1)\varepsilon_1+\beta_1)(1-\mu_1)x+\beta_2(1-x)}'' \right)_{Zn} \\ & \left(S_x^x Te_{(1-\beta_2+\beta_2\gamma)(1-x)}^x V_{\beta_2(1-\gamma)(1-x)}'' \right)_X \left(Zn_{(1-\beta_1)\varepsilon_1 x}'' Te_{\beta_2(1-\gamma)(1-x)}'' \right)_i + \\ & + (x(\varepsilon_1(2-2\beta_1+\mu_1-\mu_1\beta_1)+\mu_1\beta_1))e^{\bullet} + (2x(\beta_1+\varepsilon_1-\beta_1\varepsilon_1)+2(1-x)\beta_2)h^{\bullet}. \end{aligned} \quad (23)$$

У цьому випадку рівняння повної електро-нейтральності матиме вигляд:

атомів у аніонних підгратках із урахуванням особливостей дефектної підсистеми у бінарних сполуках ZnS і ZnTe. Аналогічно до попереднього, можна виділити 4 варіанта утворення твердих розчинів:

- n-ZnS–n-ZnTe (I);
- n-ZnS–p-ZnTe (II);
- p-ZnS–n-ZnTe (III);
- p-ZnS–p-ZnTe (IV).

Кристалоквазіхімічна формула утворення твердого розчину n-ZnS–n-ZnTe (варіант I), запишеться наступним чином:

У цьому випадку рівняння повної електро-нейтральності матиме вигляд:

$$2[V_{Zn}^{2-}] + [Te_i^{2-}] + n = 2[V_X^{2+}] + [Zn_i^{+}] + 2[Zn_i^{2+}] + p. \quad (20)$$

Кристалоквазіхімічна формула утворення твердого розчину для n-ZnS–p-ZnTe (варіант III) буде мати вигляд:

Кристали цинк сульфур р-типу провідності, які пов'язані з одно- та двозарядними вакансіями цинку, взаємодіють з кристалами цинк телуриду р-типу (варіант IV), які пов'язані з одно- та двозарядними вакансіями цинку та міжвузловим телу-ром, утворюючи твердий розчин за механізмом заміщення. Кристалохімічна формула для твердого розчину у цьому випадку матиме вигляд:

$$2[V_{Zn}^{2-}] + [V_{Zn}^{-}] + [Te_i^{2-}] + n = 2[V_X^{2+}] + [Zn_i^{+}] + p. \quad (24)$$

IV. Результати та обговорення

Результати проведених розрахунків концентрації точкових дефектів (N), вільних носіїв (n , p) та холлівської концентрації (n_H) на основі кристалоквазіхімічних формул (1) – (8) наведено на рис. 4. Переважаючими дефектами у твердому розчині n -ZnSe– n -ZnS (рис. 4 а) є одно- та двозарядні міжвузлові атоми цинку $[Zn_i^+]$, $[Zn_i^{2+}]$ і одно- та двозарядні вакансії у аніонній підґратці

$[V_X^+]$, $[V_X^{2+}]$. Як видно з рис. 4 а, при малих значеннях x переважають дефекти, що притаманні цинк сульфід, концентрація яких спадає із збільшенням x . Концентрація ж інших дефектів при цьому збільшується і при значеннях x близьких до 1, переважаючими є дефекти, які властиві ZnSe. Для кристалів $ZnSe_xS_{1-x}$ у ділянці складів $0,5 < x < 0,7$ спостерігаються дефекти, які типові як для ZnSe, так і для ZnS.

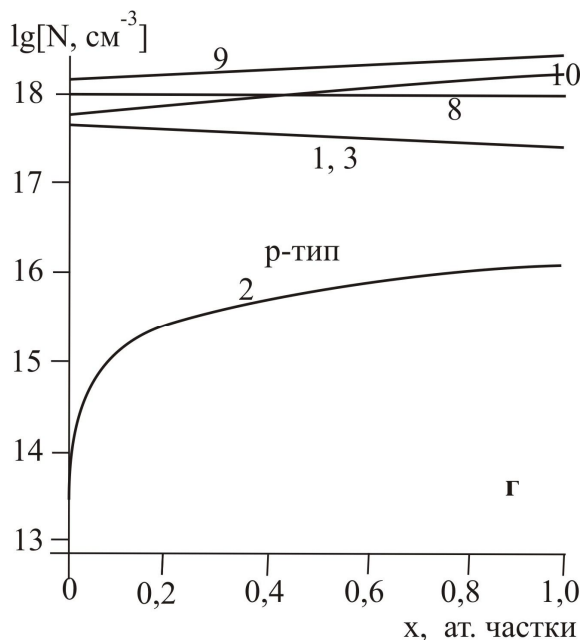
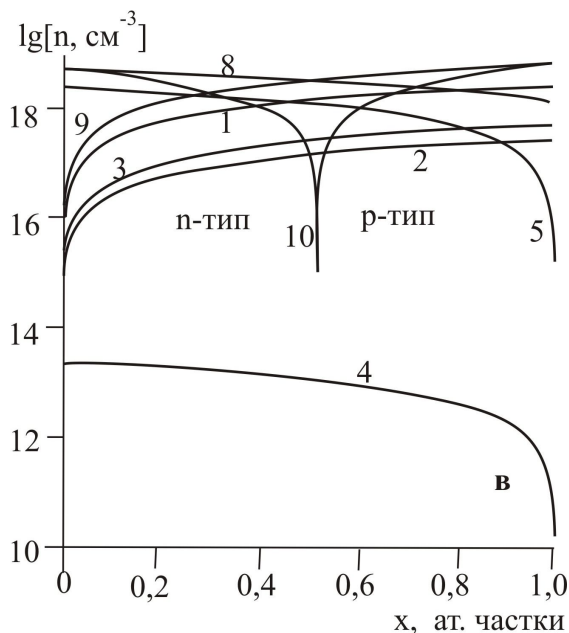
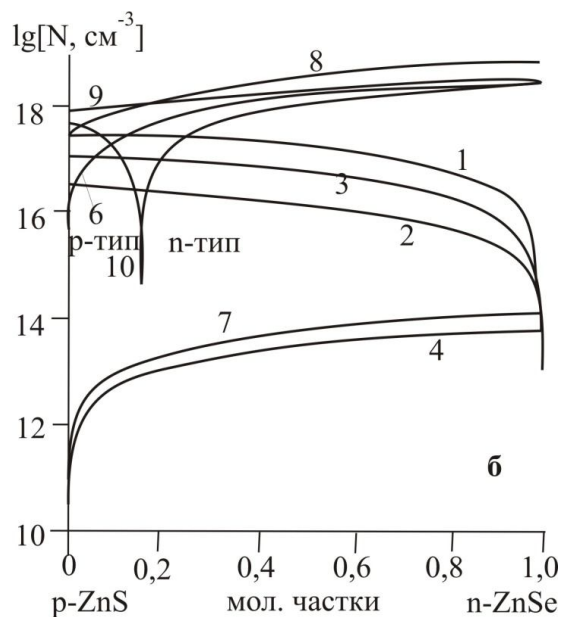
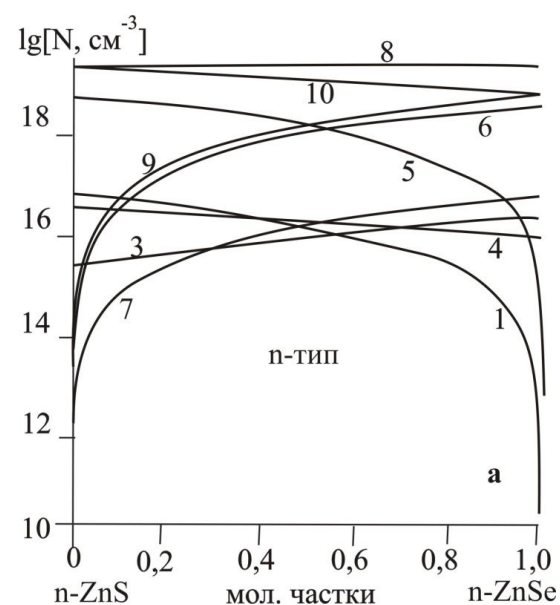


Рис. 4. Залежність концентрації точкових дефектів (N) та холлівської концентрації (n_H) від складу для твердих розчинів n -ZnSe– n -ZnS (а), n -ZnSe– p -ZnS (б), p -ZnSe– n -ZnS (в), p -ZnSe– p -ZnS (г): 1 – $[V_{Zn}^{2-}]$; 2 – $[V_{Zn}^-]$; 3 – $[Zn_i^{2+}]$; 4 – $[Zn_i^+]$; 5 – $[V_X^{2+}]$; 6 – $[V_X^+]$; 7 – $[V_{Zn}^{2-}V_{Se}^+]$; 8 – n ; 9 – p ; 10 – n_H .

У твердих розчинах $n\text{-ZnSe-p-ZnS}$ переважаючими дефектами, в залежності від складу, є одно- та двозарядні вакансії цинку, двозарядні міжвузлові атоми цинку $[\text{Zn}_i^{2+}]$ і однозарядні вакансії у аніонній підгратці $[\text{V}_\text{S}^+]$. Для складів $0 < x < 0,5$ домінують такі ж дефекти, як у ZnS , а для складів $0,7 < x < 1$ переважають дефекти, що притаманні ZnSe . Для кристалів $\text{ZnSe}_x\text{S}_{1-x}$ у ділянці складів $0,5 < x < 0,7$ спостерігаються дефекти, які типові як для ZnSe , так і для ZnS . Як видно з рис. 4 б, при малих значеннях x ($0 - 0,2$) є значною концентрація дірок (рис. 4 б, крива 8), тобто кристали мають p -тип провідності. Із збільшенням (x) відбувається зменшення концентрації дірок, конверсія провідності з p - на n -тип ($x=0,2$) і подальше зростання електронів (рис. 4 б, крива 7), відповідальними за які є однозарядні вакансії халькогену (рис. 4 б, крива 5).

Твердий розчин $p\text{-ZnSe-n-ZnS}$ при значеннях $x < 0,5$ має n -тип провідності (рис. 4 в, крива 6), відповідальними за який є двозарядні вакансії халькогену V_X^{2+} (рис. 4 в, крива 5). При $x = 0,5$ відбувається перерозподіл дефектів, конверсія типу провідності з n - на p -тип і подальше зростання концентрації дірок (рис. 4 в, крива 7), відповідальними за які є двозарядні вакансії цинку $\text{V}_{\text{Zn}}^{2-}$ (рис. 4 в, крива 1).

При значеннях $x \leq 0,5$ переважають дефекти, що властиві ZnS , для $x \geq 0,7$ переважаючими є дефекти ZnSe , а для значень $0,5 < x < 0,7$ існують дефекти, які властиві і ZnSe , і ZnS .

Для твердого розчину $p\text{-ZnSe-p-ZnS}$ переважаючими є двозарядні $\text{V}_{\text{Zn}}^{2-}$ та однозарядні вакансії цинку V_{Zn}^- та міжвузлові атоми цинку Zn_i (рис. 4 г), концентрація яких спадає із збільшенням x . При значеннях $x \leq 0,5$ концентрація основних дефектів відповідає їх концентрації у ZnS , при значеннях $x > 0,5$ концентрація дефектів прямує до їх концентрації у ZnSe .

Порівнюючи результати експериментальних досліджень, а також кристалохімічних розрахунків (рис. 4), можна стверджувати, що складі твердих розчинів серединних складів і дещо зміщених до цинк сульфиду ($0,5 \times 0,8$) мають найбільший спектр точкових дефектів, які є причиною особливої поведінки спектрів пропускання, а також спостережуваним розширюванням дифракційних ліній та росту концентрації дефектів паковки.

Результати проведених розрахунків концентрації точкових дефектів (N), вільних носіїв (n , p) та холлівської концентрації (n_H) на основі кристалоквазіхімічних формул (5) – (8) наведено на рис. 5. Переважаючими дефектами у твердому розчині $n\text{-ZnSe-n-ZnTe}$ (рис. 5 а) є одно- та дво-

зарядні міжвузлові атоми цинку $[\text{Zn}_i^+]$, $[\text{Zn}_i^{2+}]$ і одно- та двозарядні вакансії у аніонній підгратці $[\text{V}_\text{X}^+]$, $[\text{V}_\text{X}^{2+}]$. Як видно з рис. 5 а, при малих значеннях x переважають дефекти, притаманні цинк телуриду, концентрація яких спадає із збільшенням x . Концентрація ж інших дефектів при цьому збільшується і при значеннях x близьких до 1, переважаючими є дефекти, що властиві ZnSe . Для кристалів $\text{ZnSe}_x\text{S}_{1-x}$ у ділянці складів $0,3 < x < 0,8$ спостерігаються дефекти, які типові як для ZnSe , так і для ZnTe .

У твердих розчинах $n\text{-ZnSe-p-ZnTe}$ переважаючими дефектами, в залежності від складу, є одно- та двозарядні вакансії цинку, двозарядні міжвузлові атоми цинку $[\text{Zn}_i^{2+}]$ і одно та дво-

зарядні вакансії у аніонній підгратці $[\text{V}_\text{X}^+]$, $[\text{V}_\text{X}^{2+}]$. Для складів $0 < x < 0,3$ домінують такі ж дефекти, як й у ZnTe , а для складів $0,8 < x < 1$ переважають дефекти, що притаманні ZnSe . Для кристалів $\text{ZnSe}_x\text{Te}_{1-x}$ у ділянці складів $0,3 < x < 0,8$ спостерігаються дефекти, які типові як для ZnSe , так і для ZnS . Як видно з рис. 5 б, при малих значеннях x ($0 - 0,2$) є значною концентрація дірок (рис. 5 б, крива 8), тобто кристали мають p -тип провідності. Із збільшенням (x) відбувається зменшення концентрації дірок, конверсія провідності з p - на n -тип ($x=0,2$) і подальше зростання електронів (рис. 5 б, крива 7), відповідальними за які є однозарядні вакансії халькогену (рис. 5 б, крива 5).

Твердий розчин $p\text{-ZnSe-n-ZnTe}$ при значеннях $x < 0,3$ має n -тип провідності (рис. 5 в, крива 6), відповідальними за який є двозарядні вакансії халькогену V_X^{2+} (рис. 5 в, крива 5). При $x = 0,5$ відбувається перерозподіл дефектів, конверсія типу провідності з n - на p -тип і подальше зростання концентрації дірок (рис. 5 в, крива 7), відповідальними за які є двозарядні вакансії цинку $\text{V}_{\text{Zn}}^{2-}$ (рис. 5 в, крива 1).

При значеннях $x \leq 0,3$ переважають дефекти, що властиві ZnTe , для $x \geq 0,8$ переважаючими є дефекти ZnSe , для значень $0,3 < x < 0,8$ існують дефекти, які властиві і ZnSe , і ZnTe .

Для твердого розчину $p\text{-ZnSe-p-ZnTe}$ переважаючими є двозарядні $\text{V}_{\text{Zn}}^{2-}$ та однозарядні вакансії цинку V_{Zn}^- та міжвузлові атоми цинку (рис. 5 г), концентрація яких спадає із збільшенням x . При значеннях $x \leq 0,5$ концентрація основних дефектів відповідає їх концентрації у ZnS , при значеннях $x > 0,5$ концентрація дефектів прямує до їх концентрації у ZnSe .

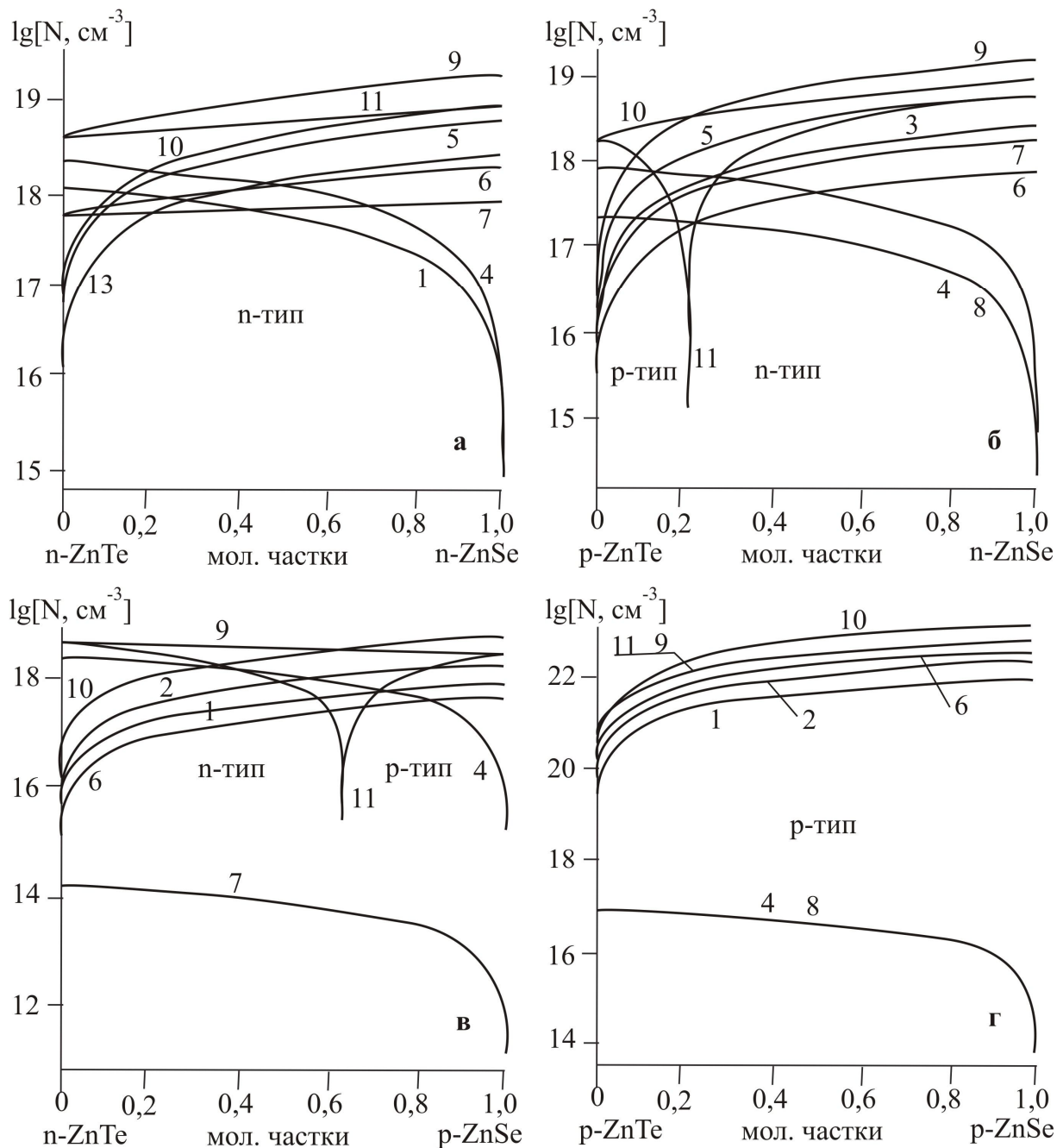


Рис. 5. Залежність концентрації точкових дефектів (N) та холлівської концентрації (n_H) від складу для твердого розчину n-ZnSe-n-ZnTe(а), n-ZnSe-p-ZnTe(б), p-ZnSe-n-ZnTe(в), p-ZnSe-p-ZnTe(г): 1 – $[V_{Zn}^{2-}]$; 2 – $[V_{Zn}^{2-}V_{Se}^{+}]$; 3 – $[Zn_i^{2+}]$; 4 – $[Zn_i^{+}]$; 5 – $[V_X^{+}]$; 6 – $[V_X^{2+}]$; 7 – n; 8 – p; 9 – n_H .

Для твердого розчину n-ZnS-n-ZnTe концентрації дефектів, вільних носіїв та холлівської концентрації зростають із збільшенням кількості цинку сульфур (x) (рис. 6 а).

Тверді розчини p-ZnS-n-ZnTe і n-ZnS-p-ZnTe характеризуються перерозподілом дефектів та носіїв заряду, а отже наявністю в них p-n- та n-p-переходів. Отримані залежності концентрацій дефектів (N) та носіїв струму (n_H) від складу твердого розчину (x), підтверджують, що для складів $0 < x < 0,5$ домінують такі ж дефекти, як у

ZnTe, а для складів $0,7 < x < 1$ переважають дефекти, що притаманні ZnS. Для кристалів ZnS_xTe_{1-x} у ділянці складів $0,5 < x < 0,7$ спостерігаються дефекти, які типові як для ZnTe, так і для ZnS. (рис. 6 б, в).

Для твердого розчину p-ZnS-p-ZnTe із збільшенням кількості ZnS (x) концентрації більшості дефектів, вільних носіїв заряду та холлівської концентрації зростають, а концентрація двозарядних вакансій в аніонній підґратці спадає (рис. 6 г, крива 4).

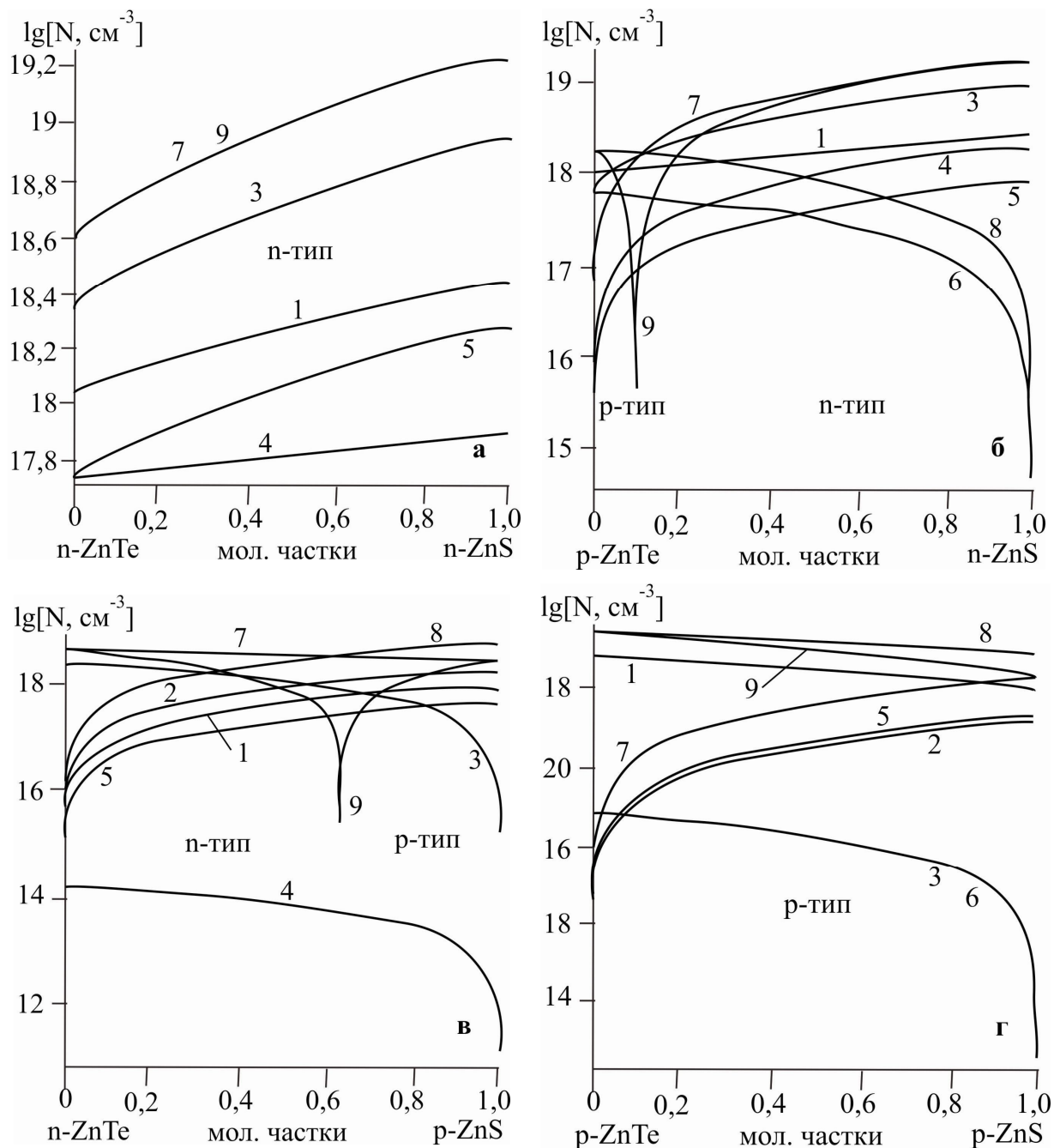


Рис. 6. Залежність концентрації точкових дефектів (N) та холлівської концентрації (n_H) від складу для твердого розчину n-ZnS–n-ZnTe(а), n-ZnS–p-ZnTe(б), p-ZnS–n-ZnTe(в), p-ZnS–p-ZnTe(г): 1 – $[V_{Zn}^{2-}]$; 2 – $[Zn_i^{2+}]$; 3 – $[Zn_i^+]$; 4 – $[V_{Zn}^-]$; 5 – n.

Висновки

1. На основі результатів експериментальних досліджень вперше розроблені кристалоквазі-хімічні формули та рівняння повної електро-нейтральності твердих розчинів ZnSe–ZnS, ZnSe–ZnTe, ZnS–ZnTe із різним вихідним відхиленням від стехіометричного складу у базових сполуках (n- і p-типу провідності).

2. Показано, що переважаючими дефектами у $ZnSe_xS_{1-x}$ є одно- та двозарядні міжвузлові атоми цинку Zn_i^+ , Zn_i^{2+} і одно- та двозарядні вакансії у аніонній підгратці V_X^+ , V_X^{2+} (n-ZnSe–n-ZnS). У твердих розчинах n-ZnSe–p-ZnS – одно- та двозарядні вакансії цинку V_{Zn}^- , V_{Zn}^{2-} , двозарядні міжвузлові атоми цинку Zn_i^{2+} і однозарядні ва-

кансії у аніонній підґратці V_X^+ . Для $p\text{-ZnSe-n-ZnS}$ при $x < 0,5$ матеріал має n-тип провідності, відповідальними за який є двозарядні вакансії халькогену V_X^{2+} . За $x = 0,5$ відбувається перерозподіл дефектів, конверсія типу провідності з n- на p-тип і подальше зростання концентрації дірок, відповідальними за які є двозарядні вакансії цинку V_{Zn}^{2-} . У $p\text{-ZnSe-p-ZnS}$ домінують двозарядні V_{Zn}^{2-} та однозарядні V_{Zn}^- вакансії цинку та міжвузлові атоми цинку.

3. У твердих розчинах $ZnSe_xTe_{1-x}$ на основі $n\text{-ZnSe}$ домінують міжвузлові атоми цинку Zn_i^+ , Zn_i^{2+} та однозарядні вакансії в аніонній підґратці V_X^+ ; p-тип з боку ZnSe визначають одно- та двозарядні вакансії цинку V_{Zn}^+ , V_{Zn}^{2+} ; p-тип з боку ZnTe ($x < 0,2$ у $n\text{-ZnSe-p-ZnTe}$ і $x < 0,6$ у $p\text{-ZnSe-p-ZnTe}$)

відповідальними є двозарядні вакансії цинку V_{Zn}^{2+} та міжвузловий телур Te_i^{2-} ; у твердих розчинах на основі $n\text{-ZnTe}$ переважають двозарядні вакансії халькогену V_X^{2+} та міжвузловий цинк Zn_i^{2+} ($x < 0,7$ у $p\text{-ZnSe-n-ZnTe}$ і $x < 0,4$ у $n\text{-ZnSe-n-ZnTe}$).

4. Тверді розчини ZnS_xTe_{1-x} на основі $n\text{-ZnS-p-ZnTe}$ за $x > 0,1$ мають n-тип провідності, відповідальними за який є вакансії халькогену V_X^{2+} , р-тип ($x < 0,1$) визначають двозарядні вакансії цинку V_{Zn}^{2-} та міжвузлові атоми телуру Te_i^{2-} . У твердих розчинах $p\text{-ZnS-n-ZnTe}$ з боку ZnTe домінують Zn_i^{2+} , а з боку ZnS – V_{Zn}^{2-} , V_{Zn}^- , Te_i^{2-} , у $p\text{-ZnS-p-ZnTe}$ – переважаючими є V_{Zn}^{2-} , V_{Zn}^- та Te_i^{2-} , концентрація яких спадає із збільшенням x ; для $n\text{-ZnS-n-ZnTe}$ характерними є V_X^{2+} , Zn_i^+ , Zn_i^{2+} .

Література

1. Берченко Н.Н. Полупроводниковые твердые растворы и их применение. Справочные таблицы // Н.Н. Берченко, В.Е. Кревс, В.Г. Средин. – Москва: Воениздат, 1982. – 208 с.
2. Барсукова Е.Л. Получение новых кристаллических матриц ZnS_xSe_{1-x} для лазерных сред среднего ИК-диапазона / Е.Л. Барсукова, Л.И. Постнова, В.И. Левченко // Материаловедение и технология. Диэлектрики. – 2007. – №1. – С. 31-33.
3. Морозова Н.К. Сульфид цинка. Получение и оптические свойства / Н.К. Морозова, В.А. Кузнецов. – Москва: Наука, 1987. – 200 с.
4. Massalski T.B. Binary allous phase diagrams / T.B. Massalski, H. Okamoto, P.R. Subramarian, L. Kacprzak // 2nd edition, Materials Park, OH. USA: ASM. – 1990. – p. 1032.
5. Морозова Н.К. Селенид цинка. Получение и оптические свойства / Н.К. Морозова, В.А. Кузнецов, В.Д. Рыжиков и др. – Москва: Наука, 1992. – 96 с.
6. Недеогло Д.Д. Электрические и люминисцентные свойства селенида цинка / Д.Д. Недеогло, А.В. Симашкевич. – Кишинёв: Штиинца, 1984. – 150 с.
7. Абрикосов Н.Х. Полупроводниковые халькогениды и сплавы на их основе / Н.Х. Абрикосов, В.Ф. Банкина, Л.В. Порецкая. – Москва: Наука, 1975. – 219 с.
8. Лотт К.П. Проблемы физики соединений A_2B_6 / К.П. Лотт, Ю.А. Варвас // Вильнюс. – 1972. – С. 264-268.
9. Семилетов И.А. Тетраэдрические и октаэдрические ковалентные радиусы / И.А. Семилетов // Кристаллография. – 1976. – Т. 21, № 4. – С. 752-758.
10. Махній В.П. Вплив типу домішкових дефектів на структурні властивості дифузійних шарів селеніду цинку / В.П. Махній, Н.Д. Паранський, О.М. Сльотов, І.В. Ткаченко // Фізика і хімія твердого тіла. – 2003. – Т. 4, № 3. – С. 426-429.
11. Fischer A.G. Solubility of ZnSe and ZnTe in Cd / A.G. Fischer, R.J. Paff // J. Chem. and Phys. Solids. – 1962. – V. 23, № 10. – P. 1479-1480.
12. Горюнова Н.А. О твердых растворах в системе ZnSe–GaAs / Н.А. Горюнова, Н.Н. Федорова // ФТТ. – 1959. – Т. 1, № 2. – С. 344.
13. Шалимова К.В. О полиморфизме ZnSe / К.В. Шалимова, А.Ф. Андрушко, И.О. Дима // Кристаллография. – 1965. – Т. 10, № 4. – С. 497-500.
14. Пашинкин А.С. О полиморфизме некоторых халькогенидов цинка и кадмия / А.С. Пашинкин, Г.Н. Тищенко, И.В. Корнеева и др. // Кристаллография. – 1960. – Т. 5, № 2. – С. 261-267.
15. Георгобиани А. Н. Проблемы создания инжекционных светодиодов на основе широкозонных полупроводниковых соединений A_2B_6 / А.Н. Георгобиани, М.Б. Котляревский // Изв. АН СССР. Сер. физ. – 1985. – Т. 49, № 10. – С. 1916-1922.
16. Tomashik V.N. The physico-chemical interaction in the Cd, Zn || S, Se ternary reciprocal system // Izv. AN SSSR. Neorgan. Materialy. – 1981. – V. 17, № 6. – P. 1116-1117.

17. **Морозова Н.К.** Исследование влияния кислорода на спектры катодолюминесценции и ширину запрещенной зоны ZnS_xSe_{1-x} // Физика и техника полупроводников / Н.К. Морозова, И.А. Каретников, Д.А. Мидерос и др. – 2006. – Т. 40, № 10. – С. 1185-1191.
18. **Пашенко Ю.А.** Автореф. канд. дис. – Москва: МЭИ. – 1986.
19. **Morozova N.K.** Proc. 2nd Int. Congress on Radiation Physics and Chemistry of Inorganic Materials, High Current Electronics, and Modification of Materials with Particle Beams and Plasma Flows / N.K. Morozova, E.M. Gavrishchuk, D.A. Mideros. – Tomsk, 2006. – 713 p.
20. **Морозова Н.К.** Преобразование центров люминесценции CVD-ZnS при газостатировании / Н.К. Морозова, И.А. Каретников, В.Г. Плотниченко, Е.М. Гавришук, Э.В. Яшина, В.Б. Иконников // Физика и техника полупроводников. – 2004. – Т. 38, № 1. – С. 39-43.
21. **Межиловська Л.Й.** Кристалоквазіхімічні формули і точкові дефекти нестехіометричного цинк селеніду / Межиловська Л.Й., Бабушак Г.Я., Жуковські П.В. // Фізика і хімія твердого тіла. – 2006. – Т. 7, №3. – С. 527-532.
22. **Межиловська Л.Й.** Дефектна підсистема і фізико-хімічні властивості цинк сульфід / Межиловська Л.Й., Бабушак Г.Я. // Фізика і хімія твердого тіла. – 2007. – Т. 8, №1. – С. 128-134.
23. **Махній В.П.** Дослідження природи оранжевої смуги люмінесценції кристалів $ZnSe<Te>$ / В.П. Махній, М.М. Сльотов, О.В. Стець, І.В. Ткаченко // Науковий вісник Чернівецького університету. Фізика. Електроніка. – Чернівці, 2001. – Вип. 112. – С. 75-77.
24. **Соболевская Р.Л.** Некоторые свойства слоев твердых растворов $ZnSeTe$ полученных жидкостной эпитаксией из солей / Р.Л. Соболевская. – С. 75-79.
25. **Ушаков В.В.** Микрофотолюминесценция нелегированного монокристаллического теллурида цинка, полученного неравновесными паровыми методами / В.В. Ушаков, Ю.В. Клевков // ФТП. – 2005. – Т. 39, № 9. – С. 1029-1033.
26. **Ваксман Ю.В.** Излучительная рекомбинация в монокристаллах цинка, активированных кислородом / Ю.Ф. Ваксман // Физика и техника полупроводников. – 1995. – Т. 29, вып. 2. – С. 346-348.
27. **Гургула Г.Я.** Дефектна підсистема і механізми самолегуювання у кристалах цинк телуриду / Гургула Г.Я. // Фізика і хімія твердого тіла – 2011. – Т. 12, №1. – С. 153-158.
28. **Smith J.** A high temperature study of native defects in $ZnTe$. / Smith J. // J. Phys. Chem. Solids. Pergamon Press. – 1971. – V.32. – P. 2201-2209.

Фреїк Дмитро Михайлович – доктор хімічних наук, професор, завідувач кафедри фізики і хімії твердого тіла.

Гургула Галина Ярославівна – науковий співробітник Фізико-хімічного інституту.

Бойчук Володимира Михайлівна – кандидат хімічних наук, доцент кафедри теоретичної та експериментальної фізики.

Вінтоняк Тетяна Петрівна – студентка фізико-технічного факультету.

Рецензент

Татарчук Т.Р. – кандидат хімічних наук, доцент кафедри неорганічної та фізичної хімії Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника.

УДК 621.315.592

І.М. Будзуляк, Л.М. Гуменюк, Р.В. Ільницький, І.П. Яремій

Катодні матеріали літієвих джерел струму на основі TiO_2 , допованого ніобієм

*Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,
вул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, 76025, Україна*

Приведені результати дослідження TiO_2 , допованого ніобієм, отриманого методом золь-гель технології, як електродного матеріалу в літієвих джерелах струму (ЛДС). Отриманий матеріал відпалювався за температури 673 К і 1123 К. Встановлено, що питома ємність допованого і відпаленого діоксиду титану на 20% більша, ніж вихідного діоксиду титану.

Ключові слова: діоксид титану, допування, літієві джерела струму.

I.M. Budzulyak, L.M. Gumenyuk, R.V. Ilnytsky, I.P. Yaremiy

Cathode Materials of Lithium Power Sources based on Nb-doped TiO_2

*Vasyl Stefanyk' Precarpathian National University,
57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76025, Ukraine*

This paper describes general study of Nb-doped TiO_2 by sol-gel technology from its synthesis and to its use as electrode material in the LPS. Obtained materials annealed at 400 and 850°C. It was found that specific capacity of doped and annealed TiO_2 is 20% more than of original titanium dioxide.

Key words: titanium dioxide, doping, lithium power sources.

Стаття поступила до редакції 14.10.2011; прийнята до друку 25.01.2012.

Вступ

Отримання нових та модифікація відомих матеріалів для катодів літієвих джерел струму (ЛДС) є важливою проблемою в галузі малої енергетики. Серед таких матеріалів особливу увагу до себе привертає діоксид титану, структура та фізико-хімічні властивості якого задовольняють основні показники властивостей, які притаманні катодним матеріалам ЛДС [1-3]. Крім того, TiO_2 відносно легко модифікувати у потрібному напрямку шляхом термічного відпалу та лазерної обробки, а також шляхом впровадження чужорідної домішки.

У даній статті досліджено властивості діоксиду титану, допованого ніобієм, та можливості його застосування в якості катодного матеріалу ЛДС. Ніобій є донорною домішкою і, згідно досліджень [4], зменшує опір діоксиду титану, що

в принципі й було основною причиною отримання і дослідження такого композиту.

І. Методи дослідження

Синтез наноматеріалу діоксид титану, допованого ніобієм, здійснювали за золь-гель технологією. В якості прекурсорів використовували ізопропоксид титану і етоксид ніобію у співвідношенні 80:20 за молярною масою, які змішувалися в ізопропанолі, після чого каплями додавали розчин HCl у дейонізованій воді до $\text{pH}=2$. Отримані порошки відпалювалися за температури 673 К і 1123 К протягом однієї години.

Х-проміневу фазову аналізу порошоків проводили на дифрактометрі XRD-diffractometer D/MAX-2200 ("Rigaku", Japan) з випромінюванням $\text{CuK}\alpha$ і кроком сканування $0,05^\circ$.

Спектр поглинання інфрачервоного діяпазону визначали FTIR-spectrophotometr Nicolet 6700 у ділянці від 1000 до 4000 см^{-1} .

Електрохімічні дослідження проводили з формуванням двохелектродних моделей ЛДС. В якості аноду використовували металічний літій, який наносився на нікелеву сітку в рукавичному боксі. Катодом служив досліджуваний матеріал з додаванням струмопровідної добавки (ацетиленової згури), в'язучого агента у масовому співвідношенні 85:10:5. Маса нанодисперсного діоксиду титану не перевищувала 7 мг. Електрохімічна взаємодія забезпечувалася електролітом 1М розчином LiBF_4 в γ -бутиролактоні. Метод імпедансної спектроскопії застосовували для моделей ЛДС в діяпазоні частот 10^{-2} – 10^5 Гц за допомогою вимірювального комплексу "AUTOLAB-12".

Характер зв'язків атомів у матеріалах до і після інтеркаляції йонами літію визначався раманівською спектроскопією за допомогою потрійного спектрометра T64000 Jobin-Yvon (1800 лін/мм, роздільна здатність $\approx 1 \text{ см}^{-1}$).

II. Результати та обговорення

На рис. 1 зображені X-проміневі дифрактограми синтезованого діоксиду титану і TiO_2 , допованого ніобієм. Концентрація ніобію в синтезованому нами порошку становила 20% за молярною масою і, відповідно, із знятих X-проміневих дифрактограм видно, що основною фазою матеріалу є анатазна TiO_2 , оскільки піки при значеннях подвійного кута $2\theta = 25,24^\circ$; $36,98^\circ$; $48,02^\circ$, що за [5] належать фазі анатазу. Допований і відпалений за 1123 К діоксид титану характеризується структурою $\text{Nb}_2\text{O}_7\text{Ti}$ із просторовою групою $A12/M1$ (рис. 1b).

За шириною основних піків X-проміневих дифрактограм за рівнянням Шеррера було визна-

чено розмір кристалітів, які становили 4; 9,8; 12,8; 19 нм для чистого діоксиду титану, допованого і відпаленого за 673 К і 1123 К відповідно. За 1123 К відбувається спікання наночастинок і, відповідно, збільшення розмірів кристалітів ОКР.

На рис. 2 зображені інфрачервоні спектри допованого і відпаленого матеріалу. Для випадків *a* і *b*, на відміну від інших, притаманна широка смуга абсорбції у ділянці 3000–4000 см^{-1} , що, згідно [6], належать зв'язкам ОН-груп. Залежності для відпалених матеріалів характеризуються зменшенням абсорбційного піку в цій ділянці спектру, що пояснюється зменшенням ОН-груп після відпалу зразків. Для кривих спостерігається характерний пік за 1657 см^{-1} , який притаманний сполуці Nb_2O_5 [7]. Найінтенсивніше цей пік проявляється для першого випадку (допованого без відпалу), в інших – інтенсивність піку зменшується, що свідчить про зміну зв'язків під час відпалу як слолюки. Пік за 2368 см^{-1} характеризує взаємодію між Ti і Nb, що відповідає рис. 2e.

Розрядні характеристики синтезованих і відпалених матеріалів представлені на рис. 3. При розряді ЛДС застосовувався струм величиною 20 мкА. Крім цього, для порівняння зображено розрядну криву для вихідного діоксиду титану, синтезованого за такою же технологією.

Як видно з отриманих даних (рис. 3), відпалені матеріали показали ємність $\sim$ на 20% більшу, ніж ємність вихідного TiO_2 . Допований, невідпалений матеріал показав меншу ємність відносно TiO_2 через присутність у зразку води, про що свідчить рис. 2b. Таким чином, отримані результати показують на покращення електрохімічних властивостей діоксиду титану, допованого ніобієм, за умов збереження структури анатазу, разом з тим після перекристалізації в даному випадку енергетичні параметри допованого діоксиду титану дещо покращуються порівняно з відпаленим за 673 К.

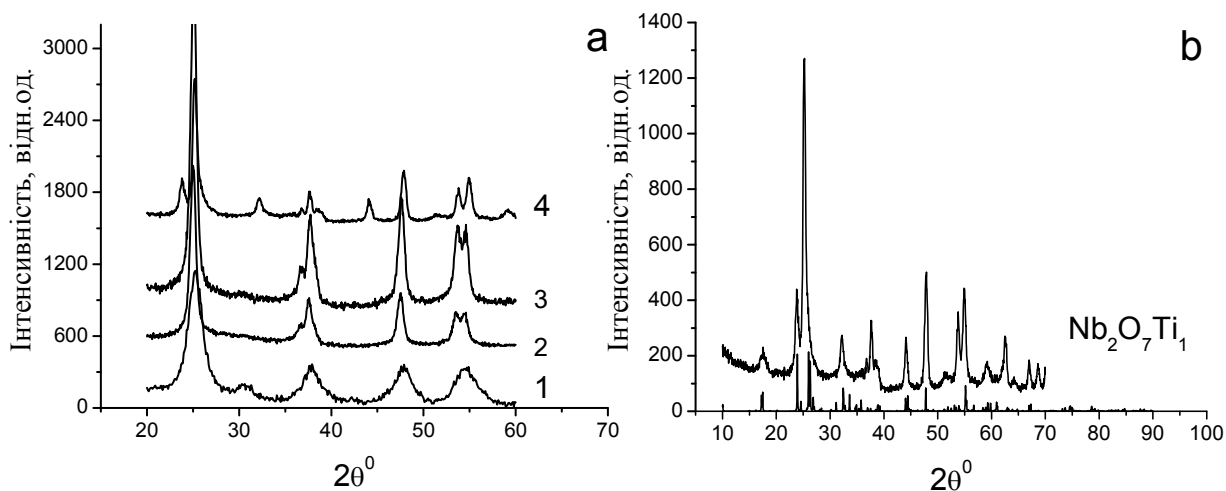


Рис. 1. X-проміневі дифрактограми синтезованих нанокристалічних порошків: а – спектри синтезованих порошків: 1 – TiO_2 ; 2 – TiO_2 -Nb; 3 – TiO_2 – Nb (673K); 4 – TiO_2 -Nb (1123K); б – спектри діоксиду титану, допованого ніобієм і відпаленого за 1123 К.

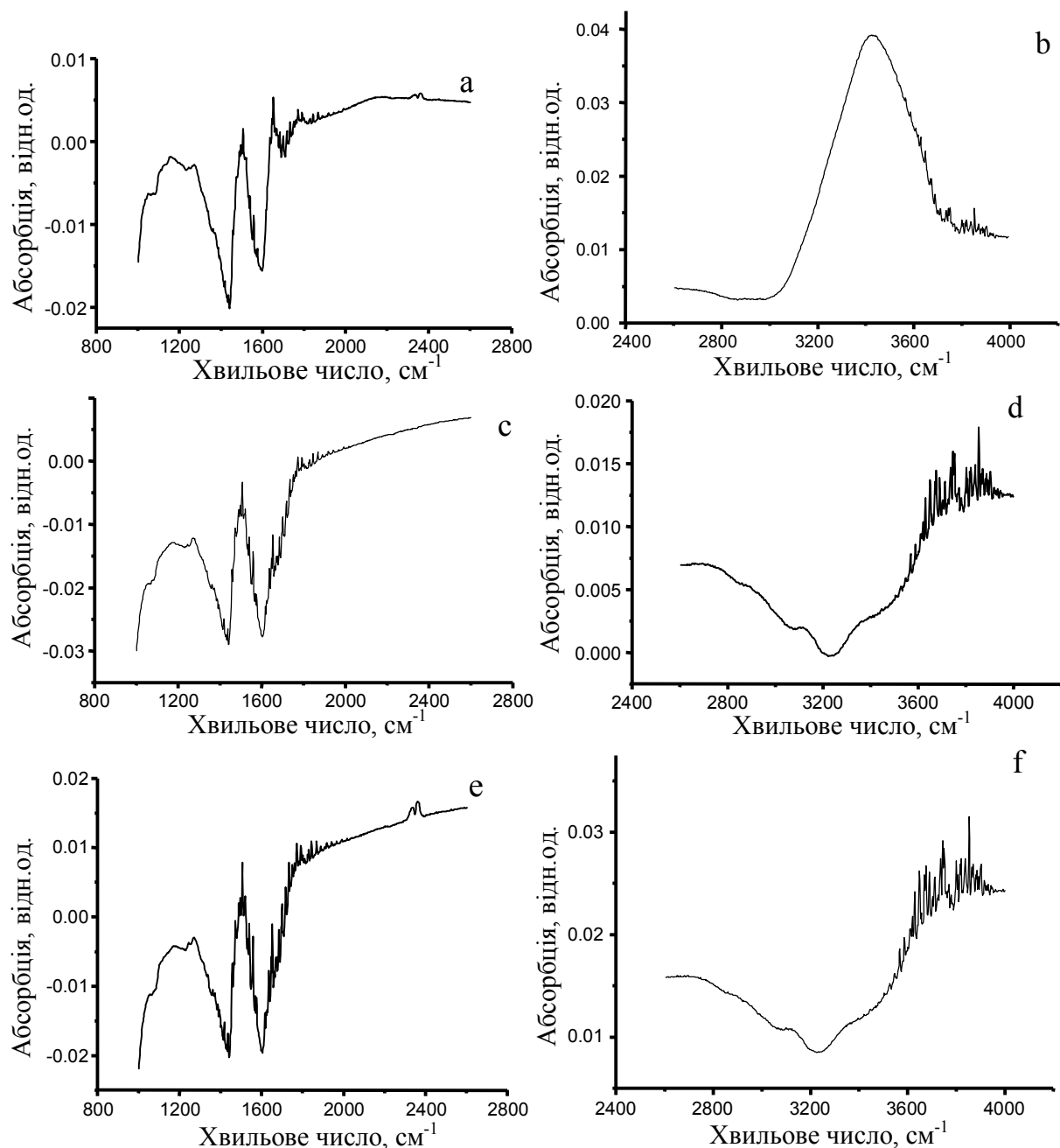


Рис. 2. ІЧ-спектри невідпаленого $\text{TiO}_2\langle\text{Nb}\rangle$ (а, б) та $\text{TiO}_2\langle\text{Nb}\rangle$, відпаленого за 673 і 1123 К (с, д; е, ф) відповідно.

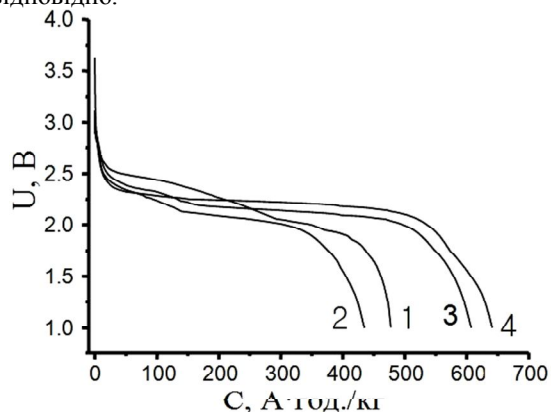


Рис. 3. Розрядні криві для синтезованих матеріалів: 1 – TiO_2 ; 2 – $\text{TiO}_2\text{-Nb}$; 3 – $\text{TiO}_2\text{-Nb}$ (673 К); 4 – $\text{TiO}_2\text{-Nb}$ (1123 К).

Імпедансна спектроскопія представлена графіками на початковій стадії інтеркалювання (рис. 4а) і при розряді до значення 1В. Діаграми Найквіста складаються з низькочастотної і високочастотної вітки. Аналізуючи рис. 4б, можна зробити висновок, що найбільший опір притаманний допованому діоксиду титану, що й відповідає його розрядній характеристиці. Найменший радіус кривини графіка і, відповідно, найменший опір, що притаманний відпаленому за 1123 К. За допомогою програмного забезпечення Zview здійснювали моделювання графіків за еквівалентною електричною схемою (рис. 5). У ній: опір R_1 – це послідовний еквівалентний опір, який включає в себе опір електроліту; серія послідовно під'єднаних ланок $R_2\|C_1$ і $R_3\|C_2$ до ланки Рендлса –

Ершлера $C_3\|(R_4-W_1)$ [8] моделює перенесення заряду відповідно і через міжзеренні бар'єри (і, можливо, через пасиваційну плівку) та через об'єм просторового заряду в наночастинці.

Раманівські спектри для вихідного та допованого матеріалів практично однакові, так само як і у випадку X-променевої аналізи. На кривій 1

зображені максимуми на частотах, що відповідають 148; 408; 517; 633 cm^{-1} , які властиві діоксиду титану [9, 10]. Для інтеркальованих зразків появляється пік у ділянці 930 cm^{-1} , який чітко відображений на кривій 2 (рис. 6) і відповідає зв'язкам атомів літію з киснем [12].

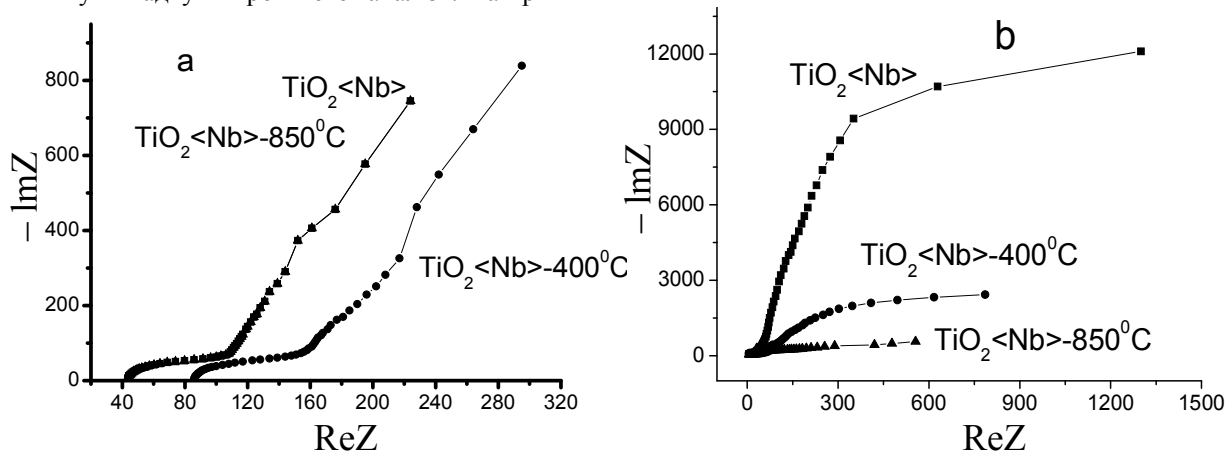


Рис. 4. Діаграми Найквіста для синтезованих наноматеріалів на початковій стадії літєвої інтеркаляції (а) і за значенням розрядної напруги 1В (b).

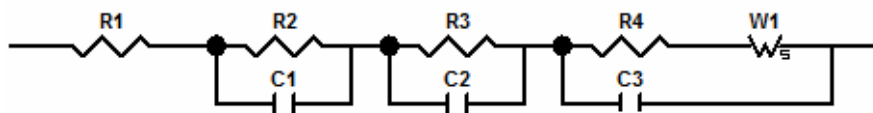


Рис. 5. Еквівалентна електрична схема для процесу Li^+ -інтеркаляційного струмоутворення в TiO_2 , $\text{TiO}_2\langle\text{Nb}\rangle$, $\text{TiO}_2\langle\text{Nb}\rangle$ (673 K) $\text{TiO}_2\langle\text{Nb}\rangle$ (1123 K).

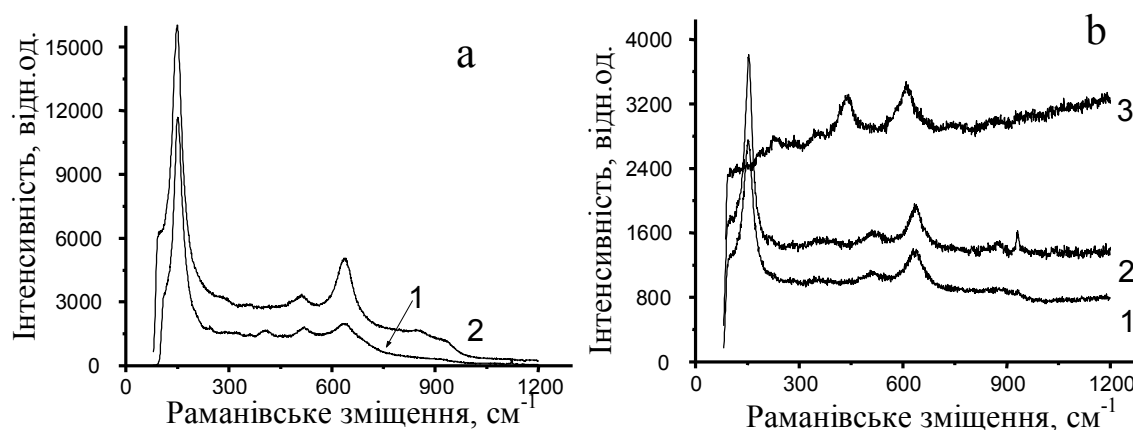


Рис. 6. Спектри раманівського зміщення для: а – TiO_2 (1); $\text{TiO}_2\langle\text{Nb}\rangle$ (2); б – для інтеркальованих $\text{TiO}_2\langle\text{Nb}\rangle$ (1); $\text{TiO}_2\langle\text{Nb}\rangle$ (673 K) (2); $\text{TiO}_2\langle\text{Nb}\rangle$ (1123 K) (3).

Висновки

1. Отримано нанодисперсний діоксид титану, допований ніобієм з середнім розміром ОКР 11 нм.

2. Виявлено утворення фази $\text{Nb}_2\text{O}_7\text{Ti}$ з просторовою групою A12/M1 після відпалу матеріалу за 1123 K.

3. Допуванням і відпалом діоксиду титану досягнуто значення ємності 650 Агод./кг при

струмі розряду величиною 20 мкА і при розряді до 1В.

4. Із годографів імпедансної спектроскопії найбільший опір характерний допованому невідпаленому діоксиду титану.

5. Методами оптичної спектроскопії виявлено зв'язки ОН-груп у невідпаленому матеріалі, а також утворення зв'язків між діоксидом титану і допуючим матеріалом після відпалу за 1123 K.

Література

1. **Миронюк І.Ф., Коцюбинський В.О., Остафійчук Б.К.** Синтез, структура та електрохімічні властивості оксидних наноматеріалів / Видавництво ПНУ. – 2011. – 443 с.
2. **Stashans A., Lunell S., Bergström R.** Theoretical study of lithium intercalation in rutile and anatase // *Phys. Rev. B.* – № 53. – 1996. – P. 159-170.
3. **Xin Su, QingLiu Wu, Xin Zhan at all.** Advanced titania nanostructure composites for lithium ion battery // *J Mater Sci.* – №47. – 2012. – P. 2519-2534.
4. **Andrei Ghicov, Masahiro Yamamoto.** Lattice widening in niobium-doped TiO₂ nanotubes: efficient ion intercalation and swift electrochromic contrast / *Angew. Chem. Int. Ed.* – №47. – 2008. – P. 7934-7937.
5. **Tianzhong Tong, Jinlong Zhang at all.** Preparation and characterization of anatase TiO₂ microspheres with porous framework via controlled hydrolysis titanium alkoxide followed hydrothermally treatment // *Materials letters.* – №62. – 2008. – P. 2970-2972.
6. **Sinin Hamdan, Md.Rezaur Rahman at all.** Influence of N, N-Dimethylacetamide on the thermal and mechanical properties of polymer-filled wood // *BioResources.* – №5. – 2010. – P. 2611-2624.
7. **Santana V.S., Alberton A.L. at all.** Influence of luminous intensity on textile effluent photodegradation // *Acta Sci. Technol.* – vol. 27. № 1. – 2005. – P. 1-6.
8. **Стойнов З.Б., Графов Б.М., Саввова-Стойнова Б.С., Елкин В.В.** Электрохимический импеданс // Москва: Наука. – 1991.
9. **Sue-min Chang, Ruey-an Doong.** Characterization of Zr-doped TiO₂ nanocrystals prepared by a nonhydrolytic sol-gel method at high temperatures // *J. Phys. Chem. B.* – №110. – 2006. – P. 20808-20814.
10. **Neppolian B., Kim Y. and all.** Preparation and properties of visible light responsive ZrTiO₄/Bi₂O₃ photocatalysts for 4-chlorophenol decomposition // *Journal of hazardous materials.* – №182. – 2010. – P. 557-562.
11. **Baddour-Hadjean R., Pereira-Ramos J.P.** New structural approach of lithium intercalation using Raman spectroscopy // *Journal of power sources.* – № 174. – 2007. – P. 1188-1192.

Будзуляк Іван Михайлович – доктор фізико-математичних наук, професор, старший науковий співробітник, директор НОЦ.

Гуменюк Любов Михайлівна – аспірант кафедри матеріалознавства та новітніх технологій.

Ільницький Роман Васильович – кандидат фізико-математичних наук, доцент.

Яремій Іван Петрович – кандидат фізико-математичних наук.

Рецензент

Татарчук Т.Р. – кандидат хімічних наук, доцент кафедри неорганічної та фізичної хемії Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника.

УДК 548.4

Т.Р. Татарчук

Кристалоквазіхімічний механізм розчинення літій-натрієвих феритів і природа активних центрів поверхні

*Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,
вул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, 76025, Україна*

Синтезовано ферити в системі $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{--Na}_2\text{CO}_3\text{--Fe}_2\text{O}_3$ за напівсолевою технологією, пояснено утворення можливих сполук. Проведено дослідження активності літій-натрієвих феритів у водних розчинах хлоридної кислоти та натрій гідроксиду різних концентрацій за температури 300 К. Висновки зроблені на підставі даних фотоколориметричної та атомно-абсорбційної аналіз. Описано кристалоквазіхімічний механізм процесів.

Ключові слова: ферит, шпінель, літій-натрієвий ферит, твердофазний синтез, кристалоквазіхімія.

T.R. Tatarchuk

Crystalquasichemical Mechanism of Dissolution of Lithium-Sodium Ferrites and Nature of Surface Active Centers

*Vasyl Stefanyk' Precarpathian National University,
57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76025, Ukraine*

Synthesized ferrites in the system $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{--Na}_2\text{CO}_3\text{--Fe}_2\text{O}_3$ by semisolt technology, explained the formation of possible compounds. A study of behavior lithium-sodium ferrites in aqueous solutions of hydrochloric acid and sodium hydroxide of different concentrations at $T = 300\text{ K}$. Conclusions drawn from data photocolometric and atomic absorption analysis. The crystalquasichemical mechanism of processes is described.

Key words: ferrite, spinel, lithium-sodium ferrite, solidstate synthesis, crystalquasichemistry.

Стаття поступила до редакції 14.12.2011; прийнята до друку 25.01.2012.

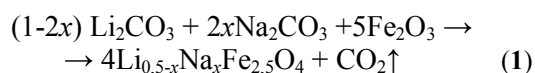
Вступ

Однією з основних проблем, розв'язання якої на сьогодні є першочерговим завданням науки, є розробка нових матеріалів із заданими параметрами та характеристиками, стійких до дії руйнівних чинників зовнішнього середовища. Тому, питання вивчення взаємодії в системі «тверде—рідке» є надзвичайно актуальним у плані накопичення експериментальних даних за поведінкою твердих кристалічних речовин у рідких агресивних середовищах, особливо лужних та кислих. Незважаючи на низку публікацій [1-3], присвячених вивченню взаємодії простих і склад-

них оксидних систем з різними середовищами, на сьогодні ряд важливих питань ще залишаються не вирішеними. Відомо, що швидкість розчинення оксидів металів визначається кількістю та зарядністю активних центрів на їх поверхні. Проте, питання природи активних центрів до кінця нез'ясоване. Це ж стосується і дослідження закономірностей поведінки феритів, які можна розглядати як складні оксиди, у кислих та лужних середовищах. Тому, в даній роботі проведені дослідження активності феритів у водних розчинах хлоридної кислоти та натрій гідроксиду різних концентрацій (0,1 та 1 моль/л).

I. Експериментальна частина

Для синтезу феритів використовувалася гравіметричний метод, який є досить простим і надійним та дозволяє проводити вимірювання з достатньо високою точністю. Основою цього методу є зважування на електронних аналітичних вагах; відносна похибка визначення маси зразків не перевищувала $\pm 0,01\%$. Зразки літій-натрієвих феритів готували з вихідних речовин: оксиду Fe_2O_3 (ч.д.а.) та карбонатів Li_2CO_3 (х.ч.) і Na_2CO_3 (х.ч.). Реактивний феруму (III) оксид уявляв собою α -модифікацію. Співвідношення компонентів у системі $\text{Li}_2\text{CO}_3 - \text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ задавалось із розрахунку на кінцевий склад фериту відповідно до формули $\text{Li}_{0,5-x}\text{Na}_x\text{Fe}_{2,5}\text{O}_4$ (табл. 1), при цьому значення x ($0 \leq x \leq 0,5$) змінювалось дискретно з кроком 0,125. Загальну реакцію, яка протікає за методом твердофазної синтези, можна представити так:



Вихідні суміші реагентів зважували на електронних вагах з точністю $\pm 0,1$ мг, ретельно гомогенізували в агатовій ступці з використанням методу поступових розведень порошків речовин. Ферити отримували напівсолевим твердофазним синтезом у корундових тиглях у трубчастій печі "SNOL" за температури 1173 К на протязі 4 год. у сухому очищеному повітрі (для уникнення високотемпературного паровофазного гідролізу карбонатів) з наступним охолодженням разом з пічкою. Тиск у системі підтримувався у всіх випадках постійним. Отримані зразки повторно ретельно перетиралися і ще раз спікалися на протязі 4 год.

Для проведення фазової аналізи зразків літій-натрієвих феритів використовували дифрактометр ДРОН-2.0 та випромінювання $\text{FeK}\alpha$. Реєстрація спектру проводилася в інтервалі 2θ кутів від 20° до 100° з кроком $0,02^\circ$. Аналіза профіля спектру, із знаходженням положення ліній та їх індиціювання (hkl) у відповідності з вибраною

кубічною моделлю елементарної чарунки, був проведений з використанням програми PCW-2.3 [4, 5]. Періоди елементарної чарунки досліджуваних зразків визначались за дифрактограмами. Положення піків на дифрактограмах вимірювались з точністю до $0,02^\circ$ по куту 2θ . Періоди чарунки знайдених сполук уточнювались за допомогою програми LATCON [6].

Для вивчення кінетики розчинення використовували 1 н та 0,1 н розчини HCl та NaOH , що були приготовлені з вихідних реагентів кваліфікації «х.ч.». Досліди проводили за температури 300 К. Наважку фериту масою 50 мг, зважену на електронних аналітичних вагах з точністю $\pm 0,1$ мг, вводили в термостатований реакційний посуд, який містив 25 мл водного 0,1 н (або 1 н) розчину хлоридної кислоти (чи натрій гідроксиду). Для уникнення дифузійних утруднень водно-дисперсну суміш перемішували впродовж 30 хв. Розчини фільтрували, після чого аліквотну частину отриманих фільтратів (1 мл) поміщали в колбу ємністю 100 мл і доводили до мітки дистильованою водою. Холодий розчин містив всі компоненти, окрім зразка. Концентрацію йонів Fe^{3+} та Zn^{2+} у пробах фільтрату визначали, відповідно, фотоколориметричним методом та атомно-абсорбційною спектрофотометрією.

Метод фотоколориметричного визначення вмісту йонів Fe^{3+} базується на утворенні ферум (III) сульфосаліцилату, забарвленого в амоніачному середовищі ($\text{pH} = 8 - 10$) у жовтий колір. Йони лужних та лужно-земельних металів, Кадмію, Цинку і більшість аніонів, включаючи фосфати, визначенню не заважали [7]. Оптичну густину забарвлених розчинів вимірювали на фотоелектроколориметрі ФЕК-56М у кюветі з товщиною поглинаючого світлового шару $l = 50$ мм за довжиною хвилі 400-440 нм (фіолетовий світлофільтер). Для побудови градуального графіка використовували розчини порівняння. За отриманим значенням оптичної густини, користуючись градувальним графіком, знаходили масу йонів Феруму(III) в аналізованому розчині в міліграмах.

Таблиця 1

Хемічний склад феритів загальної формули $\text{Li}_{0,5-x}\text{Na}_x\text{Fe}_{2,5}\text{O}_4$

Значення x	Li_2CO_3		Na_2CO_3		Fe_2O_3	
	% (мас.)	моль	% (мас.)	моль	% (мас.)	моль
0	8,47	0,0018750	—	—	91,53	0,009375
0,125	6,29	0,0014070	3,00	0,0004680	90,70	0,009375
0,250	4,16	0,0009385	5,96	0,0009382	89,88	0,009375
0,375	2,06	0,0004680	8,86	0,0014070	89,09	0,009375
0,500*	—	—	11,70	0,0018750	88,30	0,009375
*дана сполука в такому вигляді не існує, але синтез її був здійснений з метою отримання серії зразків з кроком $x = 0,125$						

II. Результати та обговорення

Х-променева фазова аналіза твердих розчинів літій-натрієвих феритів показала, що до $x = 0,250$ (включно) зразки зберігають структуру шпінелі. Відбувається заповнення йонами Na^+ октаедричних позицій, в яких мали б розташовуватися йони Li^+ . У [8] вказуються наступні значення радіусів тетраедричних (r_A) та октаедричних (r_B) порожнин у шпінельних феритах:

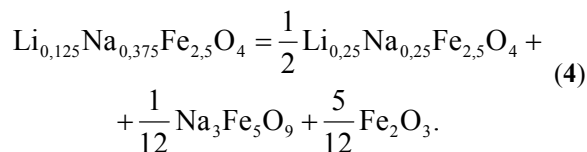
$$r_A = 0,030 \div 0,037 \text{ нм}; \quad (2)$$

$$r_B = 0,057 \div 0,070 \text{ нм}. \quad (3)$$

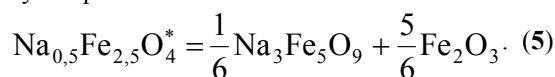
Виходячи з цього, а також з електронної конфігурації йону Na^+ (табл. 2) та його умовного радіусу, який набагато перевищує умовний радіус Li^+ , видно, що йон Na^+ , маючи більший радіус, ніж це допускає розмір октаедричної порожнини, не може безмежно замішувати йон Li^+ в В-позиції, а тим більше існувати у вигляді сполуки $\text{Na}_{0,5}\text{Fe}_{2,5}\text{O}_4$ зі шпінельною структурою. Експериментально встановлено, що ділянка гомогенності твердих розчинів може існувати до $x = 0,250$, а далі на дифрактограмах фіксуються рефлекси домішкової фази – фази гематиту, який не вступає у реакцію феритоутворення. Входження йонів Na^+ у кристалічну ґратку шпінелі спричиняє розсування аніонів O^{2-} , які їх оточують, і деформує кристалічну ґратку. Зрозуміло, що чистий йонний зв'язок тут відсутній; відчутним є вплив октаедричної координації йонів O^{2-} . Енергії спорідненості катіонів до октаедричного розташування наведені в табл. 2.

Аналізуючи літературні дані [11-16], в умовах нашого експерименту в системі Na-Fe-O можливе утворення трьох сполук: NaFeO_2 , $\text{Na}_4\text{Fe}_6\text{O}_{11}$ та $\text{Na}_3\text{Fe}_5\text{O}_9$, в яких співвідношення Na:Fe відповідно складає 1:1; 1:1,5; 1:1,7. У даній роботі вважалися Fe_2O_3 з розрахунку $\text{Me}^+ : \text{Fe} = 1 : 5$ (таке співвідношення необхідне для утворення шпінелі). Тому, в зразках 4 та 5 ($x = 0,375$ та $x = 0,500$) наймовірнішим буде утворення фериту натрію, в якому кількість йонів Fe^{3+} на один йон Na^+ буде найбільшою, тобто $\text{Na}_3\text{Fe}_5\text{O}_9$. Ураховуючи це, а

також дані Х-променевої фазової аналізи (на дифрактограмах присутні лінії, що відповідають шпінелі та фазі $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), для 4 зразка ($x = 0,375$) слід записати:



Система з $x = 0,500$ повинна включати наступні фази:



Проте, в умовах даного експерименту розклад Na_2CO_3 повністю не відбувся, тому система міститиме ще й натрію карбонат. Зрозуміло, що наявність таких фаз впливатиме на каталітичну активність зразків та на їх хемічні властивості.

Порівняння хемічних властивостей твердих розчинів літій-натрієвих феритів загальної формули $\text{Li}_{0,5-x}\text{Na}_x\text{Fe}_{2,5}\text{O}_4$ (де $0 \leq x \leq 0,5$ змінювали дискретно з кроком 0,125) проводили на основі даних про кількість йонів Fe^{3+} , які зі зразків перейшли у розчин після їх взаємодії з водними розчинами HCl та NaOH (рис. 1). Аналізу розчинів на вміст Fe^{3+} проводили з використанням фотокориметра ФЕК-56М.

Як видно з рис. 1, літій-натрієві ферити шпінельної структури, в яких значення x у формулі $\text{Li}_{0,5-x}\text{Na}_x\text{Fe}_{2,5}\text{O}_4$ збільшується від 0 до 0,250, не змінюють свою розчинність ні у водному розчині кислоти, ні у водному розчині лугу при збільшенні мольного вмісту натрію. При цьому змінюється тільки розчинність кожного із зразків при збільшенні концентрації лугу чи кислоти з 0,1 до 1 моль/л.

Якщо в 0,1 н HCl зі шпінельної ґратки виходить близько 20 % йонів Fe^{3+} , то в 1 н HCl – 48 % (рис. 1, а). У водному розчині лугу із вмістом 0,1 моль/л NaOH тільки 3,3 % йонів Fe^{3+} переходять у розчин, у той час як в 1 н NaOH це значення становить приблизно 8,7 % (рис. 1, б, криві 1, 2).

Таблиця 2

Електронна структура та радіуси йонів Li^+ , Na^+ , Fe^{3+} , O^{2-}

Йон	Електронна конфігурація	Умовний радіус, нм [9]	Енергія спорідненості до октаедричного оточення, кДж/моль [10]
Li^+	$1s^2 2s^0$	0,068	- 41,8
Na^+	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^0$	0,098	- 4
Fe^{3+}	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^0$	0,067	$-22,2 \pm 2,9$
O^{2-}	$1s^2 2s^2 2p^2$	0,136	—

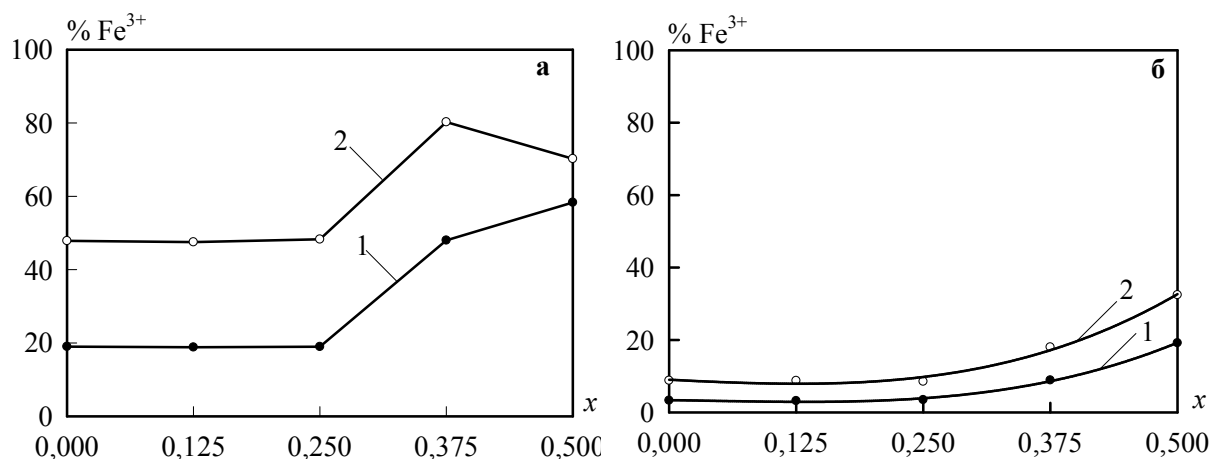


Рис. 1. Залежність виходу йонів Fe^{3+} з кристалічної ґратки літій-натрієвих зразків під час їх розчинення в HCl (а) в NaOH (б) ($T = 300 \text{ K}$) (1 – 0,1 н розчин, 2 – 1 н розчин).

Таблиця 3

Теоретичний розрахунок вмісту йонів Fe^{3+} , які ввійшли у фазу $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$

Значення x	Сумарний склад зразка	Вміст фази $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$		Вміст йонів Fe^{3+} , мг
		% (мол.)	% (мас.)	
0,375	$\text{Li}_{0,125}\text{Na}_{0,375}\text{Fe}_{2,5}\text{O}_4$	41,67	31,23	$10,869 \pm 0,001$
0,500	$\text{Na}_{0,5}\text{Fe}_{2,5}\text{O}_4^*$	83,33	61,87	$21,459 \pm 0,002$

Зразки $\text{Li}_{0,125}\text{Na}_{0,375}\text{Fe}_{2,5}\text{O}_4$ та $\text{Na}_{0,5}\text{Fe}_{2,5}\text{O}_4^*$ характеризуються підвищеною розчинністю як у кислоті, так і в лузі. Якщо в 1 н водному розчині HCl після розчинення 4 зразка фотоколориметричною аналізою виявлено 61,06 % йонів Fe^{3+} (від загального вмісту Fe^{3+} у зразку) (рис. 1, а, крива 2), то в 1 н розчині NaOH – тільки 18,03 % (рис. 1, б, крива 2). Для 5-го зразка ці значення становлять 70,25 % йонів Fe^{3+} у HCl та 32,45 % йонів Fe^{3+} у NaOH .

Збільшення вмісту йонів Fe^{3+} у розчинах двох останніх зразків з серії літій-натрієвих феритів швидше всього пояснюється присутністю фази $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, яка не вступила у реакцію феритизації. Саме його розчинення призводить до більшої розчинності зразка в цілому.

На основі даних гравіметричних досліджень під час синтези твердих розчинів $\text{Li}_{0,5-x}\text{Na}_x\text{Fe}_{2,5}\text{O}_4$ проведено теоретичні розрахунки кількості гематиту, що не вступив у реакцію (табл. 3). Порівняння даних рис. 1 та табл. 3 показує, що саме розчинність фази $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ збільшує вміст йонів Fe^{3+} у розчині.

Якщо під час розчинення зразка з $x = 0,5$ в 1 н HCl у розчині експериментально виявлено, що концентрація Fe^{3+} становить $21,692 \pm 0,018$ мг, то це добре узгоджується із розрахованим теоретичним вмістом у вільному $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (табл. 3). Це дає підставу припустити, що під час розчинення зразка з $x = 0,375$, теж повинен розчинятися весь вільний гематит та ще й шпінель у такій кількості, як у попередніх шпінельних зразках 1-3. Із результатів аналізу даних табл. 3 видно, що експериментальні дані підтверджують вищенаведені припущення.

III. Кристалоквазіхімічні рівняння механізмів реакцій

Під час вивчення процесів розчинення літій-натрієвих феритів у кислоті та лузі основна увага приділялася вивченню впливу активних центрів кристалічної ґратки фериту на його поведінку в кислому та лужному середовищах. При цьому теоретичне обґрунтування вищезгаданих процесів здійснене з використанням кристалоквазіхімічного методу, в основі якого лежить поняття антиструктури [17].

Для виявлення причин відмінностей поведінки феритів з різним хімічним складом у кислому та лужному середовищах, потрібно було детально дослідити кристалоквазіхімічну природу донорних та акцепторних йонів у шпінельній структурі. Адсорбція йонів OH^- відбувається на акцепторних центрах, тобто на тетраедричних йонах $\text{Fe}_A^\bullet$. Зі сторони рідкої фази у взаємодії беруть участь, головним чином, рН-визначальні компоненти: OH^- , H^+ і молекули H_2O . Тому саме їх потрібно використовувати у кристалоквазіхімічних рівняннях хімічних взаємодій.

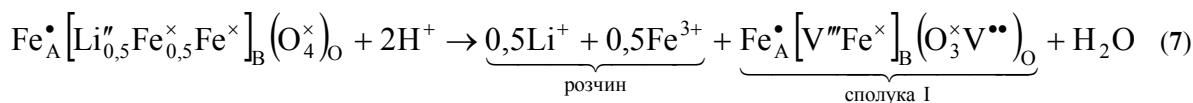
Виходячи з кристалоквазіхімічної формули літійового фериту:

$$\text{Fe}_A^\bullet [\text{Li}_{0,5}^\bullet \text{Fe}_{0,5}^\times \text{Fe}^\times]_B (\text{O}_4^\times)_O, \quad (6)$$

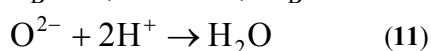
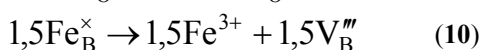
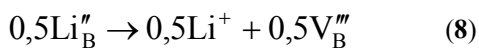
цілком очевидно, що першою стадією в механізмі розчинення зразка у хлоридній кислоті буде адсорбція йонів Гідрогену H^+ на октаедричних атомах $\text{Li}_B^\bullet$, які мають надлишок носіїв

негативного заряду. Тут зрозуміло, що електрони насправді розташовуються на октаедричному оточенні Літію, тобто на атомах Оксигену.

Другою стадією буде взаємодія йонів H^+ з Оксигеном шпінельної ґратки з утворенням води та аніонних вакансій:

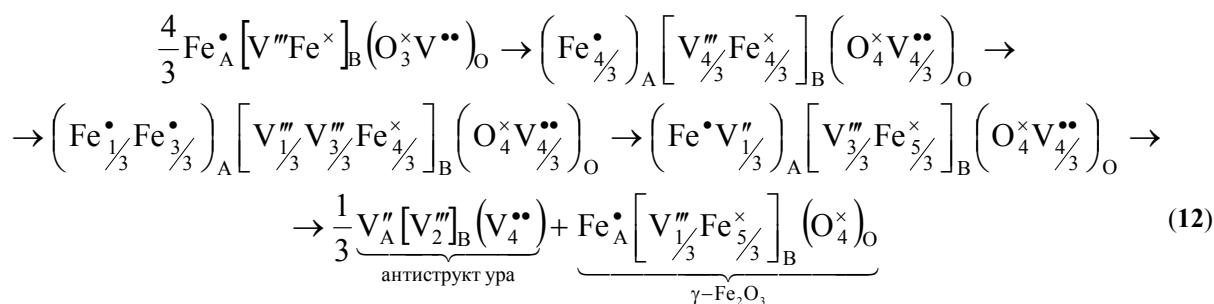


Детальний механізм вищевказаного процесу буде виглядати так:

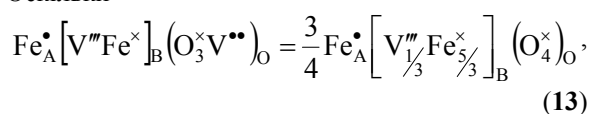


Оскільки реакції відбуваються в розчинах, то, без сумніву, спостерігатиметься утворення комплексних йонів [18]: йони Fe^{3+} у розчині перебуватимуть у гідратованому стані $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$, але для спрощення пояснення механізму розчинення обмежимося скороченим схематичним записом.

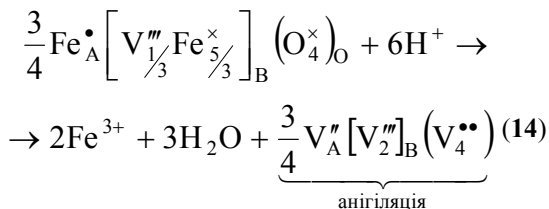
Сполука I – це $\gamma-Fe_2O_3$ шпінельної структури:



Оскільки



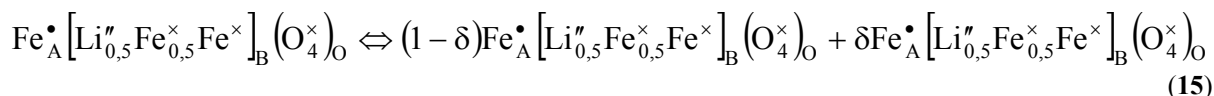
то



Отримані дані добре узгоджуються із даними авторів роботи [19], які іншим шляхом, але також виявили фазу $\gamma-Fe_2O_3$ після контакту зразків Fe_3O_4 з водним середовищем.

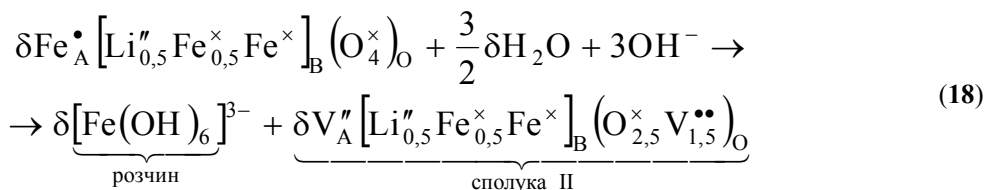
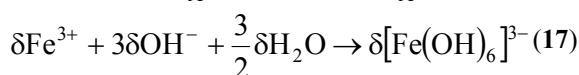
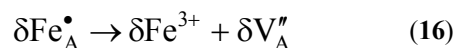
Таким чином, розчинення $Li_{0,5}Fe_{2,5}O_4$ у кислоті супроводжується утворенням та анігіляцією антиструктури шпінельного фериту та переходу йонів Феруму(III) та Літію в розчин.

Взаємодія $Li_{0,5}Fe_{2,5}O_4$ з водним розчином натрій гідроксиду відбуватиметься дещо складніше, оскільки в розчині переважатимуть комплексні йони, ймовірність утворення яких підтверджується [18]. Цілком логічно, що спочатку розчинятиметься деяка частина літєвого фериту (δ молей):



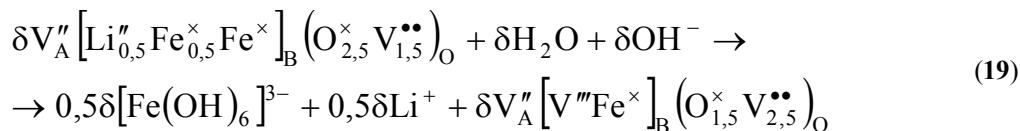
Донорні властивості гідроксильних йонів сприяють їх адсорбції на тетраедричних йонах $Fe_A^\bullet$, внаслідок чого саме вони першими покидатимуть кристалічну ґратку фериту, утворюючи тетраедричні катйонні вакансії, і

переходитимуть у розчин луку у вигляді гідратованих йонів:



Утворення гідроксокомплексів є проявом специфічних взаємодій розчиненої речовини (фериту) з компонентами розчинника – молекулами води.

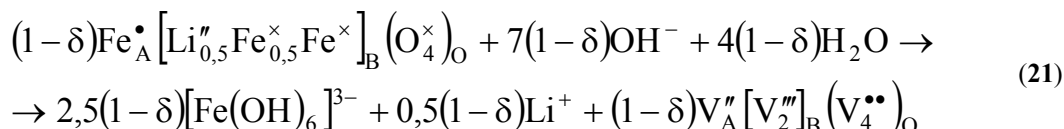
Сполука II стає нестехіометричною з надлишком Me^{2+} (тобто $0,5Li^+ + 0,5Fe^{3+}$), тому в розчин наступними перейдуть саме ці йони і сполука стає стехіометричною:



Наступна стадія – перехід у розчин йонів $Fe_B^{\times}$ з В-позицій, утворення октаедричних катйонних вакансій та повне руйнування кристалічної ґратки:



Через аналогічні стадії проходить розчинення решти $(1-\delta)$ молей шпінелі. Сумарне рівняння цього процесу запишеться так:

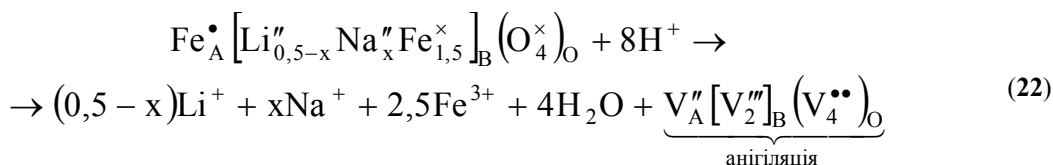


Видно, що під час повного розчинення кристалічна ґратка руйнується, зв'язки, що утримували йони, розриваються, і останні переходять у розчин.

У результаті розчинення літєвого фериту в лузі у розчині знаходяться гідратовані йони

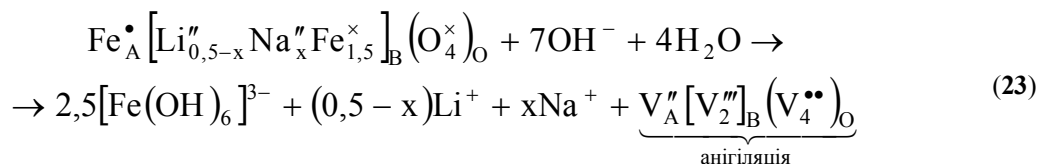
Феруму(III) та йони Літію. При цьому, процес супроводжується утворенням та анігіляцією антиструктури шпінелі.

Кристалоквазіхімічний механізм розчинення літій-натрієвих феритів у водному розчині кислоти та луку в загальному вигляді записується так:



Надлишкові негативні та позитивні заряди на йонах у кристалічній ґратці виступатимуть центрами, на яких і відбуватимуться адсорбційно-хімічні процеси: йони H^+ адсорбуються на Li_B'' та

Na_B'' , розташованих в октаедричній підґратці; адсорбція OH^- -йонів проходить на акцепторних центрах $Fe_A^{\bullet}$, які знаходяться в тетраедричній підґратці:



В обох випадках процес супроводжується утворенням та анігіляцією антиструктури вихідного фериту.

Висновки

1. Знайдено, що збільшення мольного вмісту Натрію у феритних літій-натрієвих твердих розчинах зі шпінельною структурою ($0 \leq x \leq 0,250$) не впливає на реакційну здатність феритів, що добре узгоджується із використанням кристалоквазіхімічним підходом до пояснення механізму процесів: вкорінення йонів Na^+ у шпінельну ґратку не створює додаткових реакційноздатних активних центрів.

2. Виявлено, що стійкість у лужних середовищах, де у взаємодії беруть участь, головним чином, OH^- -йони, залежить від наявності акцепторних активних центрів, тобто від вмісту йонів Fe^{3+} у тетраедричних позиціях шпінельної ґратки.

3. Експериментально та теоретично на основі кристалоквазіхімічної моделі встановлено, що, під час взаємодії літєвого фериту $Li_{0,5}Fe_{2,5}O_4$ з розчином хлоридної кислоти, проміжною стадією є виникнення шпінельної фази $\gamma\text{-}Fe_2O_3$.

4. Виявлено, що літій-натрієві ферити проявляють достатньо високу стійкість у лужному середовищі, що може бути використано під час визначення галузі їх практичного застосування.

Література

1. **Дворецкий Н.В.** Кинетические закономерности растворения оксидов железа (III) различной термической и химической предистории в соляной кислоте / Н.В.Дворецкий, Л.Г.Аниканова, З.Г.Малышева, Г.Н.Кошель // Журнал прикладной химии. – 2002. – Т.75, № 8. – С. 1233-1236.

2. **Хоришко Б.А.** Закономерности взаимодействия в системе магнетит-водная среда. 2. Щелочные среды / Б.А.Хоришко, А.Л.Травин, В.Ф.Станиславчик и др. // Химия и химическая технология. – 2004. – Т.47, № 1. – С. 38-43.
3. **Скриптун И.Н., Зарубицкий О.Г.** Растворимость оксидов олова и свинца в щелочно-солевых расплавах // Украинский химический журнал. – 2003. – Т.69, № 5. – С. 17-19.
4. **Kraus W., Nolze G.** PowderCell for Windows, version 2.3. – Federal Institute for Materials Research and Testing, Berlin, Germani. – 1999.
5. **Горелик С.С., Расторгуев Л.Н., Скаков Ю.А.** Рентгенографический и электроннооптический анализ. – Москва: МИСИС, 1994. – 328 с.
6. **Schartzenbach D.** LATCON, Xtal 3.7 System, ed.S.R.Hall, D.J.du Boulay and R.Olthof-Hezekamp. – University of Western Australia. – 2000.
7. **ГОСТ 10555-75.** Реактивы и особо чистые вещества: Колориметрический метод определения содержания примеси железа. – Москва: Изд-во стандартов, 1988. – 16 с.
8. **Летюк Л.М., Журавлев Г.И.** Химия и технология ферритов. – Ленинград: Химия, 1983. – 256 с.
9. **Резницкий Л.А.** Химическая связь и превращения оксидов. – Москва: Изд-во МГУ, 1991. – 168 с.
10. **Таланов В.М., Чечин Г.М.** Упорядоченные фазы со структурой шпинели // Кристаллография. – 1990. – Т.35, № 4. – С. 1008-1011.
11. **Moran E., Blesa M., Medina C.** Nonstoichiometric Spinel Ferrites Obtained from NaFeO_2 via Molten Media Reactions // Inorg. Chem. – 2002. – Vol.41, № 23. – P. 5961-5967.
12. **Стрелков В.В., Пирог Л.А.** Фазовые соотношения в системе $\text{Na}_2\text{O} - \text{FeO} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Cr}_2\text{O}_3$ // Журнал неорганической химии. – 1993. – Т.38, № 7. – С. 1219-1220.
13. **Kale G.M., Srikanth S.** Electrochemical determination of the Gibbs energy of formation of $\text{Na}_2\text{Fe}_2\text{O}_4$ and $\text{Na}_3\text{Fe}_5\text{O}_9$ employing $\text{Na}-\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ solid electrolyte // Journal of American Ceramic Society. – 2000. – Vol.83, № 1. – P. 175-180.
14. **Лыкасов А.А., Павловская М.С.** Фазовые равновесия в системе Fe-Na-O при температурах 1100 – 1300 К // Неорганические материалы. – 2003. – Т.39, № 10. – С. 1260-1263.
15. **Huang J., Furukawa T., Aoto K.** Thermodynamic study of sodium – iron oxides. Part I. Mass spectrometric study of Na-Fe oxides // Thermochimica Acta. – 2003. – Vol.405, № 1. – P. 61-66.
16. **Huang J., Furukawa T., Aoto K.** Thermodynamic study of sodium – iron oxides – Part II. Ternary phase diagram of the Na-Fe-O system // Thermochimica Acta. – 2003. – Vol. 405, N 1. – P. 67-72.
17. **Лисняк С.С.** Кристаллоквазихимическая модель исследований в химии твердого тела // Изв. РАН. Неорганические материалы. – 1992. – Т.28, № 9. – С. 1913-1917.
18. **Скопенко В.В., Савранський Л.І.** Координаційна хімія. – Київ: Либідь, 2004. – 424 с.
19. **Хоришко Б.А.** Закономерности взаимодействия в системе магнетит-водная среда. 2. Щелочные среды / Б.А.Хоришко, А.Л.Травин, В.Ф.Станиславчик и др. // Химия и химическая технология. – 2004. – Т.47, № 1. – С. 38-43.

Татарчук Тетяна Романівна – кандидат хімічних наук, доцент катедри неорганічної та фізичної хемії.

Рецензент

Фрейк Д.М. – професор, доктор хімічних наук, завідувач катедри фізики та хемії твердого тіла Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника.

УДК 547.556.7+547.655.2

В.О. Конуп, Є.Р. Лучкевич, В.М. Луцишин, Т.М. Тарас

Кінетика реакції азосполучення 9,10-антрахіноїлдіазонію

*Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,
вул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, 76025, Україна*

У роботі розглянуто реакцію азосполучення 1-антрахіноїлдіазонію та R-солі за різних значень рН середовища та різної природи протийону. Проведено синтез барвника на основі антрахіноїлдіазонію та R-солі, визначено константу швидкості та встановлено залежність проходження реакції від протийону.

Ключові слова: антрахіноїлдіазоній, азосполучення, R-сіль, тетрафлуороборати, сульфати.

V.O. Konup, Ye.R. Luchkevych, V.M. Lutsyshyn, T.M. Taras

Kinetics of Azocoupling Reaction 9,10-Anthraquinondiazonium

*Vasyl Stefanyk' Precarpathian National University,
57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76025, Ukraine*

This paper discusses the basic reaction conditions and structure azocoupling of azo compound. The synthesis of dye-based anthraquinone-1 diazonium salt and R-salt, determined the rate constant and the dependence of the reaction of ion.

Key words: anthraquinondiazonium, azocoupling, R-salt, tetrafluoroborates, sulfate.

Стаття поступила до редакції 14.11.2011; прийнята до друку 25.01.2012.

Вступ

Актуальною проблемою сьогодення є вивчення сполук антрахінону, як перспективних протипухлинних препаратів, барвників, індикаторів [1, 2]. Проблеми спрямованого синтезу речовин цього ряду полягають у недостатньому вивченні механізмів реакцій, закономірностей їх проходження. Саме тому дослідження цих процесів лягли в основу даної роботи.

Метою дослідження є вивчення механізму реакції азосполучення, визначення залежності константи швидкості реакції С-азосполучення 9,10-антрахіноїлдіазонію від рН середовища.

Згідно класичних уявлень про реакцію азосполучення діазогрупа може реагувати за атомом карбону або атомом нітрогену з утворенням відповідно азопохідних та триазенів.

Утворення О-азоетерів може проходити за схемою реакції азосполучення або паралельно їй.

Дослідження кінетики процесу показують, що О-азоетер утворюється паралельно з барвником і не є класичним σ -комплексом. У деяких випадках рівноважна концентрація О-азоетеру досить велика. Так, під час азосполучення 4-нітробензендіазонію з 4-гідроксинафтален-1-сульфоновою кислотою концентрація О-азоетеру може досягати 94% [3]. Однак, значно вища енергетична стабільність азобарвника, порівняно з О-азоетером, приводить, у кінцевому випадку, до повного переходу другого в перший [4].

Кінетичні дослідження реакції між 2-гідроксинафталеном та 3-гідрокси-4-діазоніо-7-нітронафтален-1-сульфонатом показали наявність значного індукційного періоду утворення азобарвника. Ймовірно, саме утворення О-азоетеру зумовлює такий характер проходження реакції [5]. На ймовірне утворення О-етерів вказує і те, що хінондіазиди нафталенового ряду з 1-гідроксинафталеном реагують виключно в *орто*-положення.

Механізм реакції азосполучення діазопохідних антрахінону практично не вивчався.

I. Експериментальна частина

Як діазоскладова використовувався 1-антрахіноїлдіазоній. Діазотування 1-аміноантрахінону проводилось переосадженням з сульфатної та використанням нітрозилсульфатної кислоти як діазотуючого агента. Тому, діазосполука осаджувалась у формі солі сульфатної кислоти. Для осадження в класичному варіанті проведення досліджень передбачалося використання як протийона тетрафлуороборату. Але, як виявилось, антрахіноїлдіазоній тетрафторборат має дуже низьку розчинність, яка, навіть за умов проведення реакцій у спектрофотометричних концентраціях, не дає можливість отримати істинні розчини компонентів для кінетичних досліджень.

Сполучення з більшістю гідроксисполук проводять за $\text{pH} = 7-9$. Вибір оптимального значення pH для проведення сполучення в лужному середовищі більшою мірою залежить від діазосполуки, ніж від азоскладової. Швидкість реакції азосполучення визначається вмістом активної форми діазосолі, який помітно знижується, якщо pH розчину більше pK_R^+ діазокатйону. Тільки з дуже активними діазосполуками сполучення проводять у слабкокислому середовищі ($\text{pH} = 5-7$), щоб зменшити швидкість реакції й, таким чином, уникнути утворення побічних продуктів. Крім того, зниження pH середовища дозволяє проводити реакцію з швидкістю зручною для кінетичних досліджень.

Як об'єкт дослідження було вибрано реакцію взаємодії 1-антрахіноїлдіазонію з 3-гідросинафтален-2,7-дисульфоною кислотою (R-сіллю). Вибір азоскладової зумовлений тим, що низька розчинність продуктів взаємодії похідних антрахіноїлдіазонію викликає їх швидке випадання в осад, що утруднює проведення кінетичних досліджень. Наявність двох сульфогруп у R-солі забезпечує стабільність системи впродовж всього часу проведення експерименту.

Кінетичні дослідження проводились за умов псевдопершого порядку за азоскладовою. Для цього використовувався двадцятикратний надлишок азоскладової.

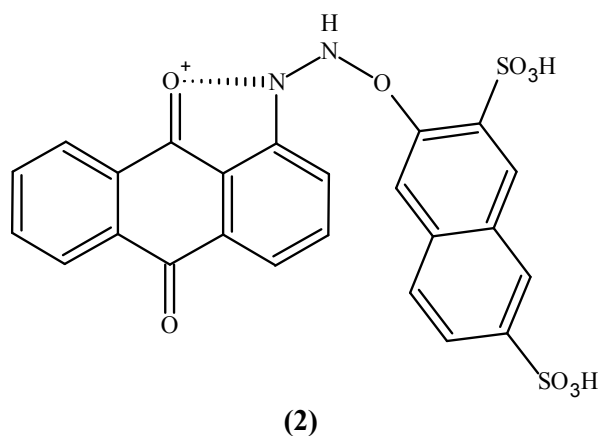
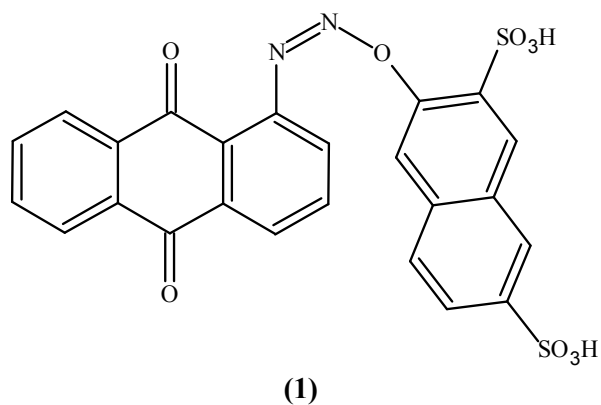
Синтезовані продукти взаємодії 1-антрахіноїлдіазонію тетрафлуороборату та 1-антрахіноїлдіазонію сульфату з R-сіллю. Для стабілізації pH середовища реакцію проводили в буферних системах за значень $\text{pH} = 1,8; 3,8; 6,6$.

II. Результати та обговорення

У результаті реакції азосполучення 1-антрахіноїлдіазонію тетрафлуороборату та 1-антрахіноїлдіазонію сульфату з R-сіллю отримано сполуки червоного кольору. Як виявилось, продукт реакції

азосполучення з використанням сульфату як протийону змінює забарвлення за pH понад 10,5. Натомість, якщо для реакції використовувався тетрафлуороборат 1-антрахіноїлдіазонію, то утворена червона речовина зберігає забарвлення до pH 12,5.

Утворення двох різних продуктів у разі використання різних протийонів вказує на можливі варіанти С- та О-азосполучення. Якщо виходить з того, що кислотність 1-антрахіноїлдіазонію [6] близька до кислотності 4-нітробензендіазонію [7], то можна очікувати, що продукт С-азосполучення, за рахунок водневого зв'язку з гідроксильною групою нафталену, не буде виявляти індикаторних властивостей. Така селективність реакції може бути зумовлена низькою розчинністю тетрафлуороборату 1-антрахіноїлдіазонію. Висока концентрація добре розчинного сульфату 1-антрахіноїлдіазонію сприяє утворенню продуктів О-азосполучення типу (1) чи (2):



У той же час, розглядаючи залежності константи швидкості реакції від часу, виявлено, що для тетрафлуороборату існує лінійна залежність константи швидкості від pH середовища, що не спостерігається для сульфату антрахіноїлдіазонію. У випадку з тетрафлуороборатом у кислому середовищі через низьку розчинність даної солі лімітуючою стадією реакції є розчинення діазосолі. Даний ефект не спостерігається у разі застосування сульфату антрахіноїлдіазонію.

Висновки

1. Експериментально проведено реакцію азосполучення тетрафлуороборату та сульфату 9,10-антрахіноїлдіазонію з R-сіллю, в результаті якої було виявлено, що у разі використання сульфату 1-антрахіноїлдіазонію утворюється продукт, що змінює забарвлення за рН понад 10,5; натомість

тетрафлуороборат дає продукт, який не виявляє індикаторних властивостей за такого значення рН.

2. Визначені константи швидкості реакції азосполучення 9,10-антрахіноїлдіазонію з R-сіллю за різних значень рН. Для тетрафлуороборату лінійна залежність існує лише за низьких значень рН середовища.

Література

1. **Sakilidi V.T., Gornostaeu L.M., Mamatuk V.J., Bulgakova N.A.** // 71st International conference on organic dyes and pigments «Colorchem'98». Czech Republic. Spindleruv Mlyn, 1998. – P. 5.
2. **Горностаев Л.М., Сакіліді В.Т., Максимова Н.А., Маматюк В. І., Грицан Н.П.** // ЖОрХ. – 1996. – Т. 32. – Вип. 8. – С. 1194-1197.
3. **Лучкевич Е.Р., Багал И.Л., Ельцов А.В.** // ЖОХ. – 1991. – Т. 61. – С. 1689.
4. **Zollinger H.** Diazo Chemistry. I. Aromatic and Heteroaromatic Compounds. – Weinheim; New York.: VCH, 1994. – 457 p.
5. **Волосянко М.Г., Лучкевич Є.Р., Мурган Н.М.** Матеріали третьої міжнародної науково-практичної конференції «Наукові дослідження – теорія та експеримент 2007». – м. Полтава, 14-16 травня 2007 р.: Полтава: Вид-во «ІнтарГрафіка», 2007. – Т.6. – С. 71.
6. **Лучкевич Є.Р., Милейко В.Е., Багал И.Л., Ельцов А.В.** Кислотно-основные и стереомерные превращения нитробензолдиазониев в водной среде // Журнал общей химии. – 1986. – Т.56, №7. – С. 1574-1592.
7. **Брик Л.М., Мокляк М.Г., Сабадах О.П., Лучкевич Є.Р., Тарас Т.М.** Реакційна здатність 9,10-діоксо-9,10-дигідроантрацен-1-діазоній катіону // Матеріали XXII Української конференції з органічної хімії. м. Ужгород 20.09 – 25.09.2010 р. – Ужгород, «Патент». – 2010 р. – С. 125.

Конуп В'ячеслав Олегович – магістрант кафедри неорганічної та фізичної хемії.

Лучкевич Євген Романович – кандидат хімічних наук, доцент кафедри неорганічної та фізичної хемії.

Луцишин Віктор Михайлович – аспірант кафедри неорганічної та фізичної хемії.

Тарас Тетяна Миколаївна – кандидат хімічних наук, доцент кафедри неорганічної та фізичної хемії.

Рецензент

Матківський М.П. – кандидат технічних наук, доцент кафедри неорганічної та фізичної хемії Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника.

УДК 536 + 539.2

Л.В. Базюк, Г.О. Сіренко

Теплофізичні властивості металів та сплавів: 4. Залежність лінійного коефіцієнта теплового розширення від температури та радіусу атомів

*Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,
вул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, 76025, Україна*

За літературними даними вивчено, проаналізовано методами кореляційної та регресійної аналізу та обґрунтовані залежності лінійного коефіцієнта теплового розширення від температури, порядкового номера та радіусу атома металів. Показано, що зі збільшенням температури для більшості металів та сплавів лінійний коефіцієнт теплового розширення зростає. Встановлено, що між коефіцієнтом лінійного розширення та радіусом атомів за температур 100, 200 і 300 К є лінійний зв'язок, за температури 800 К – немає лінійного зв'язку; між коефіцієнтом лінійного розширення і порядковим номером металу за температур 100, 200 і 800 К є лінійний зв'язок, за температури 300 К – лінійного зв'язку немає.

Ключові слова: метали, сплави, лінійний коефіцієнт теплового розширення, теплофізичні властивості, радіус атома металів, порядковий номер, кореляційна аналіза, регресійна аналіза.

L.V. Bazyuk, H.O. Sirenko

Thermophysical Properties of Metals and Alloys: 4. Linear Coefficient of Thermal Expansion Dependence from Temperature and Radius of Atoms

*Vasyl Stefanyk' Precarpathian National University,
57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76025, Ukraine*

The dependence of linear coefficient of thermal expansion from temperature, serial number and radius of atom of metals has been analyzed and proved by correlation and regression analysis. It is shown that with increasing temperature for most metals and alloys linear coefficient of thermal expansion increases. Established that growth between linear coefficient of thermal expansion and the radius of metal atoms is linear connection between a metals of periodic elements at temperatures 100, 200 and 300, at temperature 800 K – no linear connection.

Key words: metals, alloys, linear coefficient of thermal expansion, thermophysical properties, radius of metal atoms, correlation analysis, regression analysis.

Стаття поступила до редакції 13.12.2011; прийнята до друку 25.01.2012.

Вступ

Відомо [1-28], що лінійний коефіцієнт теплового розширення (α) залежить від температури (T), але відсутні: ретельна аналіза цієї залежності для металів та сплавів, не приведені апроксимаційні функції, що описують ці залежності та не

виявлений кореляційний зв'язок між лінійним коефіцієнтом теплового розширення та температурою, порядковим номером і радіусом атома першій Періодичної таблиці.

Метою роботи є дослідження залежності лінійного коефіцієнта теплового розширення від температури, радіусу та порядкового номера

атомів металів Періодичної системи першнів і стопів та пошуку кореляційних зв'язків і апроксимаційних математичних моделей між цими характеристиками.

I. Теоретична частина

1.1. Для аналізу використані табличні дані [1]. Кореляційні та регресійні аналізи виконані за [29-31]. Вибірковий коефіцієнт кореляції зв'язку (r_p) між y та x обчислювали за формулою [29, 30]. Висували нульову гіпотезу рівності нулю генерального коефіцієнта кореляції

$$\left. \begin{array}{c} H_0 : \rho = 0 \\ \uparrow \\ r_p \neq 0, \end{array} \right\} \quad (1)$$

та альтернативну гіпотезу

$$\left. \begin{array}{c} H_1 : \rho \neq 0 \\ \uparrow \\ r_p \neq 0, \end{array} \right\} \quad (2)$$

де вибірковий коефіцієнт кореляції (r_p) був статистичною оцінкою генерального коефіцієнта кореляції (ρ):

$$r_p \rightarrow \rho.$$

Перевірку H_0 здійснювали для рівнів значущості $\alpha = 0,05$ та $\alpha = 0,01$ та ступенем вільностей f :

1. За критичним значенням коефіцієнта кореляції $r_{кр.}$ [31]:

$$r_{кр.} = \frac{t_T}{\sqrt{f + t_T^2}}, \quad (3)$$

вибраного з табл. 11 [31] для $q = 1 - \alpha/2$ та $f = N - 2$, порівнюючи її з $|r_p|$, де $t_T \{ q = 1 - \alpha/2; f = N - 2 \}$. У табл. 11 [31] приведені нижні межі довірчої ділянки для абсолютного значення коефіцієнта кореляції. У разі виконання нерівності:

$$|r_p| < r_{кр.}, \quad (4)$$

то нульову гіпотезу H_0 приймали, що свідчить про відсутність статистичного надійного зв'язку між y та x , зі ступенем нелінійності:

$$\xi_1(r) = \frac{r_{кр.}}{|r_p|} > 1 \quad (5)$$

та ступенем залишків статистичної лінійності зв'язку у стохастичному зв'язку між y та x :

$$\xi_2(r) = \frac{|r_p|}{r_{кр.}} \leq 1. \quad (6)$$

У разі виконання нерівності:

$$|r_p| \geq r_{кр.}, \quad (7)$$

нульову гіпотезу H_0 відкидали, приймаючи альтернативну гіпотезу H_1 , що свідчить про

наявність статистичного надійного лінійного зв'язку між y та x зі ступенем нелінійності:

$$\xi_2(r) = \frac{|r_p|}{r_{кр.}} \geq 1 \quad (8)$$

та ступенем залишків нелінійності зв'язку у стохастичному зв'язку між y та x :

$$\xi_1(r) = \frac{r_{кр.}}{|r_p|} < 1. \quad (9)$$

2. За критерієм Стюдента t_T , розраховуючи статистику [30]:

$$t_p = \frac{r_p}{\sqrt{1 - r_p^2}} \sqrt{N - 2} \quad (10)$$

та порівнюючи цю статистику за абсолютною величиною $|t_p|$ з теоретичним значенням критерія Стюдента t_T , вибраного з табл. 5 [31] для $q = 1 - \alpha/2$ та $f = N - 2$. У разі виконання нерівності:

$$|t_p| < t_T, \quad (11)$$

H_0 приймали, стверджуючи відсутність статистичного надійного зв'язку між y та x , зі ступенем нелінійності:

$$\xi_1(t) = \frac{t_T}{|t_p|} > 1 \quad (12)$$

та залишками лінійності у стохастичному зв'язку між y та x :

$$\xi_2(t) = \frac{|t_p|}{t_T} \leq 1. \quad (13)$$

У разі виконання нерівності:

$$|t_p| \geq t_T, \quad (14)$$

H_0 відкидали, приймаючи H_1 та стверджуючи наявність статистичного надійного лінійного зв'язку між y та x зі ступенем лінійності:

$$\xi_2(t) = \frac{|t_p|}{t_T} \geq 1 \quad (15)$$

та ступенем залишків нелінійності у стохастичному зв'язку між y та x :

$$\xi_1(t) = \frac{t_T}{|t_p|} < 1. \quad (16)$$

3. За перетворенням Фішера [30]:

$$z_p = \frac{1}{2} \ln \frac{1 + r_p}{1 - r_p}, \quad (17)$$

порівнюючи розраховану статистику за абсолютною величиною $|z_p|$ з добутком $(z_T \cdot \sigma_z)$, де z_T – квантиль нормованого нормального розподілу, вибраного з табл. 1 [30] для $q = 1 - \alpha/2$; σ_z – розрахункове середнє квадратичне відхилення випадкової величини z , яка підпорядкована нормальному закону розподілу, за формулою [30]:

$$\sigma_Z = \frac{1}{\sqrt{n-3}}. \quad (18)$$

У разі виконання нерівності:

$$|z_p| < (z_T \cdot \sigma_Z), \quad (19)$$

H_0 приймали, стверджуючи відсутність статистичного надійного лінійного зв'язку між y та x , зі ступенем нелінійності:

$$\xi_1(\dot{z}) = \frac{(z_T \cdot \sigma_Z)}{|z_p|} > 1 \quad (20)$$

та залишками лінійності у стохастичному зв'язку між y і x :

$$\xi_2(\dot{z}) = \frac{|z_p|}{(z_T \cdot \sigma_Z)} \leq 1. \quad (21)$$

У разі виконання нерівності:

$$|z_p| \geq (z_T \cdot \sigma_Z), \quad (22)$$

H_0 відкидали, приймаючи H_1 та стверджуючи наявність статистичного надійного лінійного зв'язку між y та x зі ступенем лінійності:

$$\xi_2(\dot{z}) = \frac{|z_p|}{(z_T \cdot \sigma_Z)} \geq 1 \quad (23)$$

та ступенем залишкової нелінійності у стохастичному зв'язку між y та x :

$$\xi_1(\dot{z}) = \frac{(z_T \cdot \sigma_Z)}{|z_p|} < 1. \quad (24)$$

II. Результати та обговорення

2.1. Залежність лінійного коефіцієнта теплового розширення α металів від температури.

Головні коефіцієнти теплового розширення звичайно мають різну температурну залежність й можуть бути додатними та від'ємними. Знак перед коефіцієнтом залежить від анізотропії сил, що діють між атомами в кристалі. Крім того, чим більша енергія дисоціації металів (чим більша його температура топлення), тим менший лінійний коефіцієнт теплового розширення. За даними [1] побудовано температурні залежності металів відносно лінійного коефіцієнта теплового розширення α [K^{-1}].

1. На рис. 1 приведено залежність лінійного коефіцієнту теплового розширення α натрію (крива 1) та калію (крива 2) від температури (T). Як видно з рис. 1, лінійний коефіцієнт теплового розширення обох металів незначно збільшується від $\alpha = 38,5 \cdot 10^{-6}$ до $\alpha = 74 \cdot 10^{-6} K^{-1}$ (для натрію) та від $\alpha = 63 \cdot 10^{-6}$ до $\alpha = 83,3 \cdot 10^{-6} K^{-1}$ (для калію) із збільшенням температури від ~ 80 К до ~ 400 К.

2. На рис. 2 приведено залежність лінійного коефіцієнту теплового розширення α металів побічної підгрупи I групи Періодичної системи

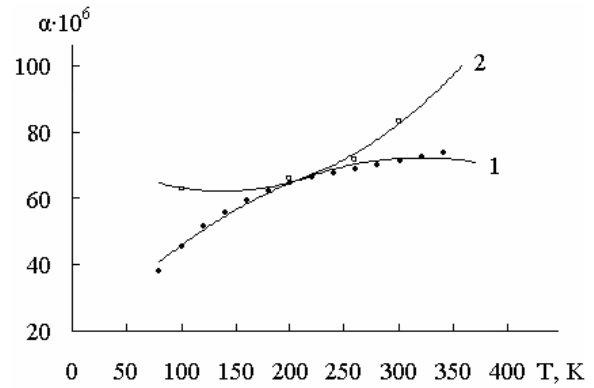


Рис. 1. Залежність лінійного коефіцієнту теплового розширення від температури: 1 – натрію; 2 – калію.

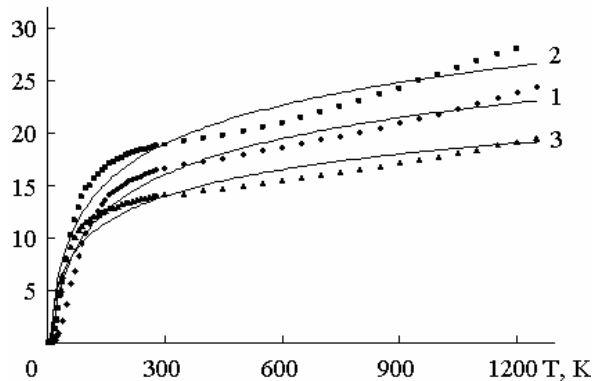
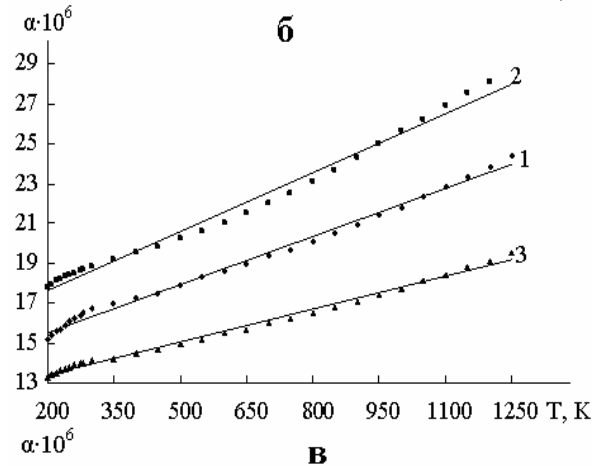
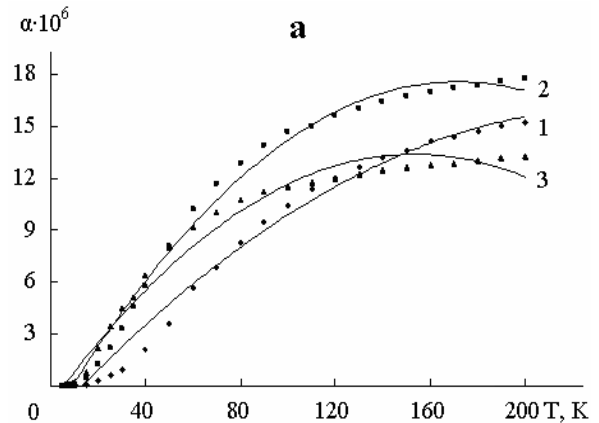


Рис. 2. Залежність лінійного коефіцієнту теплового розширення металів від температури: 1 – міді ($Z = 29$); 2 – срібла ($Z = 47$); 3 – золота ($Z = 79$).

первнів – міді, срібла та золота – від температури (T) в інтервалі температур 0–200 К (рис. 2а), в інтервалі температур 200–1250 К (рис. 2б) та в інтервалі від 0 до 1250 К (рис. 2в). Як видно з рис. 2а, лінійний коефіцієнт теплового розширення даних металів з підвищенням температури від ~ 0 К до $T = 100$ К інтенсивно зростає від $\alpha = 0,008 \cdot 10^{-6}$ до $\alpha = 10,45 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (для міді), від $\alpha = 0,02 \cdot 10^{-6}$ до $\alpha = 14,7 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (для срібла), від $\alpha = 0,026 \cdot 10^{-6}$ до $\alpha = 11,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (для золота). Подальше підвищення температури від 100 К до 200 К приводить до незначного зростання α . Як видно з рис. 2б, у всіх трьох випадках лінійний коефіцієнт теплового розширення α лінійно зростає: від $11,5 \cdot 10^{-6}$ до $19,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ для золота (крива 3), від $\alpha = 10,45 \cdot 10^{-6}$ до $\alpha = 24,4 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ для міді (крива 1) та від $\alpha = 14,7 \cdot 10^{-6}$ до $\alpha = 28,1 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ для срібла (крива 2) із збільшенням температури від 100 К до $T = 1250$ К. Як видно з рис. 2в, з підвищенням температури від ~ 0 К до 100 К лінійний коефіцієнт теплового розширення Cu, Ag та Au інтенсивно зростає. В інтервалі високих температур спостерігається незначне зростання лінійного коефіцієнта теплового розширення з підвищенням температури у всіх трьох випадках. Залежність $\alpha = f(T)$ описується логарифмічним рівнянням, при цьому коефіцієнт лінійного розширення не залежить від порядкового номеру первня.

3. На рис. 3 приведено залежність лінійного коефіцієнту теплового розширення α кальцію (крива 1) та алюмінію (крива 2) від температури (T) в інтервалі температур 0–200 К (рис. 3а), в інтервалі температур 200–850 К (рис. 3б) та в інтервалі від 0 до 850 К (рис. 3в). Як видно з рис. 3а, для кальцію (крива 1) спостерігається зростання коефіцієнта лінійного розширення від $\alpha = 13,2 \cdot 10^{-6}$ до $\alpha = 20,9 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ із збільшенням температури від 70 К до 200 К, в той час як для алюмінію (крива 2) значення лінійного коефіцієнту теплового розширення змінюються від $\alpha = 0,05 \cdot 10^{-6}$ до $\alpha = 20,2 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ із збільшенням температури від ~ 0 К до $T = 200$ К. Як видно з рис. 3б, для кальцію та алюмінію (крива 1 та 2 відповідно) спостерігається майже однакове зростання коефіцієнта лінійного розширення від $\alpha = 20,4 \cdot 10^{-6}$ до $\alpha = 33,6 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (для кальцію) та від $\alpha = 20,2 \cdot 10^{-6}$ до $\alpha = 34,0 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (для алюмінію) із збільшенням температури від 200 К до 850 К. Залежності коефіцієнта лінійного розширення кальцію та алюмінію від температури описуються поліномом другого порядку. Як видно з рис. 3в, з підвищенням температури від ~ 0 К до ~ 200 К лінійний коефіцієнт теплового розширення Ca та Al інтенсивно зростає. В інтервалі високих температур в обох випадках спостерігається незначне зростання лінійного коефіцієнта теплового розширення з підвищенням температури. Залежність $\alpha = f(T)$ носить логарифмічний характер.

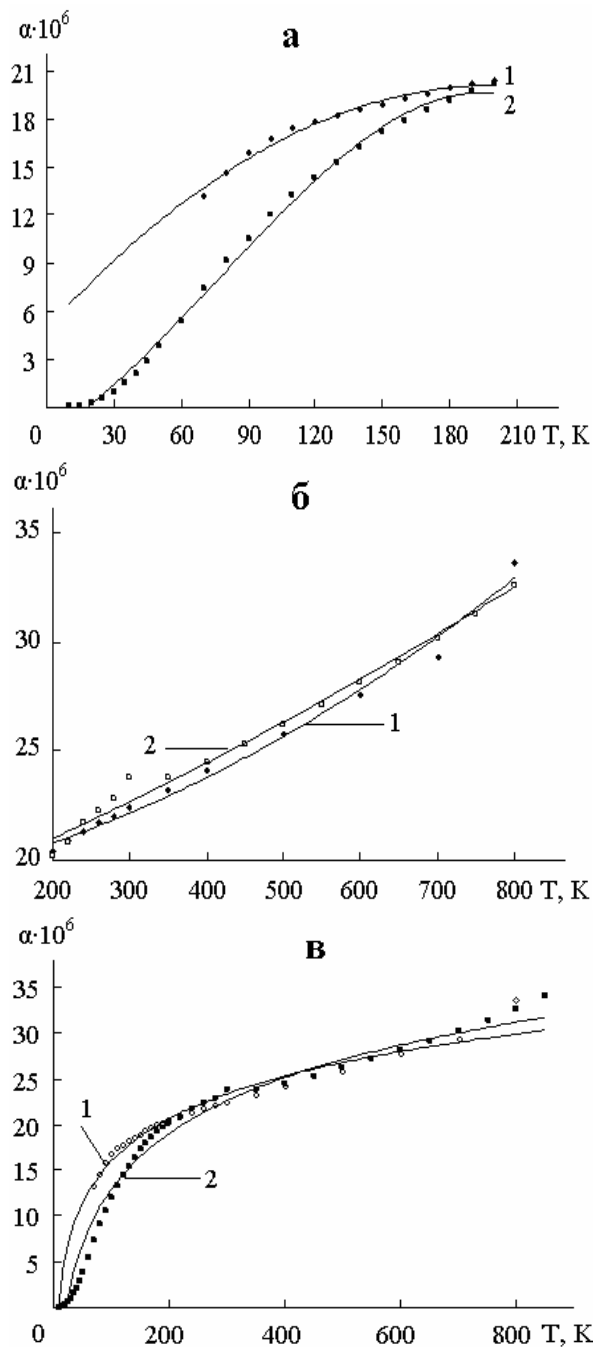


Рис. 3. Температурна залежність лінійного коефіцієнту теплового розширення: 1 – кальцію ($Z = 20$); 2 – алюмінію ($Z = 13$).

4. На рис. 4 приведено температурну залежність лінійного коефіцієнту теплового розширення α титану в інтервалі температур 0–200 К (рис. 4а), в інтервалі температур 200–1250 К (рис. 4б) та в інтервалі від 0 до 1250 К (рис. 4в). Як видно з рис. 4а, зі збільшенням температури від 1 до 200 К коефіцієнт лінійного розширення титану інтенсивно зростає від $\alpha = 0,0048 \cdot 10^{-6}$ до $\alpha = 7,27 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Подальше підвищення температури (рис. 4б) від 200 до 1250 К приводить до незначного зростання лінійного коефіцієнта теплового розширення від $\alpha = 7,27 \cdot 10^{-6}$ до $\alpha =$

$12,0 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Залежність коефіцієнта лінійного розширення титану від температури в інтервалі температур 0–200 К та 200–1250 К описується поліномом другого порядку (рис. 4а, 4б), а температурна залежність α титану в інтервалі температур 0–1250 К (рис. 4в) – поліномом шостого порядку.

5. На рис. 5 приведено залежність лінійного коефіцієнту теплового розширення α металів побічної підгрупи V групи Періодичної системи первнів – ванадію, ніобію, танталу – від температури (Т) в інтервалі температур 0–200 К (рис. 5а), в інтервалі температур 200–2500 К (рис. 5б) та в інтервалі від 0 до 2500 К (рис. 5в). Як видно з рис. 5а, зі збільшенням температури від ~ 0 до 100 К лінійний коефіцієнт теплового розширення ніобію та танталу інтенсивніше зростає: від $\alpha =$

$0,003 \cdot 10^{-6}$ до $\alpha = 4,77 \cdot 10^{-6}$ для ніобію (крива 2) та від $\alpha = 0,0084 \cdot 10^{-6}$ до $\alpha = 5,11 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ для танталу (крива 3), ніж лінійний коефіцієнт теплового розширення ванадію (крива 1) від $\alpha = 0,0025 \cdot 10^{-6}$ до $\alpha = 3,95 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. При подальшому підвищенні температури від 100 до 200 К спостерігається інтенсивніше зростання α ванадію від $\alpha = 3,95 \cdot 10^{-6}$ до $\alpha = 7,49 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, ніж ніобію від $\alpha = 4,77 \cdot 10^{-6}$ до $\alpha = 6,39 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ та танталу від $\alpha = 5,11 \cdot 10^{-6}$ до $\alpha = 6,17 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Як видно з рис. 5б, для танталу (крива 3) спостерігається зростання коефіцієнта лінійного розширення від $\alpha = 6,17 \cdot 10^{-6}$ до $\alpha = 8,87 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, для ніобію (крива 2) більш значне зростання від $\alpha = 6,39 \cdot 10^{-6}$ до $\alpha = 10,39 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ із збільшенням температури від 200 К до $T \approx 2500$ К. Для ванадію (крива 1) α різко зростає від $\alpha = 7,49 \cdot 10^{-6}$ до $\alpha = 14,2 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ з підвищенням

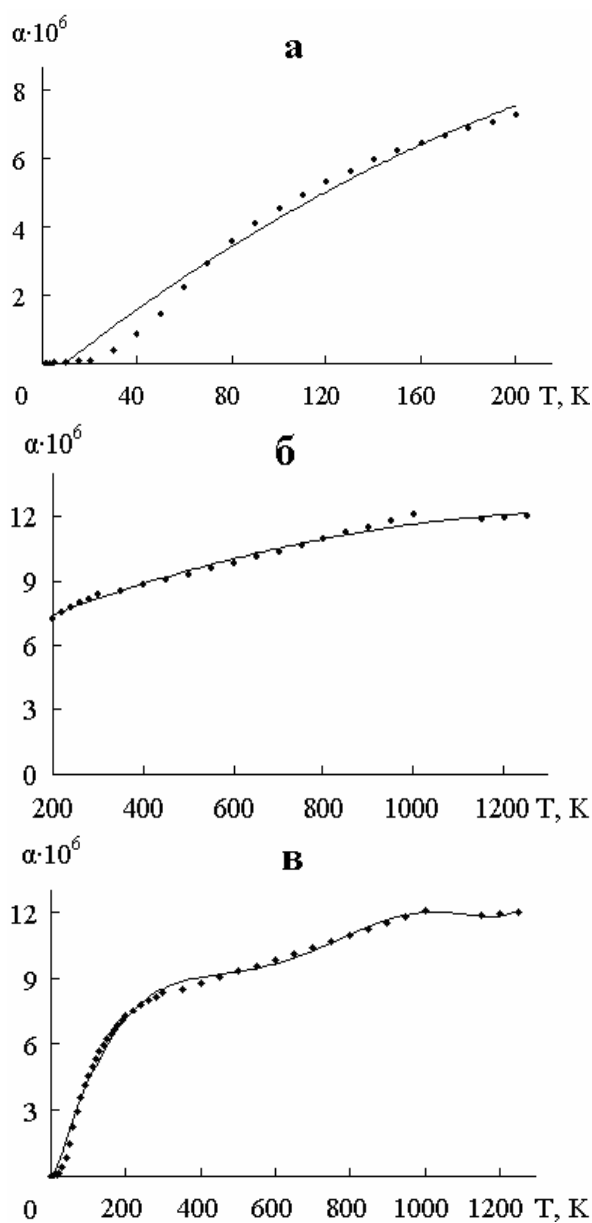


Рис. 4. Температурна залежність лінійного коефіцієнту теплового розширення титану (Z=22).

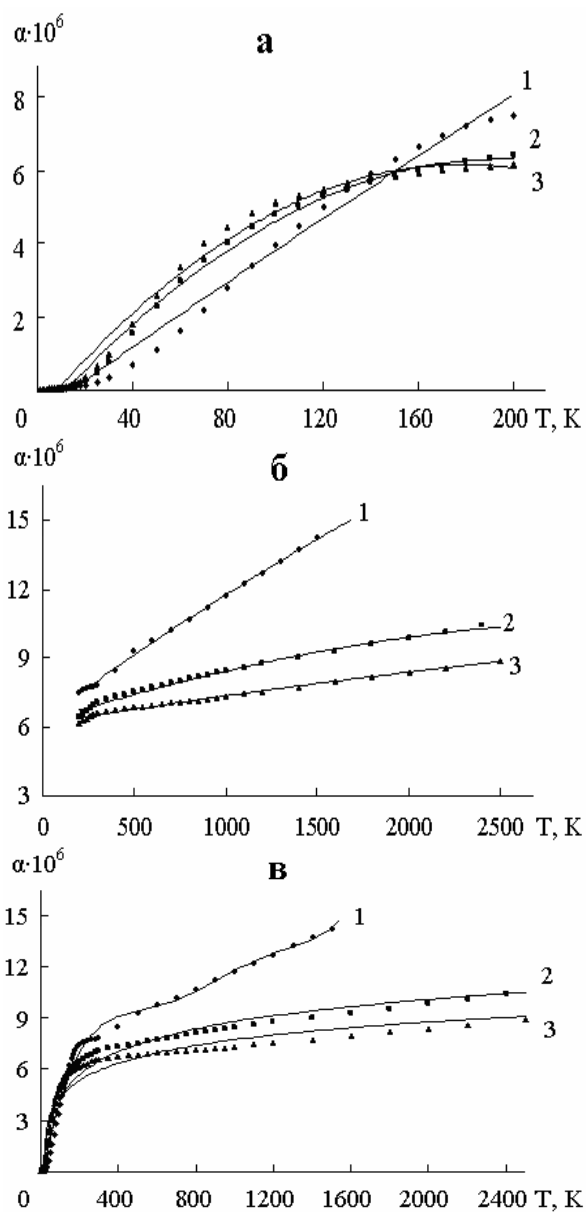


Рис. 5. Температурна залежність лінійного коефіцієнту теплового розширення металів: 1 – ванадію (Z=23); 2 – ніобію (Z=41); 3 – танталу (Z=73).

температури від 200 К до $T = 1500$ К. При цьому лінійний коефіцієнт теплового розширення зі зростанням порядкового номеру первня зменшується. Залежність лінійного коефіцієнта теплового розширення ванадію, ніобію і танталу від температури в інтервалі температур 0–200 К та 200–2500 К описується поліномом другого порядку (рис. 5а, 5б). Температурна залежність α ніобію та танталу в інтервалі температур 0–2500 К (рис. 5в) носить логарифмічний характер, а залежність $\alpha = f(T)$ ванадію (рис. 5в) описується поліномом шостого порядку.

6. На рис. 6 приведено залежність лінійного коефіцієнту теплового розширення α металів побічної підгрупи VI групи Періодичної системи первнів – хрому, молібдену та вольфраму – від температури (T) в інтервалі температур 0–200 К (рис. 6а), в інтервалі температур від 200 К до

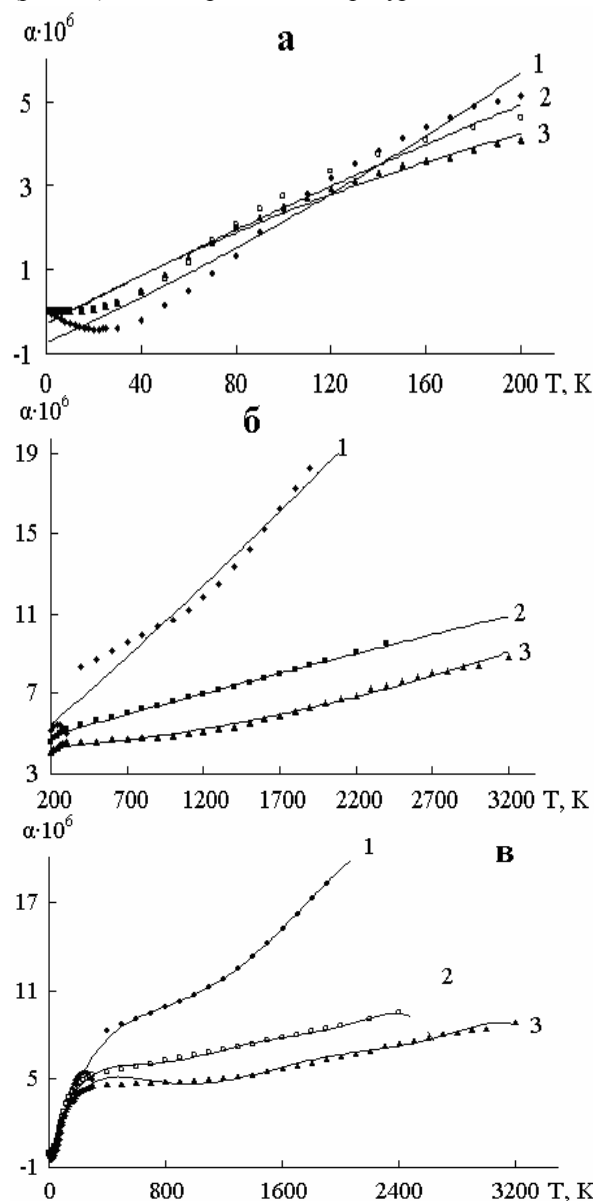


Рис. 6. Температурна залежність лінійного коефіцієнту теплового розширення металів: 1 – хрому ($Z = 24$); 2 – молібдену ($Z = 42$); 3 – вольфраму ($Z = 74$).

1900–3200 К (рис. 6б) та в інтервалі від ~ 0 К до 1900–3200 К (рис. 6в). Як видно з рис. 6а, із збільшенням температури від 1 К до $T \approx 200$ К коефіцієнт лінійного розширення хрому, молібдену та вольфраму інтенсивно зростає: хрому (крива 1) від $\alpha = -0,05 \cdot 10^{-6}$ до $\alpha = 5,14 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, молібдену (крива 2) від $\alpha = 0,0043 \cdot 10^{-6}$ до $\alpha = 4,60 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, вольфраму (крива 3) від $\alpha = 0,000035 \cdot 10^{-6}$ до $\alpha = 4,09 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Як видно з рис. 6б, для вольфраму (крива 3) спостерігається незначне зростання лінійного коефіцієнта теплового розширення від $\alpha = 4,09 \cdot 10^{-6}$ до $\alpha = 8,80 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ із збільшенням температури від 200 К до $T = 3200$ К, для молібдену (крива 2) більш значне зростання від $\alpha = 4,60 \cdot 10^{-6}$ до $\alpha = 9,43 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ із збільшенням температури від 200 К до $T = 2400$ К. Для хрому (крива 1) α різко зростає від $\alpha = 5,14 \cdot 10^{-6}$ до $\alpha = 18,2 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ з підвищенням температури від 200 К до $T = 1900$ К. Залежність лінійного коефіцієнта теплового розширення металів побічної підгрупи VI групи Періодичної системи первнів від температури в інтервалі температур 0–200 К та від 200 до 1900–3200 К описується поліномом другого порядку (рис. 6а, 6б). Температурна залежність α хрому, молібдену та вольфраму (рис. 6в) описується поліномом шостого порядку. Як і в попередній групі, з підвищенням температури лінійний коефіцієнт теплового розширення зростає, а із зростанням порядкового номеру первня зменшується.

7. На рис. 7 приведено залежність лінійного коефіцієнту теплового розширення α α -мангану, β -мангану та γ -мангану від температури (T) в інтервалі температур від 4–100 К до 200 К (рис. 7а), в інтервалі температур від 200 К до 800–1400 К (рис. 7б) та в інтервалі від 4–100 К до 800–1400 К (рис. 7в). Як видно з рис. 7а, лінійний коефіцієнт теплового розширення α -мангану (крива 1) незначно зменшується від $\alpha = -0,11 \cdot 10^{-6}$ до $\alpha = -0,90 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ зі збільшенням температури від 4 К до 30 К. Подальше підвищення температури від 30 К до 200 К приводить до інтенсивного зростання лінійного коефіцієнту теплового розширення α -мангану від $\alpha = -0,90 \cdot 10^{-6}$ до $\alpha = 19,00 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, тоді як для β -мангану спостерігається зростання лінійного коефіцієнта теплового розширення від $\alpha = 14,80 \cdot 10^{-6}$ до $\alpha = 21,60 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (крива 2) при підвищенні температури від 100 К до 200 К. Як видно з рис. 7б, із збільшенням температури від $T \approx 200$ до $T \approx 800$ –1400 К лінійний коефіцієнт теплового розширення всіх модифікацій мангану значно зростає: α -мангану (крива 1) від $\alpha = 19,00 \cdot 10^{-6}$ до $\alpha = 35,90 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, β -мангану (крива 2) від $\alpha = 21,60 \cdot 10^{-6}$ до $\alpha = 48,20 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, γ -мангану (крива 3) від $\alpha = 12,30 \cdot 10^{-6}$ до $\alpha = 45,20 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, а залежність $\alpha = f(T)$ описується поліномом другого порядку. Як видно з рис. 7в, найвищі значення лінійного коефіцієнта теплового розширення спостерігаються для β -мангану, а найнижчі – для γ -мангану. Температурна залежність лінійного коефіцієнту теплового розширення

β -мангану та γ -мангану (рис. 7в, крива 2 і 3 відповідно) добре описуються поліномом третього порядку, в той час як α -мангану (рис. 7в, крива 1) – поліномом четвертого порядку.

8. На рис. 8 приведено залежність лінійного коефіцієнта теплового розширення (α) заліза, кобальту та ніколу від температури (Т) в інтервалі температур 3–200 К (рис. 8а), в інтервалі температур від 200 К до 1500–1700 К (рис. 8б) та в інтервалі від 3–20 К до 800–1400 К (рис. 8в). Як видно з рис. 8а, із збільшенням температури від 3 К до $T \approx 200$ К коефіцієнт лінійного розширення заліза, кобальту та ніколу інтенсивно зростає: заліза (крива 1) від $\alpha = 0,011 \cdot 10^{-6}$ до $\alpha = 9,98 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, кобальту (крива 2) від $\alpha = 0,011 \cdot 10^{-6}$ до $\alpha = 11,90 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, ніколу (крива 3) від $\alpha = 0,06 \cdot 10^{-6}$ до

$\alpha = 11,40 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Як видно з рис. 8б, лінійний коефіцієнт теплового розширення всіх трьох металів незначно зростає: заліза (крива 1) від $\alpha = 9,98 \cdot 10^{-6}$ до $\alpha = 16,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ із збільшенням температури від 200 К до 800 К; кобальту (крива 2) від $\alpha = 11,90 \cdot 10^{-6}$ до $\alpha = 15,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ із збільшенням температури від 200 К до 650 К та ніколу (крива 3) від $\alpha = 11,40 \cdot 10^{-6}$ до $\alpha = 16,9 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ із збільшенням температури від 200 К до 600 К. Подальше підвищення температури приводить спочатку до незначного зменшення лінійного коефіцієнту теплового розширення всіх металів, а потім спостерігається незначне зростання α при збільшенні температури до 800–1400 К. Температурна залежність α заліза, кобальту та ніколу (рис. 8в) описується поліномом шостого порядку,

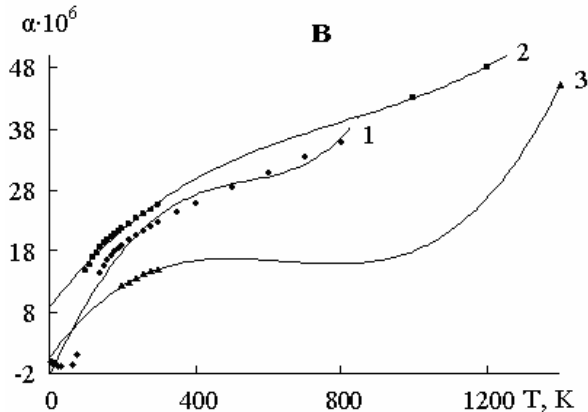
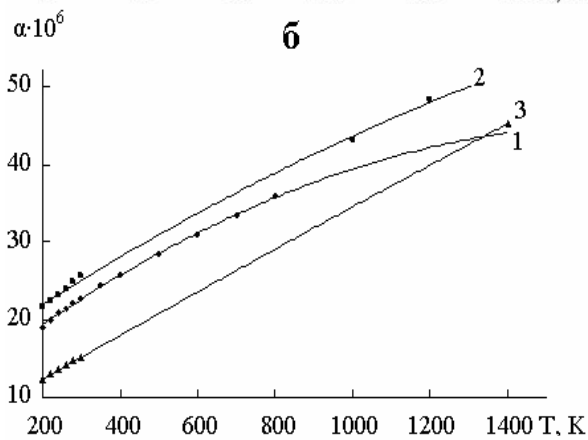
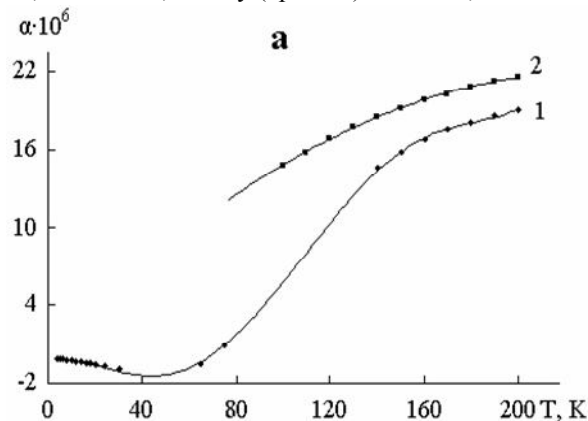


Рис. 7. Температурна залежність лінійного коефіцієнту теплового розширення: 1 – α -мангану ($Z = 25$); 2 – β -мангану ($Z = 25$); 3 – γ -мангану ($Z = 25$).

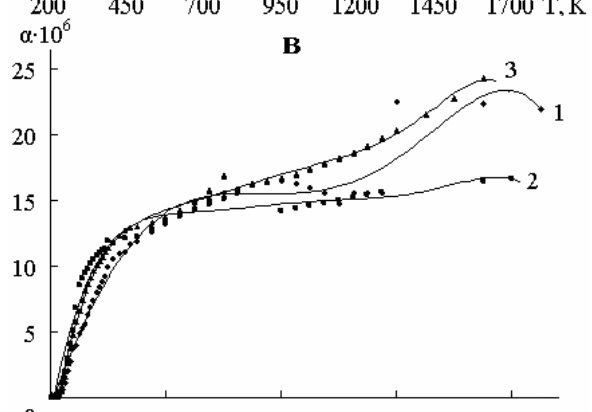
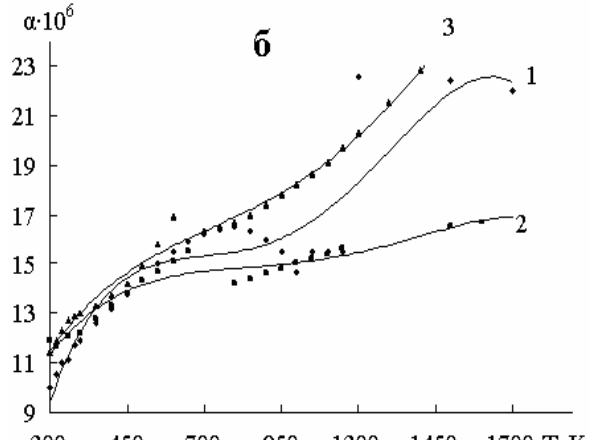
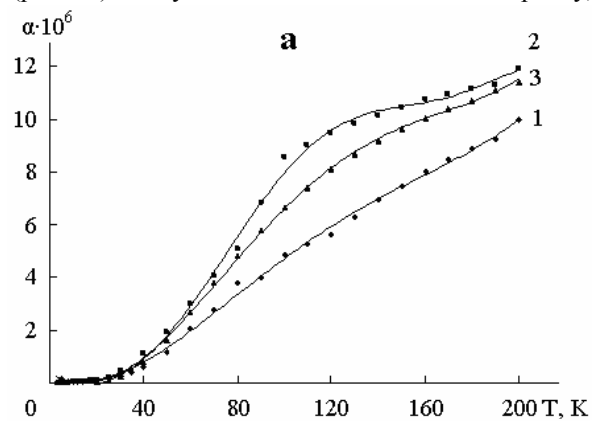


Рис. 8. Температурна залежність лінійного коефіцієнту теплового розширення: 1 – заліза ($Z = 26$); 2 – кобальту ($Z = 27$); 3 – ніколу ($Z = 28$).

при цьому лінійний коефіцієнт теплового розширення не залежить від порядкового номеру первня.

9. На рис. 9 приведено залежність лінійного коефіцієнту теплового розширення α перехідних металів VIII групи Періодичної системи первнів – Rh та Pd – від температури (T) в інтервалі температур від 30–70 K до 200 K (рис. 9а), в інтервалі температур від 200 K до 1100 K (рис. 9б) та в інтервалі від 30–70 K до 1100 K (рис. 9в). Як видно з рис. 9а, лінійний коефіцієнт теплового розширення обох металів інтенсивно зростає: від $\alpha = 3,20 \cdot 10^{-6}$ до $\alpha = 7,57 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (для родію) із збільшенням температури від 70 K до 200 K та від $\alpha = 1,12 \cdot 10^{-6}$ до $\alpha = 10,84 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (для паладію) з підвищенням температури від 30 K до T = 200 K. Як видно з рис. 9б, із збільшенням температури від 200 K до T = 1100 K

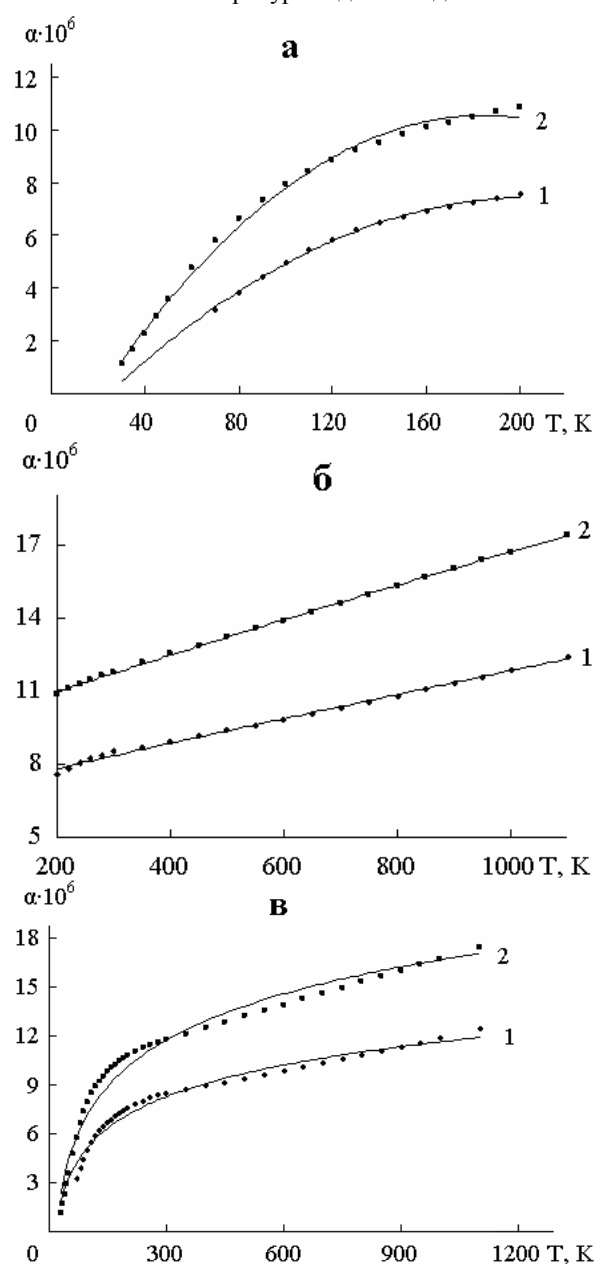


Рис. 9. Температурна залежність лінійного коефіцієнту теплового розширення для: 1 – родію ($Z = 45$); 2 – паладію ($Z = 46$).

лінійний коефіцієнт теплового розширення обох металів лінійно зростає: родію (крива 1) від $\alpha = 7,57 \cdot 10^{-6}$ до $\alpha = 12,40 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ та паладію від $\alpha = 10,84 \cdot 10^{-6}$ до $\alpha = 17,40 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (крива 2). Температурна залежність α родію та паладію в інтервалі температур від 30–70 K до 1100 K (рис. 9в) носить логарифмічний характер. Лінійний коефіцієнт теплового розширення родію та паладію зростає з підвищенням температури, і знижується зі зростанням порядкового номеру.

10. На рис. 10 приведено залежність лінійного коефіцієнту теплового розширення α перехідних металів VIII групи Періодичної системи первнів – Ir та Pt – від температури (T) в інтервалі температур від 25–90 K до 200 K (рис. 10а), в інтервалі температур від 200 K до 1100–2100 K (рис. 10б) та в інтервалі від 25–90 K

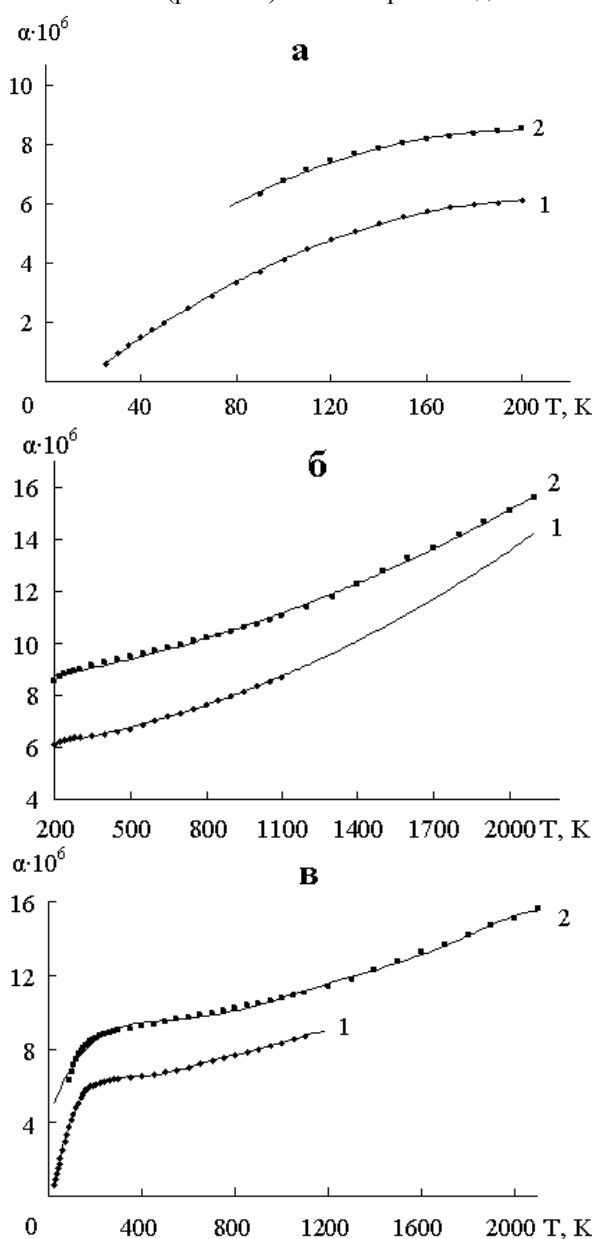


Рис. 10. Температурна залежність лінійного коефіцієнту теплового розширення для: 1 – іридію ($Z = 77$); 2 – платини ($Z = 78$).

до 1100–2100 К (рис. 10в). Як видно з рис. 10а, лінійний коефіцієнт теплового розширення іридію (крива 1) поступово зростає: від $\alpha = 0,6 \cdot 10^{-6}$ до $\alpha = 6,09 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ із збільшенням температури від 25 К до 200 К та незначно зростає від $\alpha = 6,34 \cdot 10^{-6}$ до $\alpha = 8,55 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ для платини (крива 2) з підвищенням температури від 90 К до $T = 200$ К. Як видно з рис. 10б, лінійний коефіцієнт теплового розширення іридію (крива 1) незначно зростає від $\alpha = 6,09 \cdot 10^{-6}$ до $\alpha = 8,72 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ із збільшенням температури від 200 К до $T = 1100$ К та α платини (крива 2) інтенсивніше зростає від $\alpha = 8,55 \cdot 10^{-6}$ до $\alpha = 15,60 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ із збільшенням температури від 200 К до $T = 2100$ К. Температурна залежність α іридію та платини в інтервалі температур від 25–90 К до 1100–2100 К (рис. 10в) описується поліномом шостого порядку. Як і в попередньому випадку лінійний коефіцієнт теплового розширення іридію та платини зростає з підвищенням температури, і знижується зі зростанням порядкового номеру.

2.2. Температурна залежність коефіцієнтів теплового розширення металів, виміряних паралельно ($\alpha_{\parallel}$) та перпендикулярно ($\alpha_{\perp}$) до головної осі кристалу.

Під час дослідження монокристалів низької симетрії, для отримання повної характеристики теплового розширення, необхідно враховувати всі компоненти тензора теплового розширення (кількість незалежних тензорів залежить від кристалографічної симетрії кристалу) та провести відповідні виміри. Під час дослідження полікристалів отримуємо усереднений за кристалографічними напрямками лінійний коефіцієнт теплового розширення, який пов'язаний з компонентами тензора:

- для кубічної сингонії:

$$\alpha_{\text{ср}} = \alpha; \quad (25)$$

- для гексагональної, тригональної та тетрагональної сингонії:

$$\alpha_{\text{ср}} = \frac{1}{3}(\alpha_{\parallel} + 2\alpha_{\perp}), \quad (26)$$

де $\alpha_{\parallel}$, $\alpha_{\perp}$ – коефіцієнти теплового розширення, виміряні паралельно та перпендикулярно до головної осі кристалу;

- для ромбічної сингонії:

$$\alpha_{\text{ср}} = \frac{1}{3}(\alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3), \quad (27)$$

де α_1 , α_2 , α_3 – коефіцієнти розширення, виміряні паралельно до осей другого порядку.

Об'ємний коефіцієнт теплового розширення β для всіх сингоній пов'язаний із середнім коефіцієнтом лінійного розширення так:

$$\beta = 3\alpha_{\text{ср}}. \quad (28)$$

Досліджували також температурну залежність коефіцієнтів теплового розширення металів, виміряних паралельно ($\alpha_{\parallel}$) та перпендикулярно ($\alpha_{\perp}$) до головної осі кристалу.

1. На рис. 11 приведено залежності лінійного коефіцієнту теплового розширення $\alpha_{\perp}$ та $\alpha_{\parallel}$ літію від температури (T). Як видно з рис. 11, з підвищенням температури від 80 К до 130 К лінійний коефіцієнт теплового розширення літію, виміряний перпендикулярно до головної осі кристалу ($\alpha_{\perp}$), зростає інтенсивніше від $\alpha = 5,84 \cdot 10^{-6}$ до $\alpha = 8,18 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, ніж лінійний коефіцієнт теплового розширення літію, виміряний паралельно до головної осі кристалу ($\alpha_{\parallel}$), який із зростанням температури від 80 К до 130 К зростає від $\alpha = 3,97 \cdot 10^{-6}$ до $\alpha = 5,68 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. При цьому значення для $\alpha_{\parallel}$ нижчі, ніж для $\alpha_{\perp}$, а залежність $\alpha \sim f(T)$ носить лінійний характер.

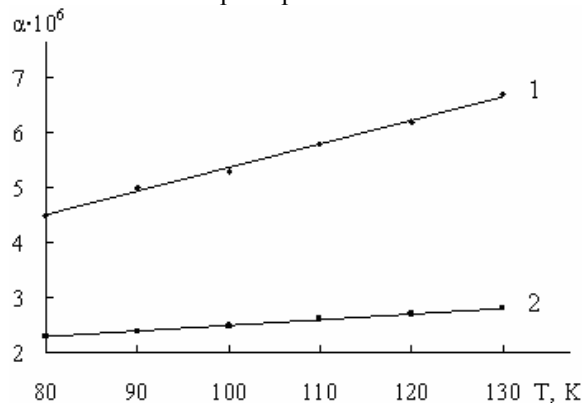


Рис. 11. Залежність лінійного коефіцієнту теплового розширення літію від температури, виміряного: 1 – перпендикулярно ($\alpha_{\perp}$) до головної осі кристалу; 2 – паралельно ($\alpha_{\parallel}$) до головної осі кристалу.

2. На рис. 12 приведено залежність лінійного коефіцієнту теплового розширення $\alpha_{\perp}$ та $\alpha_{\parallel}$ берилію від температури (T). Як видно з рис. 12, зі збільшенням температури від 80 К до 1200 К лінійний коефіцієнт теплового розширення берилію (крива 1), виміряний перпендикулярно до головної осі кристалу ($\alpha_{\perp}$), зростає інтенсивніше від $\alpha = 0,70 \cdot 10^{-6}$ до $\alpha = 23,40 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, ніж лінійний коефіцієнт теплового розширення берилію (крива 2), виміряний паралельно до головної осі кристалу

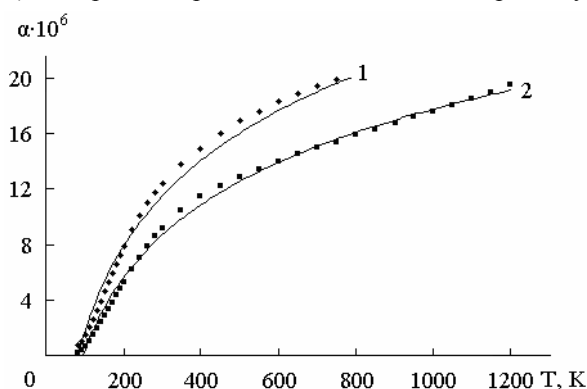


Рис. 12. Залежність лінійного коефіцієнту теплового розширення берилію від температури, виміряного: 1 – перпендикулярно ($\alpha_{\perp}$) до головної осі кристалу; 2 – паралельно ($\alpha_{\parallel}$) до головної осі кристалу.

($\alpha_{\parallel}$), який із зростанням температури від 80 К до 1200 К зростає від $\alpha=0,17 \cdot 10^{-6}$ до $\alpha=19,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Залежність $\alpha \sim f(T)$ носить логарифмічний характер.

3. На рис. 13 приведено залежність лінійного коефіцієнту теплового розширення $\alpha_{\perp}$ та $\alpha_{\parallel}$ магнію від температури (Т). Як видно з рис. 13, в інтервалі температур 5–40 К значення $\alpha_{\parallel}$ та $\alpha_{\perp}$ магнію збільшуються майже однаково: від $\alpha_{\perp} = 0,11 \cdot 10^{-6}$ до $\alpha_{\perp} = 3,0 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (крива 1) та від $\alpha_{\parallel} = 0,007 \cdot 10^{-6}$ до $\alpha_{\parallel} = 3,2 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (крива 2). Зі збільшенням температури від 40 К до 280 К лінійний коефіцієнт теплового розширення магнію (крива 2), виміряний паралельно до головної осі кристалу ($\alpha_{\parallel}$), зростає інтенсивніше від $\alpha = 3,20 \cdot 10^{-6}$ до $\alpha = 26,80 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, ніж лінійний коефіцієнт теплового розширення магнію (крива 1), виміряний перпендикулярно до головної осі кристалу ($\alpha_{\perp}$), який із зростанням температури від 40 К до 280 К зростає від $\alpha = 3,00 \cdot 10^{-6}$ до $\alpha = 24,7 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Залежності $\alpha_{\parallel} \sim f(T)$ та $\alpha_{\perp} \sim f(T)$ описуються поліномами шостого порядку.

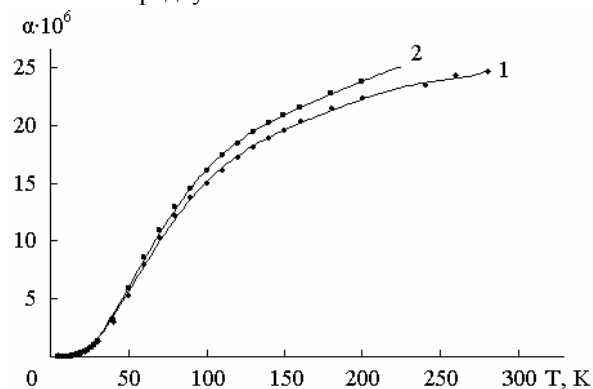


Рис. 13. Залежність лінійного коефіцієнту теплового розширення магнію від температури, виміряного: 1 – перпендикулярно ($\alpha_{\perp}$) до головної осі кристалу; 2 – паралельно ($\alpha_{\parallel}$) до головної осі кристалу.

4. На рис. 14 приведено залежність лінійного коефіцієнту теплового розширення $\alpha_{\perp}$ та $\alpha_{\parallel}$ цинку та кадмію від температури (Т). Як видно з рис. 14, залежності $\alpha_{\perp} \sim f(T)$ та $\alpha_{\parallel} \sim f(T)$ суттєво відрізняються. Так, з підвищенням температури лінійний коефіцієнт теплового розширення, виміряний паралельно до головної осі кристалів ($\alpha_{\parallel}$) цинку (крива 2) та кадмію (крива 2') інтенсивно зростає від $\alpha = 0,03 \cdot 10^{-6}$ до $\alpha = 66,0 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (для цинку) та від $\alpha_{\parallel} = 0,02 \cdot 10^{-6}$ до $\alpha_{\parallel} = 60,60 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (для кадмію) із збільшенням температури від ~ 3 К до температури піка максимального їх значення ($T_{\max} = 140 \text{ K}$ для цинку та $T_{\max} = 70 \text{ K}$ для кадмію). Після піку максимуму лінійний коефіцієнт теплового розширення $\alpha_{\parallel}$ незначно спадає від $\alpha_{\parallel} = 66,0 \cdot 10^{-6}$ до $\alpha_{\parallel} = 50,3 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (для цинку) та від $\alpha_{\parallel} = 60,60 \cdot 10^{-6}$ до $\alpha_{\parallel} = 43,40 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (для кадмію) під час збільшення температури від $T_{\max}$ до 500–650 К. Лінійний коефіцієнт теплового розширення, виміряний перпендикулярно до головної осі

кристалів ($\alpha_{\perp}$) цинку (крива 1) та кадмію (крива 1') спочатку спадає від $\alpha_{\perp} = 0,003 \cdot 10^{-6}$ до $\alpha_{\perp} = -4,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (для цинку) та від $\alpha_{\perp} = 0,004 \cdot 10^{-6}$ до $\alpha_{\perp} = -3,90 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (для кадмію) із збільшенням температури від ~ 3 К до температури піка мінімального їх значення ($T_{\min} = 35 \text{ K}$ для цинку та $T_{\min} = 22 \text{ K}$ для кадмію). Після піку мінімуму лінійний коефіцієнт теплового розширення $\alpha_{\perp}$ різко зростає від $\alpha_{\perp} = -4,5 \cdot 10^{-6}$ до $\alpha_{\perp} = 27,9 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (для цинку) та від $\alpha_{\perp} = -3,90 \cdot 10^{-6}$ до $\alpha_{\perp} = 37,0 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (для кадмію) під час збільшення температури від $T_{\min}$ до 500–650 К. Температурні залежності $\alpha_{\perp}$ та $\alpha_{\parallel}$ цинку та кадмію в інтервалі температур від 3 К до 500–650 К описуються поліномами шостого порядку.

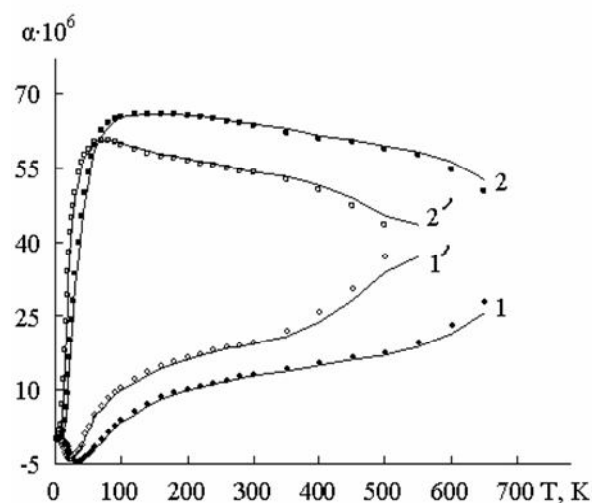


Рис. 14. Залежність лінійного коефіцієнту теплового розширення цинку (1, 2) та кадмію (1', 2') від температури, виміряного: 1, 1' – перпендикулярно ($\alpha_{\perp}$) до головної осі кристалу; 2, 2' – паралельно ($\alpha_{\parallel}$) до головної осі кристалу.

5. На рис. 15 приведено залежність лінійного коефіцієнту теплового розширення $\alpha_{\perp}$ та $\alpha_{\parallel}$ скандію (рис.15 а) та ітрію (рис.15 б) від температури (Т). Аналіза цих результатів показує, що лінійний коефіцієнт теплового розширення $\alpha_{\perp}$ скандію значно зростає від $\alpha_{\perp} = 7,61 \cdot 10^{-6}$ до $\alpha_{\perp} = 12,1 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ із збільшенням температури від 300 К до 1250 К (рис. 15а, крива 1), у той час як лінійний коефіцієнт теплового розширення $\alpha_{\parallel}$ скандію із збільшенням температури від 300 до 1250 К майже не змінюється від $\alpha_{\parallel} = 15,1 \cdot 10^{-6}$ до $\alpha_{\parallel} = 17,7 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (рис. 15а, крива 2). Для ітрію спостерігається зростання $\alpha_{\perp}$ від $\alpha_{\perp} = 0,1 \cdot 10^{-6}$ до $\alpha_{\perp} = 4,3 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (рис. 15б, крива 1) та різке зростання $\alpha_{\parallel}$ від $\alpha_{\parallel} = 0,1$ до $\alpha_{\parallel} = 18,4 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (рис. 15б, крива 2) із зростанням температури від ~10 К до 200 К. В інтервалі температур 200–1050 К $\alpha_{\perp}$ (рис. 15б, крива 1) та $\alpha_{\parallel}$ (рис. 15б, крива 2) із збільшенням температури змінюються незначно. Для обох металів значення $\alpha_{\perp}$ значно нижчі, ніж для та $\alpha_{\parallel}$.

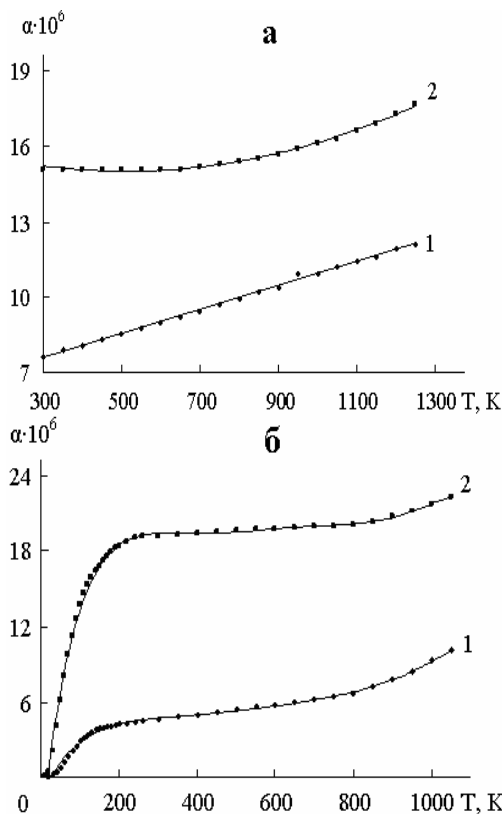


Рис. 15. Температурна залежність лінійного коефіцієнту теплового розширення скандію ($Z = 21$) (а) та ітрію ($Z = 39$) (б): 1 – перпендикулярно ($\alpha_{\perp}$) до головної осі кристалу; 2 – паралельно ($\alpha_{\parallel}$) до головної осі кристалу.

6. На рис. 16 приведено залежності лінійного коефіцієнту теплового розширення $\alpha_{\perp}$ та $\alpha_{\parallel}$ β -олова від температури (T). Як видно з рис. 16, зі збільшенням температури від 4 К до 500 К лінійний коефіцієнт теплового розширення $\alpha_{\parallel}$ β -олова (крива 2), зростає інтенсивніше від $\alpha_{\parallel} = 0,08 \cdot 10^{-6}$ до $\alpha_{\parallel} = 41,40 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, ніж лінійний коефіцієнт теплового розширення $\alpha_{\perp}$ β -олова (крива 1), який із збільшенням температури від 4 К до 500 К зростає від $\alpha_{\perp} = -0,01 \cdot 10^{-6}$ до $\alpha_{\perp} = 20,3 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Отже, значення $\alpha_{\perp}$ β -олова нижчі, ніж значення $\alpha_{\parallel}$ цього ж металу, а залежності $\alpha_{\parallel} \sim f(T)$ та $\alpha_{\perp} \sim f(T)$ описуються поліномами шостого порядку.

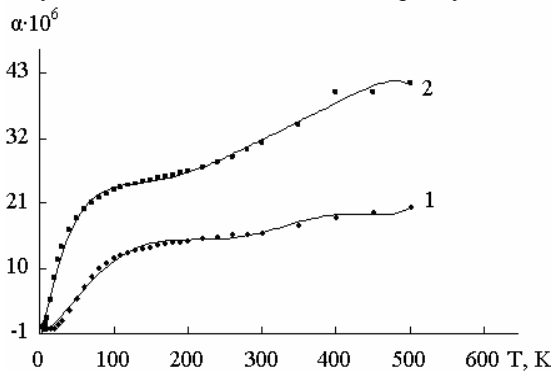


Рис. 16. Температурна залежність лінійного коефіцієнта теплового розширення β -стануму ($Z=50$): 1 – перпендикулярно ($\alpha_{\perp}$) до головної осі кристалу; 2 – паралельно ($\alpha_{\parallel}$) до головної осі кристалу.

7. На рис. 17 приведено залежності лінійного коефіцієнту теплового розширення $\alpha_{\perp}$ та $\alpha_{\parallel}$ бісмуту від температури (T). Як видно з рис. 17, зі збільшенням температури від 3 К до 50 К лінійний коефіцієнт теплового розширення $\alpha_{\parallel}$ бісмуту (крива 2), зростає інтенсивніше від $\alpha_{\parallel} = 0,054 \cdot 10^{-6}$ до $\alpha_{\parallel} = 16,0 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, ніж лінійний коефіцієнт теплового розширення $\alpha_{\perp}$ бісмуту (крива 1), який із збільшенням температури від 3 К до 80 К зростає від $\alpha_{\perp} = 0,01 \cdot 10^{-6}$ до $\alpha_{\perp} = 9,16 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. В інтервалі температур від 50–80 К до 500 К $\alpha_{\perp}$ та $\alpha_{\parallel}$ змінюються незначно: від $\alpha_{\parallel} = 16,0 \cdot 10^{-6}$ до $\alpha_{\parallel} = 17,50 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (крива 2) та від $\alpha_{\perp} = 9,16 \cdot 10^{-6}$ до $\alpha_{\perp} = 11,90 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (крива 1). Як і в попередньому випадку, значення $\alpha_{\perp}$ нижчі, ніж значення $\alpha_{\parallel}$ цього ж металу, а залежності $\alpha_{\parallel} \sim f(T)$ та $\alpha_{\perp} \sim f(T)$ носять поліноміальний характер.

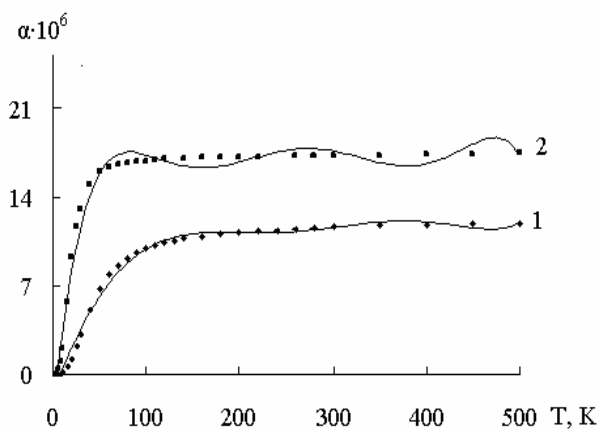


Рис. 17. Температурна залежність лінійного коефіцієнту теплового розширення бісмуту ($Z = 83$): 1 – перпендикулярно ($\alpha_{\perp}$) до головної осі кристалу; 2 – паралельно ($\alpha_{\parallel}$) до головної осі кристалу.

8. На рис. 18 приведено залежності лінійного коефіцієнту теплового розширення $\alpha_{\perp}$ та $\alpha_{\parallel}$ рутенію (рис. 18а) та осмію (рис. 18б) від температури (T). Як видно з рис. 18а, зі збільшенням температури від 140 К до 2400 К $\alpha_{\perp}$ та $\alpha_{\parallel}$ рутенію різко зростають: від $\alpha_{\perp} = 4,60 \cdot 10^{-6}$ до $\alpha_{\perp} = 15,72 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (крива 1) та від $\alpha_{\parallel} = 5,50 \cdot 10^{-6}$ до $\alpha_{\parallel} = 20,99 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (крива 2). Як видно з рис. 18б, лінійні коефіцієнти теплового розширення $\alpha_{\parallel}$ та $\alpha_{\perp}$ осмію незначно зростають: від $\alpha_{\perp} = 3,97 \cdot 10^{-6}$ до $\alpha_{\perp} = 5,68 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (крива 1) та від $\alpha_{\parallel} = 5,84 \cdot 10^{-6}$ до $\alpha_{\parallel} = 8,18 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (крива 2) із збільшенням температури від 300 К до $T = 800$ К. Для обох металів значення $\alpha_{\perp}$ нижчі, ніж значення $\alpha_{\parallel}$, а залежності $\alpha_{\perp} \sim f(T)$ та $\alpha_{\parallel} \sim f(T)$ описуються поліномами другого порядку.

2.3. Залежність лінійного коефіцієнта теплового розширення стопів від температури.

За даними [1] побудовано температурні залежності стопів відносно коефіцієнта лінійного розширення.

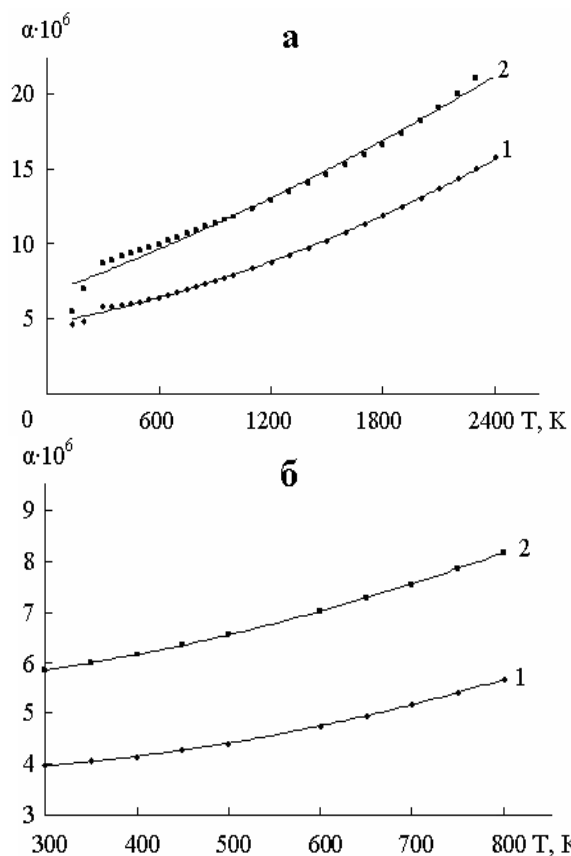


Рис. 18. Температурна залежність лінійного коефіцієнту теплового розширення рутенію ($Z = 44$) (а) та осмію ($Z = 76$) (б): 1 – перпендикулярно ($\alpha_{\perp}$) до головної осі кристалу; 2 – паралельно ($\alpha_{\parallel}$) до головної осі кристалу.

1. На рис. 19 приведено залежність лінійного коефіцієнта теплового розширення (α) стопів алюмінію з різними наповнювачами від температури (T). Як видно з рис. 19, зі зростанням температури від ~ 225 К до $T = 700$ К коефіцієнт лінійного розширення стопів алюмінію лінійно зростає. Найвищі його значення спостерігаються у стопу $\text{Al} + 5\%\text{Mg}$, а найнижчими значеннями α володіє стоп $\text{Al} + 2\%\text{Mo}$.

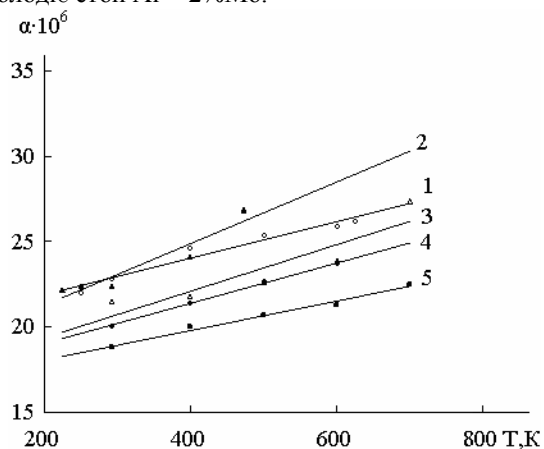


Рис. 19. Температурні залежності лінійного коефіцієнта теплового розширення алюмінієвих стопів: 1 – $\text{Al} + 4\%\text{Cu}$; 2 – $\text{Al} + 5\%\text{Mg}$; 3 – $\text{Al} + 1,5\%\text{Zr}$; 4 – $\text{Al} + 10\%\text{Si}$; 5 – $\text{Al} + 2\%\text{Mo}$.

2. На рис. 20 приведено залежність лінійного коефіцієнта теплового розширення (α) стопів титану: $\text{Ti} + 20\%\text{Zr}$, $\text{Ti} + 50\%\text{Zr}$, $\text{Ti} + 2\%\text{Mo}$ від температури (T). Як видно з рис. 20, лінійний коефіцієнт теплового розширення усіх стопів титану зростає зі збільшенням температури. Найвищі його значення спостерігаються у стопу $\text{Ti} + 2\%\text{Mo}$, а найнижчі – у стопу $\text{Ti} + 50\%\text{Zr}$ у всьому інтервалі температур. Залежність $\alpha \sim f(T)$ описується поліномом другого порядку.

3. На рис. 21 приведено залежність лінійного коефіцієнта теплового розширення (α) стопів цирконію та гафнію від температури (T). Як видно з рис. 21, із збільшенням температури від 293 К до $T \approx 2000$ К коефіцієнт лінійного розширення стопу $\text{Hf} + 2\%\text{Zr}$ зростає інтенсивніше від $\alpha = 7,9 \cdot 10^{-6}$ до $\alpha = 11,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (крива 3), ніж лінійний коефіцієнт теплового розширення стопів цирконію: від $\alpha = 5,5 \cdot 10^{-6}$ до $\alpha = 7,8 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ для стопу $\text{Zr} + 6-12\%\text{Ti}$ (крива 1) та від $\alpha = 6,8 \cdot 10^{-6}$ до $\alpha = 7,9 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ для стопу $\text{Zr} + 25\%\text{Ti}$ (крива 2) зі збільшенням температури від 293 К до 1000 К. Як і в попередньому випадку, залежність $\alpha \sim f(T)$ описується поліномом другого порядку.

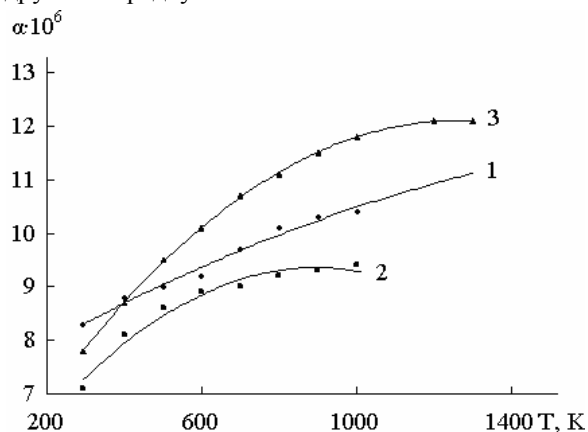


Рис. 20. Залежність лінійного коефіцієнта теплового розширення титанових стопів від температури: 1 – $\text{Ti} + 20\%\text{Zr}$; 2 – $\text{Ti} + 50\%\text{Zr}$; 3 – $\text{Ti} + 2\%\text{Mo}$.

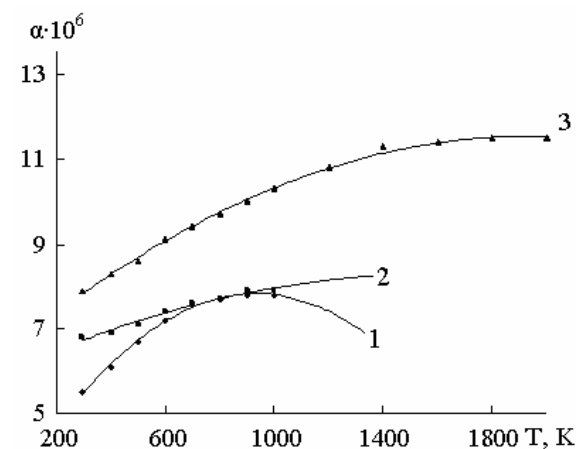


Рис. 21. Залежність лінійного коефіцієнта теплового розширення стопів цирконію та гафнію від температури: 1 – $\text{Zr} + 6-12\%\text{Ti}$; 2 – $\text{Zr} + 25\%\text{Ti}$; 3 – $\text{Hf} + 2\%\text{Zr}$.

4. На рис. 22 приведено залежність лінійного коефіцієнта теплового розширення (α) стопів ванадію від температури (T). Як видно з рис. 22, лінійний коефіцієнт теплового розширення обох стопів ванадію незначно зростає зі збільшенням температури. Вищі його значення характерні для стопу V + 20%Ti (крива 1). Залежність $\alpha \sim f(T)$ стопу V + 20%Ti описується поліномом другого порядку, а залежність $\alpha \sim f(T)$ стопу V + 40%Mo – поліномом третього порядку.

5. На рис. 23 приведено залежність лінійного коефіцієнта теплового розширення (α) стопів ніобію від температури (T). Як видно з рис. 23, лінійний коефіцієнт теплового розширення усіх стопів ніобію зростає зі збільшенням температури. Найвищі його значення спостерігаються у стопу Nb + 20%U, а найнижчі – у стопу Nb + 20%Mo у всьому інтервалі температур. Залежність $\alpha \sim f(T)$ описується поліномом другого порядку.

6. На рис. 24 приведено залежність лінійного коефіцієнта теплового розширення (α) стопів молібдену від температури (T) в інтервалі температур 293–1100 K (рис. 24а) та в інтервалі температур 293–2000 K (рис. 24б). Як видно з рис. 24а, лінійний коефіцієнт теплового розширення усіх стопів молібдену (Mo + 20%Nb, Mo + 50%Nb, Mo + 10%V, Mo + 20%V) незначно зростає зі збільшенням температури. Вищі його значення характерні для стопу Mo + 50%Nb (крива 2). Чим вищий вміст наповнювача, тим вищі значення α (криві 1, 2 та 3, 4). Залежність $\alpha \sim f(T)$ для даних стопів молібдену описується поліномом другого порядку. Як видно з рис. 24 б, лінійний коефіцієнт теплового розширення стопів молібдену (Mo + 0,5%Ta, Mo + 50%Re, Mo + 30%W) різко зростає зі збільшенням температури, а залежність $\alpha \sim f(T)$ носить лінійний характер.

7. На рис. 25 приведено залежність лінійного коефіцієнта теплового розширення (α) мартенситних, мартенситно-феритних і феритних криць (сталей) марки: X5M, 4X13, 2X1213МБФР, 1X12В2МФ від температури (T). З рис. 25 видно, що зі збільшенням температури лінійний коефіцієнт теплового розширення цих сталей зростає, а залежність $\alpha \sim f(T)$ носить нелінійний характер. Найвищі його значення спостерігаються у сталі X5M в інтервалі температур 600–1400 K.

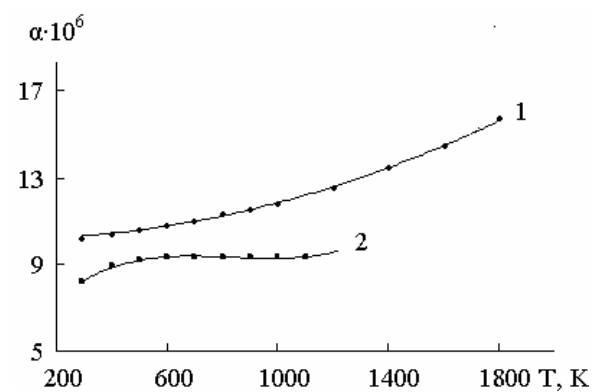


Рис. 22. Залежність лінійного коефіцієнта теплового розширення стопів ванадію від температури: 1 – V + 20%Ti; 2 – V + 40%Mo.

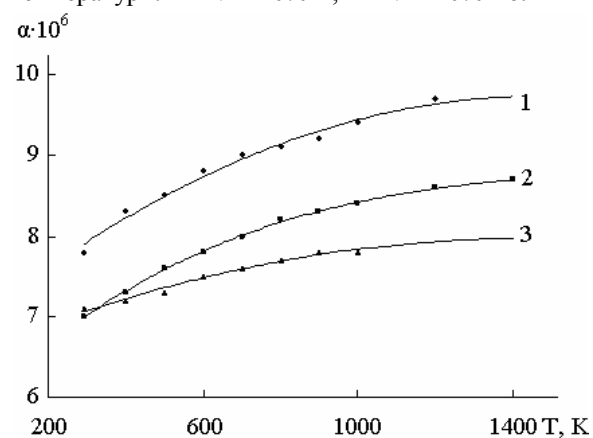


Рис. 23. Залежність лінійного коефіцієнта теплового розширення стопів ніобію від температури: 1 – Nb + 20%U; 2 – Nb + 1%Zr; 3 – Nb + 20%Mo.

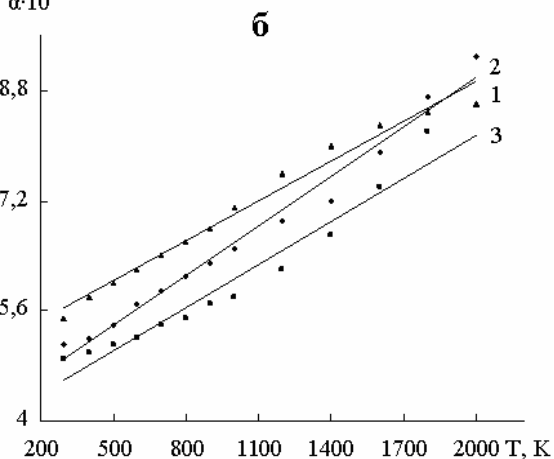
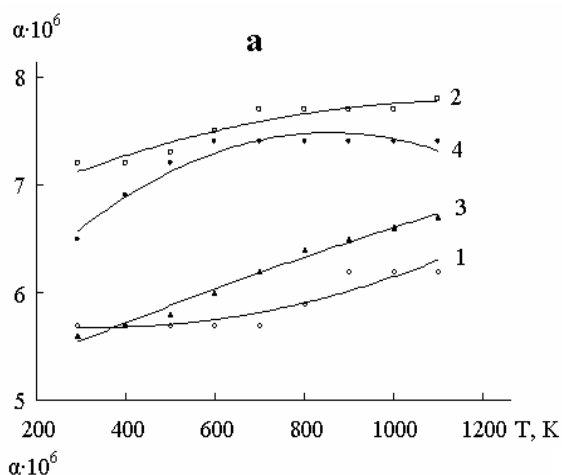


Рис. 24. Залежність лінійного коефіцієнта теплового розширення стопів молібдену від температури: а) в інтервалі температур 293–1100 K: 1 – Mo + 20%Nb; 2 – Mo + 50%Nb; 3 – Mo + 10%V; 4 – Mo + 20%V; б) в інтервалі температур 293–2000 K: 1 – Mo + 0,5%Ta; 2 – Mo + 50%Re; 3 – Mo + 30%W.

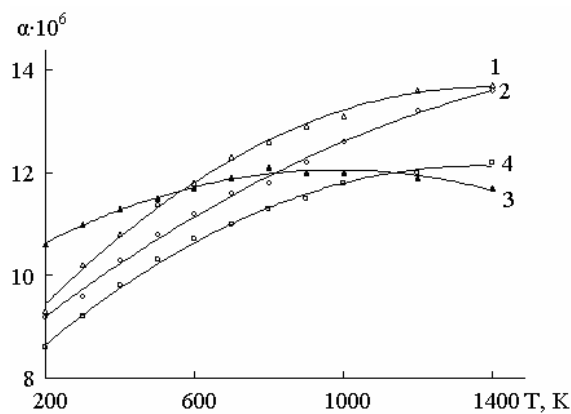


Рис. 25. Залежність лінійного коефіцієнта теплового розширення мартенситних, мартенситно-феритних і феритних криць від температури: 1 – сталь X5M [Fe + 0,1%C + 18%Cr + 9%Ni + (<1,5%)Ti]; 2 – сталь 4X13 [Fe + 0,4%C + 13%Cr]; 3 – сталь 2X1213МБФР [Fe + 1,2%C + 18%Cr + 10%Ni + (<1,5%)Ti]; 4 – сталь 1X12В2МФ [Fe + 17%Cr + 13%Ni + 2%Mo + (<1,5%)Ti].

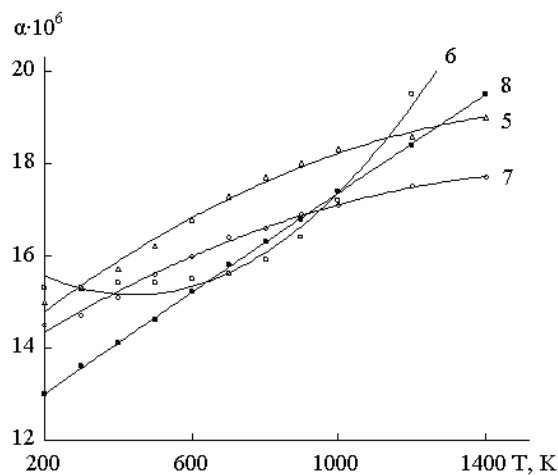
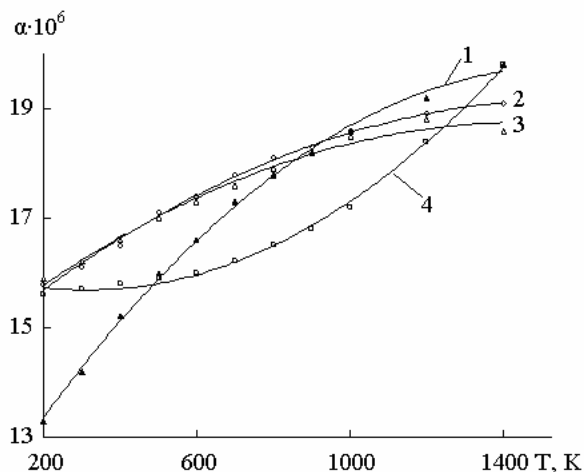


Рис. 26. Залежність лінійного коефіцієнта теплового розширення нержавіючих, жаростійких та жароміцних криць від температури: 1 – сталь 1X18Н9Т3; 2 – сталь 0X18Н12Б; 3 – сталь X18Н10Т; 4 – сталь X23Н18; 5 – сталь X17Н13М2Т; 6 – сталь ХН35ВТ; 7 – сталь X16Н25М6; 8 – сталь X22Н26.

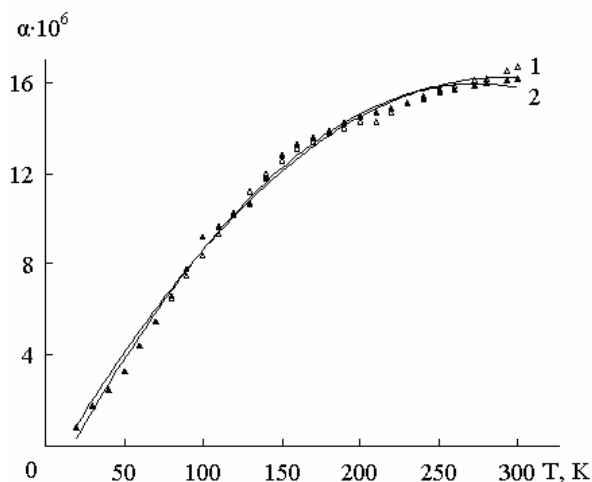


Рис. 27. Залежність лінійного коефіцієнту теплового розширення аустенітних сталей від температури: 1 – сталь 12X18Н9Т; 2 – сталь 12X18Н10Т.

8. На рис. 26 приведено залежність лінійного коефіцієнта теплового розширення (α) нержавіючих, жаростійких та жароміцних криць (сталей) марки: 1X18Н9Т3, 0X18Н12Б, X18Н10Т, X23Н18, X17Н13М2Т, ХН35ВТ, X16Н25М6, X22Н26 від температури (Т). З рис. 26 видно, що зі зростанням температури лінійний коефіцієнт теплового розширення цих сталей збільшується, а залежність $\alpha \sim f(T)$ носить нелінійний характер.

9. На рис. 27 приведено залежність лінійного коефіцієнта теплового розширення (α) аустенітних сталей марки: 12X18Н9Т та 12X18Н10Т від температури (Т). Як видно з рис. 27, лінійний коефіцієнт теплового розширення даних сталей з підвищенням температури від 20–80 К до $T = 300$ К інтенсивно зростає від $\alpha = 0,8 \cdot 10^{-6}$ до $\alpha = 16,2 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (для сталі 12X18Н9Т) та від $\alpha = 6,5 \cdot 10^{-6}$ до $\alpha = 16,7 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (для сталі 12X18Н10Т). Як і в попередніх випадках, залежність $\alpha \sim f(T)$ описується поліномом другого порядку.

2.4. Залежність лінійного коефіцієнта теплового розширення від температури (регресійна аналіза).

Шукали апроксимацію $\alpha \sim f(T)$, $\alpha_{II} \sim f(T)$ та $\alpha_{\perp} \sim f(T)$ у вигляді поліному першого ($y = ax + b$), другого ($y = ax^2 + bx + c$), третього ($y = ax^3 + bx^2 + cx + d$) та шостого порядків ($y = ax^6 + bx^5 + cx^4 + dx^3 + ex^2 + ex + h$) та у вигляді $y = a \ln(x) + b$, де $y = \alpha$, α_{II} , $\alpha_{\perp}$, $x = T$. Ступінь адекватності поліномів експериментальним даним оцінювали за коефіцієнтом апроксимації R^2 :

$$R^2 = 1 - \frac{SS_{ад.}}{SS_{\{y\}}}, \quad (29)$$

де $SS_{ад.}$ – сума квадратів під час розрахунку дисперсії адекватності;

$SS_{\{y\}}$ – сума квадратів під час розрахунку дисперсії відновлення;

$$0 \leq R^2 \leq 1. \quad (30)$$

Результати регресійної аналізи зведено у табл. 1 для металів та у табл. 2 для стопів. Як видно з табл. 1, у всіх металів для залежностей $\alpha \sim f(T)$, $\alpha_{II} \sim f(T)$ та $\alpha_{\perp} \sim f(T)$ існує надійний зв'язок при апроксимації як поліномом другого порядку, так і поліномом шостого порядку, а також логарифмічною функцією (окрім α -, β -, γ -мангану, залежність $\alpha \sim f(T)$ яких апроксимується поліномом четвертого

і третього порядку та літію і скандію, залежність $\alpha_{II} \sim f(T)$ та $\alpha_{\perp} \sim f(T)$ яких носить лінійний характер).

Як видно з табл. 2, у більшості стопів для залежностей $\alpha \sim f(T)$ існує надійний зв'язок при апроксимації як поліномом першого порядку, так і поліномом другого порядку (окрім, стопу ванадію V + 40%Mo залежність $\alpha \sim f(T)$ якого апроксимується поліномом третього порядку).

Таблиця 1

Поліноміальна та логарифмічна моделі залежності лінійного коефіцієнта теплового розширення від температури

	Метали	Рівняння апроксимації	R ²
α	Натрій	$y = -0,0005x^2 + 0,3517x + 16,133$	0,9865
	Калій	$y = 0,0008x^2 - 0,219x + 77,198$	0,9822
	Мідь	$y = 4,9662 \ln(x) - 12,301$	0,9604
	Срібло	$y = 5,3629 \ln(x) - 11,653$	0,9677
	Золото	$y = 3,6279 \ln(x) - 6,7154$	0,9694
	Кальцій	$y = 6,6744 \ln(x) - 14,723$	0,9551
	Алюміній	$y = 8,7491 \ln(x) - 27,303$	0,9657
	Титан	$y = 9 \cdot 10^{-17}x^6 - 3 \cdot 10^{-13}x^5 + 3 \cdot 10^{-10}x^4 - 5 \cdot 10^{-9}x^3 - 0,0001x^2 + 0,06x - 0,5503$	0,9952
	Цирконій	$y = -3 \cdot 10^{-16}x^6 + 1 \cdot 10^{-12}x^5 - 2 \cdot 10^{-9}x^4 + 1 \cdot 10^{-6}x^3 - 0,0005x^2 + 0,0955x - 1,3919$	0,9535
	Ванадій	$y = 8 \cdot 10^{-18}x^6 - 6 \cdot 10^{-15}x^5 - 7 \cdot 10^{-11}x^4 + 2 \cdot 10^{-7}x^3 - 0,0002x^2 + 0,065x - 0,942$	0,9918
	Ніобій	$y = 1,915 \ln(x) - 4,4421$	0,9679
	Тантал	$y = 1,4681 \ln(x) - 2,42$	0,9242
	Хром	$y = 2 \cdot 10^{-19}x^6 + 1 \cdot 10^{-17}x^5 - 9 \cdot 10^{-12}x^4 + 4 \cdot 10^{-8}x^3 - 5 \cdot 10^{-5}x^2 + 0,0377x - 0,9223$	0,9937
	Молібден	$y = -3 \cdot 10^{-18}x^6 + 2 \cdot 10^{-14}x^5 - 7 \cdot 10^{-11}x^4 + 1 \cdot 10^{-7}x^3 - 9 \cdot 10^{-5}x^2 + 0,0387x - 0,4107$	0,9947
	Вольфрам	$y = -8 \cdot 10^{-19}x^6 + 8 \cdot 10^{-15}x^5 - 3 \cdot 10^{-11}x^4 + 7 \cdot 10^{-8}x^3 - 7 \cdot 10^{-5}x^2 + 0,0322x - 0,2501$	0,9939
	α -манган	$y = 1 \cdot 10^{-10}x^4 - 2 \cdot 10^{-8}x^3 - 0,0002x^2 + 0,1343x - 2,5539$	0,9765
	β -манган	$y = 3 \cdot 10^{-8}x^3 - 7 \cdot 10^{-5}x^2 + 0,0762x + 8,802$	0,9978
	γ -манган	$y = 7 \cdot 10^{-8}x^3 - 0,0001x^2 + 0,084x + 0,4913$	1
	Залізо	$y = -3 \cdot 10^{-18}x^6 - 3 \cdot 10^{-15}x^5 + 2 \cdot 10^{-11}x^4 + 1 \cdot 10^{-8}x^3 - 8 \cdot 10^{-5}x^2 + 0,0649x - 0,90142$	0,9843
	Кобальт	$y = -5 \cdot 10^{-17}x^6 + 3 \cdot 10^{-13}x^5 - 6 \cdot 10^{-10}x^4 + 6 \cdot 10^{-7}x^3 - 0,0004x^2 + 0,1221x - 1,6423$	0,9838
	Нікол	$y = -8 \cdot 10^{-17}x^6 + 4 \cdot 10^{-13}x^5 - 9 \cdot 10^{-10}x^4 + 9 \cdot 10^{-7}x^3 - 0,0005x^2 + 0,1413x - 3,6031$	0,9966
	Родій	$y = 2,7981 \ln(x) - 7,6775$	0,9748
	Паладій	$y = 4,0993 \ln(x) - 11,642$	0,9737
	Іридій	$y = -1 \cdot 10^{-16}x^6 + 5 \cdot 10^{-17}x^5 - 9 \cdot 10^{-10}x^4 + 8 \cdot 10^{-7}x^3 - 0,0004x^2 + 0,0866x - 1,4462$	0,999
	Платина	$y = -5 \cdot 10^{-18}x^6 + 4 \cdot 10^{-14}x^5 - 1 \cdot 10^{-10}x^4 + 1 \cdot 10^{-7}x^3 - 0,0001x^2 + 0,0372x + 4,177$	0,9965
α_{II}	Літій	$y = 0,01x + 1,5$	1
	Берилій	$y = 7,5391 \ln(x) - 34,297$	0,9951
	Магній	$y = 2 \cdot 10^{-12}x^6 - 2 \cdot 10^{-9}x^5 + 7 \cdot 10^{-7}x^4 - 0,0001x^3 + 0,0118x^2 - 0,2405x + 1,2259$	0,9997
	Цинк	$y = -1 \cdot 10^{-13}x^6 + 2 \cdot 10^{-10}x^5 - 2 \cdot 10^{-7}x^4 + 8 \cdot 10^{-5}x^3 - 0,0191x^2 + 2,0821x - 16,082$	0,9826
	Кадмій	$y = -8 \cdot 10^{-13}x^6 + 1 \cdot 10^{-9}x^5 - 9 \cdot 10^{-7}x^4 + 0,0003x^3 - 0,0427x^2 + 3,0407x - 13,976$	0,9793
	Скандій	$y = 5 \cdot 10^{-6}x^2 - 0,0048x + 16,255$	0,9945
	Ітрій	$y = -6 \cdot 10^{-16}x^6 + 2 \cdot 10^{-12}x^5 - 4 \cdot 10^{-9}x^4 + 3 \cdot 10^{-6}x^3 - 0,0013x^2 + 0,2719x - 3,9732$	0,9964

Продовження табл. 1

	β-олово	$y = -1 \cdot 10^{-13}x^6 + 2 \cdot 10^{-10}x^5 - 1 \cdot 10^{-7}x^4 + 4 \cdot 10^{-5}x^3 - 0,008x^2 + 0,746x - 3,8324$	0,9964
	Бісмут	$y = -2 \cdot 10^{-13}x^6 + 3 \cdot 10^{-10}x^5 - 2 \cdot 10^{-7}x^4 + 6 \cdot 10^{-5}x^3 - 0,0099x^2 + 0,7396x - 2,9723$	0,9854
	Рутеній	$y = 6 \cdot 10^{-7}x^2 + 0,0046x + 6,6646$	0,9859
	Осмій	$y = 4 \cdot 10^{-6}x^2 + 0,0004x + 5,3745$	0,9999
$\alpha_{\perp}$	Літій	$y = 0,0431x + 1,0533$	0,9966
	Берилій	$y = 8,8702 \ln(x) - 39,077$	0,9926
	Магній	$y = 2 \cdot 10^{-12}x^6 - 2 \cdot 10^{-9}x^5 + 7 \cdot 10^{-7}x^4 - 0,0001x^3 + 0,0109x^2 - 0,219x + 1,1312$	0,9996
	Цинк	$y = 5 \cdot 10^{-14}x^6 - 1 \cdot 10^{-10}x^5 + 7 \cdot 10^{-8}x^4 - 3 \cdot 10^{-5}x^3 + 0,0047x^2 - 0,2474x + 1,1032$	0,9883
	Кадмій	$y = 3 \cdot 10^{-13}x^6 - 4 \cdot 10^{-10}x^5 + 2 \cdot 10^{-7}x^4 - 7 \cdot 10^{-5}x^3 + 0,0082x^2 - 0,2548x + 0,0805$	0,9879
	Скандій	$y = 0,0048x + 6,1488$	0,9984
	Ітрій	$y = -1 \cdot 10^{-16}x^6 + 5 \cdot 10^{-13}x^5 - 8 \cdot 10^{-10}x^4 + 6 \cdot 10^{-7}x^3 - 0,0003x^2 + 0,062x - 1,2769$	0,9947
	β-Станум	$y = 1 \cdot 10^{-13}x^6 - 2 \cdot 10^{-10}x^5 + 9 \cdot 10^{-8}x^4 - 2 \cdot 10^{-5}x^3 + 0,0022x^2 + 0,0572x - 1,04$	0,9933
	Бісмут	$y = 3 \cdot 10^{-14}x^6 - 4 \cdot 10^{-11}x^5 + 1 \cdot 10^{-8}x^4 - 7 \cdot 10^{-7}x^3 - 0,0009x^2 + 0,1941x - 1,3505$	0,9922
	Рутеній	$y = 9 \cdot 10^{-7}x^2 + 0,0024x + 4,6694$	0,998
	Осмій	$y = 4 \cdot 10^{-6}x^2 - 0,0009x + 3,8934$	1

Таблиця 2

Математичні моделі залежностей лінійного коефіцієнта теплового розширення стопів від температури

Стопи	Рівняння апроксимації	R ²
Al + 4%Cu	$y = 0,0107x + 19,718$	0,9508
Al + 5%Mg	$y = 0,018x + 17,692$	0,8947
Al + 1,5%Zr	$y = 0,0136x + 16,635$	0,831
Al + 10%Si	$y = 0,0119x + 16,661$	0,9974
Al + 2%Mo	$y = 0,0086x + 16,379$	0,9857
Ti + 20%Zr	$y = -1 \cdot 10^{-6}x^2 + 0,0043x + 7,1237$	0,9827
Ti + 50%Zr	$y = -6 \cdot 10^{-6}x^2 + 0,0104x + 4,7277$	0,9714
Ti + 2%Mo	$y = -5 \cdot 10^{-6}x^2 + 0,0116x + 4,8142$	0,9998
Hf + 2%Zr	$y = -1 \cdot 10^{-6}x^2 + 0,0053x + 6,3713$	0,9973
Zr + 6-12%Ti	$y = -6 \cdot 10^{-6}x^2 + 0,0109x + 2,7582$	0,9964
Zr + 25%Ti	$y = -9 \cdot 10^{-7}x^2 + 0,0029x + 5,9463$	0,9791
V + 20%Ti	$y = 2 \cdot 10^{-6}x^2 - 3 \cdot 10^{-5}x + 10,15$	0,9988
V + 40%Mo	$y = 9 \cdot 10^{-9}x^3 - 2 \cdot 10^{-5}x^2 + 0,0179x + 4,6881$	0,9874
Nb + 20%U	$y = -1 \cdot 10^{-6}x^2 + 0,0039x + 6,8707$	0,9848
Nb + 1%Zr	$y = -1 \cdot 10^{-6}x^2 + 0,0037x + 6,0539$	0,9981
Nb + 20%Mo	$y = -7 \cdot 10^{-6}x^2 + 0,0019x + 6,552$	0,9839
Mo + 20%Nb	$y = 1 \cdot 10^{-6}x^2 - 0,0007x + 5,8039$	0,8637
Mo + 50%Nb	$y = -8 \cdot 10^{-7}x^2 + 0,002x + 6,6164$	0,9179
Mo + 10%V	$y = -2 \cdot 10^{-7}x^2 + 0,0018x + 5,0313$	0,9862
Mo + 20%V	$y = -3 \cdot 10^{-6}x^2 + 0,0049x + 5,3747$	0,9474
Mo + 30%W	$y = 0,0021x + 3,9843$	0,9486

Mo + 0,5%Ta	$y = 0,0024x + 4,1958$	0,9829
Mo + 50%Re	$y = 0,0019x + 5,0684$	0,981
X5M	$y = -3 \cdot 10^{-6}x^2 + 0,0083x + 7,8971$	0,997
4X13	$y = -1 \cdot 10^{-6}x^2 + 0,006x + 8,0542$	0,9968
12X1213МБФР	$y = -2 \cdot 10^{-6}x^2 + 0,0046x + 9,815$	0,9875
1X12В2МФ	$y = -3 \cdot 10^{-6}x^2 + 0,007x + 7,3652$	0,9976
1X18Н9Т3	$y = -3 \cdot 10^{-6}x^2 + 0,0108x + 11,34$	0,9981
0X18Н12Б	$y = -2 \cdot 10^{-6}x^2 + 0,0058x + 14,602$	0,9965
X18Н10Т	$y = -2 \cdot 10^{-6}x^2 + 0,0055x + 14,753$	0,9896
X23Н18	$y = 3 \cdot 10^{-6}x^2 - 0,0021x + 16,015$	0,9969
X17Н13М2Т	$y = -2 \cdot 10^{-6}x^2 + 0,0066x + 13,55$	0,9924
XН35ВТ	$y = 7 \cdot 10^{-6}x^2 - 0,0063x + 16,543$	0,9753
X16Н25М6	$y = -2 \cdot 10^{-6}x^2 + 0,0054x + 13,342$	0,995
X22Н26	$y = -1 \cdot 10^{-7}x^2 + 0,0056x + 11,895$	0,9997
12X18Н9Т	$y = -2 \cdot 10^{-6}x^2 + 0,0055x + 14,753$	0,9896
12X18Н10Т	$y = -3 \cdot 10^{-6}x^2 + 0,0108x + 11,34$	0,9981

2.5. Залежність лінійного коефіцієнта теплового розширення від радіуса атома первня та його порядкового номера в Періодичній системі первнів (кореляційна аналіза).

У табл. 3 зведено значення лінійного коефіцієнта теплового розширення за температури 100, 200, 300 та 800 К, а також порядковий номер Z та радіус атома r_A для 30 металів [1].

На рис. 28–31 приведено залежності коефіцієнта лінійного розширення 30 металів [1] від порядкового номера (Z) та радіусу атома (r_A) за температури 100, 200, 300 та 800 К. Як видно з рис. 28–31, між лінійним коефіцієнтом теплового розширення, радіусом атома та порядковим номером металу у Періодичній системі первнів немає лінійного зв'язку за температур 100, 200, 300 та 800 К.

У табл. 4. зведено результати перевірки нульової гіпотези H_0 рівності нулю генерального коефіцієнта кореляції залежностей $\alpha = f(Z)$ та $\alpha = f(r_A)$. Як видно з табл. 4, ступінь лінійності для кореляційного зв'язку «лінійний коефіцієнт теплового розширення α від порядкового номера первня Z у Періодичній системі первнів» складає:

- для $\alpha = 0,05$ $\xi_2(r) = 0,70 - 1,30$; $\xi_2(t) = 0,68 - 1,38$; $\xi_2(\dot{Z}) = 0,69 - 1,35$ (для всіх температур);
- для $\alpha = 0,01$ $\xi_2(r) = 0,55 - 1,02$; $\xi_2(t) = 0,50 - 1,02$; $\xi_2(\dot{Z}) = 0,52 - 1,03$ (для всіх температур), а ступінь нелінійності у цьому зв'язку складає:
- для $\alpha = 0,05$ $\xi_1(r) = 0,77 - 1,42$; $\xi_1(t) = 0,73 - 1,48$; $\xi_1(\dot{Z}) = 0,74 - 1,46$ (для всіх температур);
- для $\alpha = 0,01$ $\xi_1(r) = 0,99 - 1,82$; $\xi_1(t) = 0,98 - 2,00$; $\xi_1(\dot{Z}) = 0,97 - 1,92$ (для всіх температур).

І, навпаки, для кореляційного зв'язку «лінійний коефіцієнт теплового розширення α від радіусу атома r_A » ступінь лінійності дорівнює:

- для $\alpha = 0,05$ $\xi_2(r) = 0,59 - 2,25$; $\xi_2(t) = 0,55 - 3,74$; $\xi_2(\dot{Z}) = 0,56 - 3,07$ (для всіх температур);
- для $\alpha = 0,01$ $\xi_2(r) = 0,46 - 1,76$; $\xi_2(t) = 0,40 - 2,77$; $\xi_2(\dot{Z}) = 0,43 - 2,34$ (для всіх температур), а ступінь нелінійності у цьому зв'язку складає: $\xi_1(r) = 0,44 - 1,70$; $\xi_1(t) = 0,27 - 1,84$; $\xi_1(\dot{Z}) = 0,33 - 1,78$ (для $\alpha = 0,05$) та $\xi_1(r) = 0,57 - 2,15$; $\xi_1(t) = 0,36 - 2,51$; $\xi_1(\dot{Z}) = 0,43 - 2,35$ (для $\alpha = 0,01$), що дозволяє зробити висновок: узагальнена залежність $\alpha = f(Z)$ для 30 металів та інтервалу температур 100–800 К є лінійною, з вищим ступенем нелінійності, а залежність $\alpha = f(r_A)$ для 30 металів та інтервалу температур 100–300 К є лінійною з вищим ступенем лінійності. А залежність $\alpha = f(r_A)$ для 30 металів та температури 800 К є нелінійною, з вищим ступенем нелінійності.

Пояснити виявлені властивості можна наступним чином. Під час кристалізації металів (наприклад, у процесі охолодження розтопів) одночасно утворюється величезна кількість дрібних кристаликів, які заважають один одному вирости і набути правильної форми. Тому будь-який металевий виріб має полікристалічну структуру, що складається із великої кількості дрібних кристаликів – так званих кристалітів, або зерен, які, на відміну від чітко огранених монокристалів інших неорганічних речовин, мають неправильну форму і різну просторову орієнтацію. З цієї причини у кристалічній структурі металів виникають дефекти, які суттєво впливають на фізичні властивості металів.

Таблиця 3

Залежність лінійного коефіцієнта теплового розширення металів та сполук від температури, радіусу атомів та порядкового номера в Періодичній системі первнів

Метал	Порядковий номер Z	Радіус атома r_A , нм	$\alpha \cdot 10^6, K^{-1}$			
			100 К	200 К	300 К	800 К
Li	3	0,155	36,4	43,1	47,1	—
Na	11	0,190	45,7	64,7	71,5	—
K	19	0,235	63	66	83,3	—
Rb	37	0,248	—	—	90	—
Cs	55	0,267	—	—	97	—
Cu	29	0,128	10,45	15,2	16,7	20,1
Ag	47	0,144	14,7	17,8	18,8	23,1
Au	79	0,146	11,5	13,3	14,1	16,5
Ca	20	0,197	16,8	20,4	22,4	33,6
Sr	38	0,215	—	23	—	—
Ba	56	0,222	—	—	16,4	—
Al	13	0,143	12,05	20,2	23,8	32,6
Ti	22	0,147	4,54	7,27	8,40	10,96
Zr	40	0,160	4,09	5,72	6,18	8,52
Pb	82	0,175	25,4	27,3	28,5	—
V	23	0,134	3,95	7,49	7,84	10,7
Nb	41	0,146	4,77	6,39	7,07	8,09
Ta	73	0,149	5,11	6,17	6,60	7,12
Cr	24	0,130	2,42	5,14	5,90	9,90
Mo	42	0,139	2,72	4,60	5,23	6,20
W	74	0,141	2,50	4,09	4,58	4,80
α -Mn	25	0,132	—	19,0	22,8	35,9
β -Mn	25	0,132	14,8	21,6	25,6	—
γ -Mn	25	0,132	—	12,3	15,1	—
Fe	26	0,126	4,85	9,98	11,90	16,50
Co	27	0,125	8,55	11,9	12,18	14,20
Ni	28	0,124	6,61	11,40	13,00	16,70
Rh	45	0,134	4,99	7,57	8,50	10,80
Ir	77	0,136	4,11	6,09	6,40	7,66
Pt	78	0,139	6,77	8,55	8,99	10,20

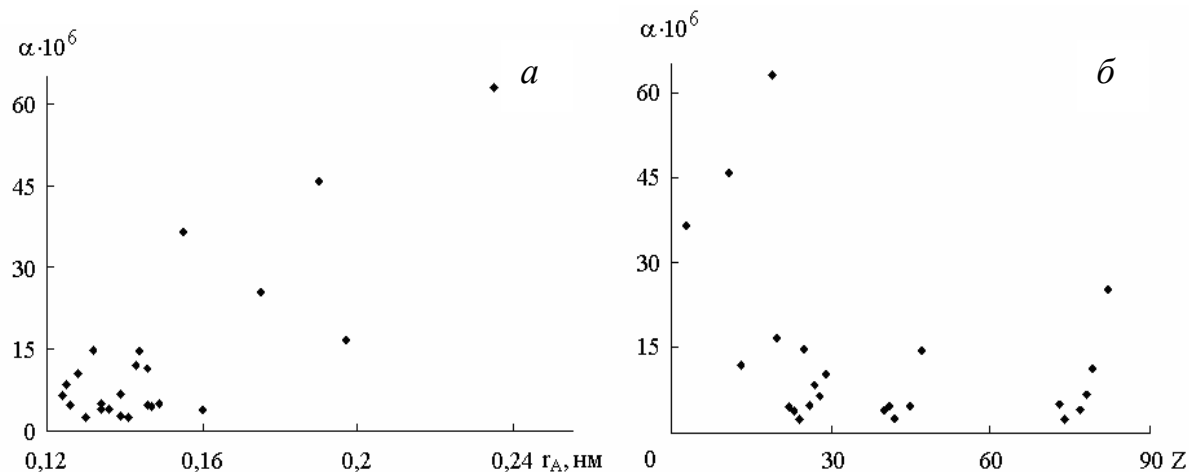


Рис. 28. Узагальнена залежність лінійного коефіцієнта теплового розширення від радіусу атома (а) та порядкового номера металу у Періодичній системі первнів (б) за температури 100 К.

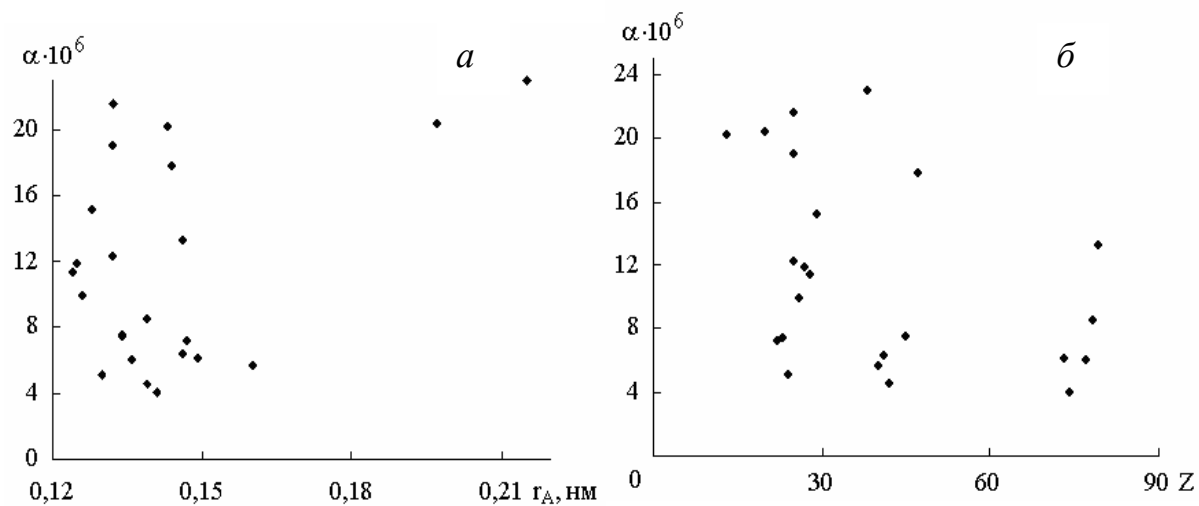


Рис. 29. Узагальнена залежність лінійного коефіцієнта теплового розширення від радіусу атома (а) та порядкового номера металу у Періодичній системі первнів (б) за температури 200 К.

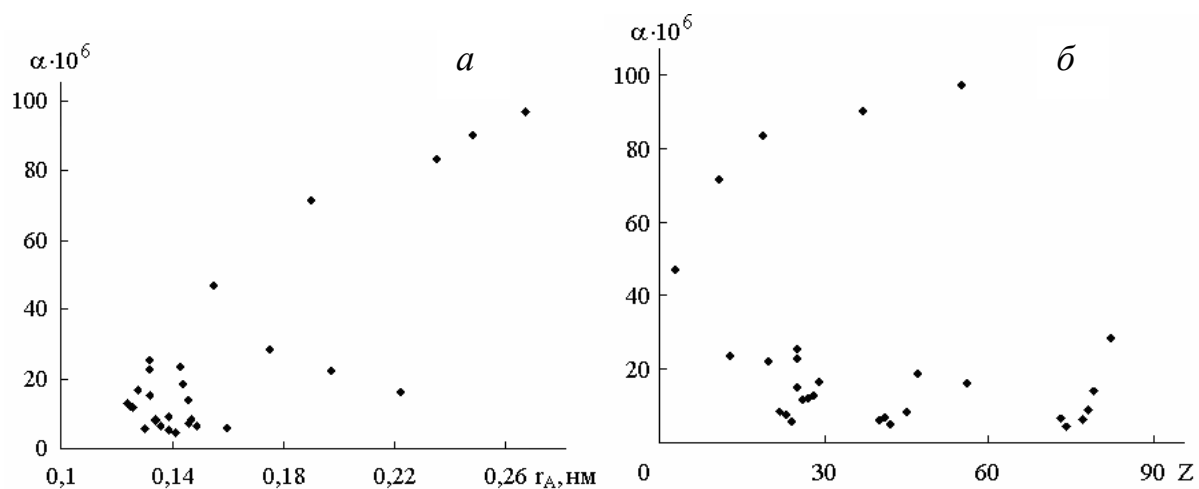


Рис. 30. Узагальнена залежність лінійного коефіцієнта теплового розширення від радіусу атома (а) та порядкового номера металу у Періодичній системі первнів (б) за температури 300 К.

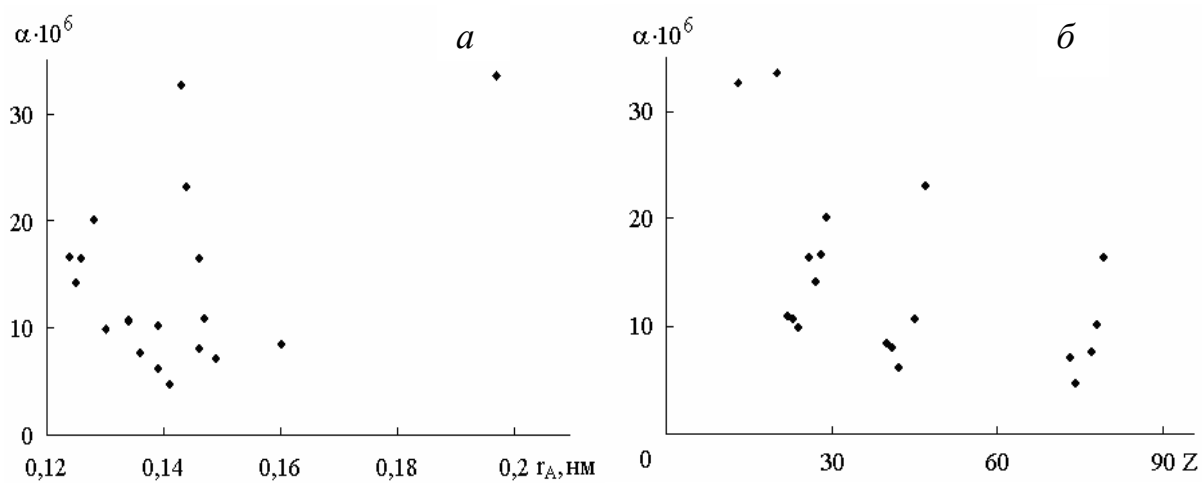


Рис. 31. Узагальнена залежність лінійного коефіцієнта теплового розширення від радіусу атома (а) та порядкового номера металу у Періодичній системі первнів (б) за температури 800 К.

Таблиця 4

Результати перевірки нульової гіпотези рівності нулю генерального коефіцієнта кореляції зв'язків $c_p \sim Z$, $c_p \sim r_A$ за його критичним значенням ($r_{кр.}$), критерієм Стюдента (t_T) та перетворенням Фішера (z_T)

Зв'язки між величинами		Рівні значущості	$\alpha \cdot 10^6, K^{-1}$			
			100 K	200 K	300 K	800 K
Кореляційний зв'язок:			Розрахунковий коефіцієнт кореляції (r_p)			
$\alpha \sim Z$			-0,4455	-0,4941	-0,2581	-0,5064
$\alpha \sim r_A$			0,8116	0,6946	0,8278	0,2606
N			24	27	29	20
f = N-2			22	25	27	18
			Критичний коефіцієнт кореляції			
$r_{кр.} \{q = 1 - \frac{\alpha}{2}; f = N-2\}$		$\alpha = 0,05$	0,4044	0,3809	0,3673	0,4438
		$\alpha = 0,01$	0,5151	0,4869	0,4705	0,5614
$\alpha \sim Z$	$\xi_1(r)$	$\alpha = 0,05$	0,908	0,771	1,423	0,876
	$\xi_2(r)$		1,102	1,297	0,703	1,141
	$\xi_1(r)$	$\alpha = 0,01$	1,156	0,985	1,823	1,109
	$\xi_2(r)$		0,865	1,015	0,549	0,902
$\alpha \sim r_A$	$\xi_1(r)$	$\alpha = 0,05$	0,498	0,548	0,444	1,703
	$\xi_2(r)$		2,007	1,824	2,254	0,587
	$\xi_1(r)$	$\alpha = 0,01$	0,635	0,701	0,568	2,154
	$\xi_2(r)$		1,576	1,427	1,759	0,464
Кореляційний зв'язок:			Статистика Стьюдента (t_p)			
$\alpha \cdot 10^6 \sim Z$			-2,3340	-2,8416	-1,3882	-2,4916
$\alpha \cdot 10^6 \sim r_A$			6,5160	4,8277	7,6670	1,1452
$t_T \{q = 1 - \frac{\alpha}{2}; f = N-2\}$		$\alpha = 0,05$	2,074	2,060	2,052	2,101
		$\alpha = 0,01$	2,819	2,787	2,771	2,878
$\alpha \sim Z$	$\xi_1(t)$	$\alpha = 0,05$	0,889	0,725	1,478	0,843
	$\xi_2(t)$		1,125	1,379	0,677	1,186
	$\xi_1(t)$	$\alpha = 0,01$	1,208	0,981	1,996	1,155
	$\xi_2(t)$		0,828	1,020	0,501	0,866
$\alpha \sim r_A$	$\xi_1(t)$	$\alpha = 0,05$	0,318	0,427	0,268	1,835
	$\xi_2(t)$		3,142	2,344	3,736	0,545
	$\xi_1(t)$	$\alpha = 0,01$	0,433	0,577	0,361	2,513
	$\xi_2(t)$		2,311	1,732	2,767	0,398
Кореляційний зв'язок:			Статистика перетворення Фішера (z_p)			
$c_p \sim Z$			-0,4791	-0,5415	-0,2641	-0,2049
$c_p \sim r_A$			1,1317	0,8568	1,1811	0,2668
$z_T \{q = 1 - \frac{\alpha}{2}\}$		$\alpha = 0,05$	1,96	1,96	1,96	1,96
		$\alpha = 0,01$	2,58	2,58	2,58	2,58
σ_Z			0,2182	0,2041	0,1961	0,2425
$(z_T \cdot \sigma_Z)$		$\alpha = 0,05$	0,4277	0,4000	0,3844	0,4753
		$\alpha = 0,01$	0,5630	0,5266	0,5059	0,6257
$\alpha \sim Z$	$\xi_1(\dot{Z})$	$\alpha = 0,05$	0,893	0,739	1,456	0,852
	$\xi_2(\dot{Z})$		1,120	1,354	0,687	1,174
	$\xi_1(\dot{Z})$	$\alpha = 0,01$	1,175	0,972	1,916	1,122
	$\xi_2(\dot{Z})$		0,851	1,028	0,522	0,891
$\alpha \sim r_A$	$\xi_1(\dot{Z})$	$\alpha = 0,05$	0,378	0,467	0,325	1,781
	$\xi_2(\dot{Z})$		2,646	2,142	3,073	0,561
	$\xi_1(\dot{Z})$	$\alpha = 0,01$	0,497	0,615	0,428	2,345
	$\xi_2(\dot{Z})$		2,010	1,627	2,335	0,426

2.6. Теплофізичні властивості вакуумних матеріалів за [33, 34] приведені в табл. 5, а саме: металів, стопів металів, різних інших матеріалів [електрографіту, слюди (мусковіту), кварцу (топленого), скла та кераміки]. Як видно з табл. 5, під час зміни атомної маси криць від 47,90 до 195, 09 температура топлення змінюється від 931 до 3683 К, а середній температурний коефіцієнт лінійного термічного розширення в інтервалі температур 273–373 К (для Ti та Zr – від 293 до 473 К) змінюється від $(44\text{--}238)\cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$. Температура топлення стопів змінюється від 1211 до 1723 К, а середній температурний коефіцієнт лінійного термічного розширення в інтервалі температур 273 – 373 К (для коварі (ферніко) – від 293 до 573 К) змінюється від $(45\text{--}184)\cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$. Температура топлення електрографіту, слюди (московіту), кварцу (топленого), скла та кераміки змінюється від 1573 до 4173 К, а середній температурний коефіцієнт лінійного термічного

розширення в інтервалі температур 273 – 373 К (для кераміки – від 293 до 373 К) змінюється від $(5\text{--}120)\cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$.

2.7. Для порівняння на рис. 32 приводимо залежність лінійного коефіцієнта теплового розширення полімеру фенілон С-1 від температури [35]. Як видно з рис. 32, лінійний коефіцієнт теплового розширення фенілону С-1 інтенсивно зростає від $\alpha = 39,8\cdot 10^{-6}$ до $\alpha = 99,3\cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ із збільшенням температури від 80 К до температури піка максимального його значення ($T_{\max} = 98 \text{ K}$). Після піку максимуму лінійний коефіцієнт теплового розширення різко спадає від $\alpha = 99,3\cdot 10^{-6}$ до $\alpha = 30,2\cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ під час збільшення температури від $T_{\max}$ до 213 К. З подальшим підвищенням температури від 213 до 508 К лінійний коефіцієнт теплового розширення незначно зростає від $\alpha = 30,2\cdot 10^{-6}$ до $\alpha = 38,9\cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, а потім дещо зменшується від $\alpha = 38,9\cdot 10^{-6}$ до $\alpha = 25,9\cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$.

Таблиця 5

Теплофізичні властивості вакуумних матеріалів [33, 34]

Класи матеріалів	Матеріал (хімічний символ)	Протонне число (порядковий номер у Періодичній системі)	Відносна атомна маса	Температура топлення, К	Середній температурний коефіцієнт лінійного термічного розширення (за температур 273–373 К) ($\alpha, 10^{-7}$), K^{-1}
метали	Al	13	26,981	931	238
	W	74	183,850	3683	44
	Fe	26	55,847	1808	119
	Cu	29	63,546	1356	165
	Mo	42	95,940	2898	55
	Ni	28	58,700	1725	133
	Pd	46	106,400	1827	116
	Pt	78	195,090	2046	90
	Ag	47	107,868	1233	189
	Ta	73	180,948	3269	65
	Ti (йодидний)	22	47,900	1998	81*
	Zr (йодидний)	40	91,220	2118	54*
стопи	мосяж Л-68	—	—	1211	184
	монель	—	—	1523	137
	ніхром	—	—	1673	125
	ковар (ферніко)	—	—	1723	45–55**
	сталь 1X18Н9	—	—	1673	160
	сталь 1X18Н9Т	—	—	1723	160
різні	електрографіт	—	—	4073–4173	8–18 (II)
	слюда	—	—	1573	30
	(мусковіт)	—	—	1973	5
	кварц (топлений)	—	—	—	30–120
	скло	—	—	—	—
кераміка	глиноземна	—	—	2273	46–70***
	магнезійна	—	—	1873	70–80***

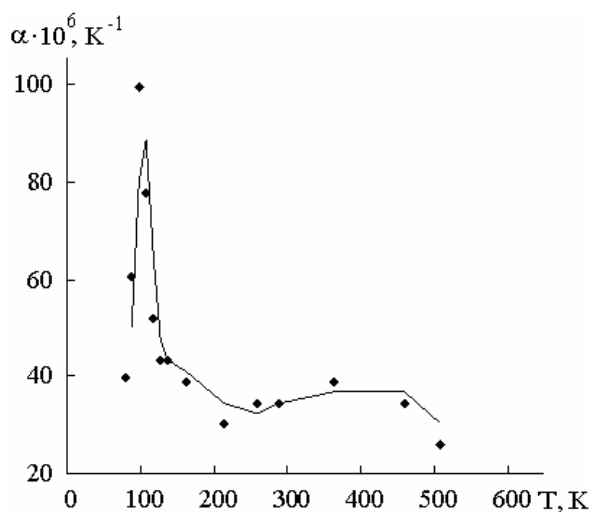


Рис. 32. Залежність лінійного коефіцієнта теплового розширення фенілону С-1 від температури.

Висновки

1. За літературними даними досліджено температурну залежність лінійного коефіцієнта теплового розширення металів та сплавів, при цьому встановлено, що лінійний коефіцієнт теплового розширення більшості металів зростає з підвищенням температури. Для більшості досліджених металів значення лінійного коефіцієнта теплового розширення, виміряного перпендикулярно до головної осі кристалу нижчі, ніж значення лінійного коефіцієнта теплового розширення, виміряного паралельно до головної осі кристалу, окрім літію та берилію, для яких значення лінійного коефіцієнта теплового розширення, виміряного перпендикулярно до головної осі кристалу вищі, ніж значення лінійного коефіцієнта теплового розширення, виміряного паралельно до головної осі кристалу, що можна пояснити їхніми особливими властивостями.

2. Встановлено, що лінійний коефіцієнт теплового розширення всіх досліджених сплавів з підвищенням температури зростає.

3. Отримані апроксимаційні залежності лінійного коефіцієнта теплового розширення від температури для 30 металів та сплавів. Встановлено, що для залежностей лінійного коефіцієнта теплового розширення від температури, лінійного коефіцієнта теплового розширення, виміряного паралельно до головної осі кристалу, від температури та лінійного коефіцієнта теплового розширення, виміряного перпендикулярно до головної осі кристалу, від температури існує надійний зв'язок при апроксимації як поліномом другого порядку, так і поліномом шостого порядку, а також логарифмічною функцією (окрім α -, β -, γ -мангану, залежність лінійного коефіцієнта теплового розширення від температури яких апроксимується поліномом четвертого і третього порядку та літію і скандію, залежність лінійного коефіцієнта теплового розширення, виміряного паралельно до головної осі кристалу, від температури та лінійного коефіцієнта теплового розширення, виміряного перпендикулярно до головної осі кристалу, від температури яких носить лінійний характер. Для більшості сплавів залежність лінійного коефіцієнта теплового розширення від температури апроксимується як поліномом першого порядку, так і поліномом другого порядку, окрім, сплаву ванадію (V + 40%Mo), залежність лінійного коефіцієнта теплового розширення від температури якого апроксимується поліномом третього порядку.

4. За результатами кореляційної аналізи, встановлено, що між коефіцієнтом лінійного розширення та радіусом атомів за температур 100, 200 і 300 К є лінійний зв'язок, за температури 800 К – немає лінійного зв'язку; між коефіцієнтом лінійного розширення і порядковим номером металу за температур 100, 200 і 800 К є лінійний зв'язок, за температури 300 К – лінійного зв'язку немає. Подано оцінку ступенів лінійності та нелінійності. Узагальнено залежність лінійного коефіцієнта теплового розширення від порядкового номеру та коефіцієнта лінійного розширення від радіуса атома для 30 металів та інтервалу температур 100-800 К.

Література

1. Лариков Л.Н. Структура и свойства металлов и сплавов. Справочник: Тепловые свойства металлов и сплавов / Лариков Л.Н., Юрченко Ю.Ф. – Киев: Наукова думка, 1985. – 438 с.
2. Гомонай В.І. Фізична та колоїдна хімія. Підручник. – Вінниця: Нова книга, 2007. – 496 с.
3. Горшков В.И. Основы физической химии / Горшков В.И., Кузнецов И.А. – Москва: Изд-во МГУ, 1993. – 335 с.
4. Даниэльс Ф. Физическая химия / Даниэльс Ф., Олберти Р. – Москва: Мир, 1978. – 647 с.
5. Жуховицкий А.А. Краткий курс физической химии / Жуховицкий А.А., Шварцман Л.А. – Москва: Металлургия, 1979. – 368 с.
6. Зимон А.Д. Физическая химия: Учебник / Зимон А.Д., Лещенко Н.Ф. – Москва: Химия, 2000. – 320 с.
7. Каданер Л.І. Фізична і колоїдна хімія. – Київ: Вища шк., 1983. – 288 с.
8. Карапет'янц М.Х. Химическая термодинамика. – Москва: Химия, 1975. – 584 с.
9. Киреев В.А. Краткий курс физической химии. – Москва: Химия, 1978. – 624 с.

10. **Физическая химия** / Кнорре Д.Г., Крылова Л.Ф., Музыкантов В.С. – Москва: Высш. шк., 1981. – 328 с.
11. **Кононський О.І.** Фізична і колоїдна хімія: Підручник. – Київ: Центр учбової л-ри, 2009. – 312 с.
12. **Краснов К.С.** Физическая химия. – Москва: Высш. шк., 1995. – 512 с. (Ч 1); – 332 с. (Ч 2).
13. **Физическая и коллоидная химия** / Красовский И.В., Вайль Е.И., Безуглый В.Д. – Киев: Вища шк., 1983. – 296 с.
14. **Лебідь В.І.** Фізична хімія: Підручник. – Харків: Фоліо, 2005. – 480 с.
15. **Ліпатніков В.Є.** Фізична і колоїдна хімія / Ліпатніков В.Є., Козаков К.М. – Київ: Вища шк., 1983. – 198 с.
16. **Лукьянов А.Б.** Физическая и коллоидная химия. – Москва: Химия, 1988. – 288 с.
17. **Люпис К.** Химическая термодинамика материалов. – Москва: Металлургия, 1989. – 503 с.
18. **Мороз А.С.** Фізична та колоїдна хімія / Мороз А.С., Ковальова А.Г. – Львів: Світ, 1994. – 278 с.
19. **Полторак О.М.** Термодинамика в физической химии. – Москва: Высш. шк., 1991. – 320 с.
20. **Свідзинський А.В.** Лекції з термодинаміки: Навч. посібник. – Луцьк: Вежа, 1999. – 83 с.
21. **Семіохин И.А.** Физическая химия. – Москва: Изд-во МГУ, 2001. – 272 с.
22. **Стромберг А.Г.** Физическая химия: Учебник / Стромберг А.Г., Семченко Д.П. – Москва: Высш. шк., 1999. – 528 с.
23. **Стромберг А.Г.** Физическая химия / Стромберг А.Г., Семченко Д.П. – Москва: Высш. шк., 1988. – 496 с.
24. **Физическая химия.** В 2-х кн. / Краснов К.С., Воробьев Н.К., Годнев И.Н. и др. – Москва: Высш. шк., 2001. – 319 с.
25. **Кабачний В.І.** Фізична і колоїдна хімія / Кабачний В.І., Осіпенко Л.К., Грицан Л.Д. та ін. – Харків: Прапор, вид-во Укр.ФА, 1999. – 368 с.
26. **Фролов Ю.Г.** Физическая химия / Фролов Ю.Г., Белик В.В. – Москва: Химия, 1993. – 464 с.
27. **Цветкова Л.Б.** Фізична хімія: Теорія і задачі: Навч. посіб. – Львів: Магнолія-2006, 2008. – 415 с.
28. **Эткинс П.** Физическая химия. В 2-х томах. – Москва: Мир, 1980. – 582 с. – Т. 1. – 584 с. – Т. 2.
29. **Адлер Ю.П.** Планирование эксперимента при поиске оптимальных условий / Адлер Ю.П., Маркова Е.В., Грановский Ю.В. – Москва: Наука, 1976. – 280 с.
30. **Степнов М.Н.** Статистическая обработка результатов механических испытаний. – Москва: Машиностроение, 1972. – 232 с.
31. **Мюллер П.** Таблицы по математической статистике / Мюллер П., Нойман П., Шторм Р. – Москва: Финансы и статистика, 1982. – 272 с.
32. **Краткий справочник физико-химических величин** / Под ред. А.А. Равделя, А.М. Пономаревой. – Ленинград: Химия, 1983. – 232 с.
33. **Басов В.П., Радіонов В.М.** Хімія. – Київ: Каравела, 2005. – 320 с.
34. **Мартинсон Е.Н., Плещенко Е.Г.** Вакуумные материалы // БСЭ. – Т.4. – 1971. – С. 245-246.
35. **Справочник по пластическим массам.** В 2-х томах / Под ред. М.И. Гарбара, М.С. Анушина, И.М. Егорова. – Москва: Химия, 1967. – Т.2. – 518 с.

Базюк Лілія Володимирівна – викладач кафедри неорганічної та фізичної хемії.

Сіренко Геннадій Олександрович – доктор технічних наук, професор, завідувач кафедри неорганічної та фізичної хемії.

Рецензент

Мідак Л.Я. – кандидат хімічних наук, доцент кафедри неорганічної та фізичної хемії Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника.

УДК 621.891+621.89+621.567; 539.62

Г.О. Сіренко¹, Л.М. Солтис¹, В.І. Кириченко²

Фізико-хімія та трибологічні властивості полімерних композитів, наповнених карбонізованими волокнами з Cu^0 , Ni^0 , $\text{Cu}^0\text{--Ni}^0$ та $\text{Ni}^0\text{--Cu}^0$ покриттями

¹Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,
вул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, 76025, Україна

²Хмельницький національний університет,
вул. Інститутська, 11, м. Хмельницький, 29016, Україна

Розглянуті теоретичні основи фізико-хімії та технології нанесення одно- та двошарового покриття на основі $\text{Cu}^0\text{+CuO}$, $\text{Ni}^0\text{+P}$, Pb^0 на поверхні карбонізованих за 1123 К вуглецевих волокон. Приведені результати антифрикційних випробувань полімерних композитів на основі політетрафторетилену та вуглецевих волокон з $\text{Ni}^0\text{--Cu}^0$ та $\text{Cu}^0\text{--Ni}^0$ покриттями.

Ключові слова: карбонові волокна, полімерні композити, ніколювання, міднення, свинцювання.

H.O. Sirenko¹, L.M. Soltys¹, V.I. Kyrychenko²

Physics and Chemistry and Tribological Properties of Polymer Composites Filled with Carbonated Fibers of Cu^0 , Ni^0 , $\text{Cu}^0\text{--Ni}^0$ and $\text{Ni}^0\text{--Cu}^0$ Coatings

¹Vasyl Stefanyk Precarpathian National University,
57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76025, Ukraine

²Khmelnitsky National University,
11, Instytutska Str., Khmelnytsky, 29016, Ukraine

The theoretical foundations of physics and chemistry and application technology of single- and double-layer coating based on $\text{Cu}^0\text{+CuO}$, $\text{Ni}^0\text{+P}$ on the surface of carbonated fibers have been reviewed. The results of antifriction tests of polymer composites based on polytetrafluoroethylene and carbon fibers of $\text{Ni}^0\text{--Cu}^0$ and $\text{Cu}^0\text{--Ni}^0$ coatings have been shown.

Key words: carbon fibers, polymer composites, nickel plating, copper plating, lead plating.

Стаття постуила до редакції 14.10.2011; прийнята до друку 25.01.2012.

Вступ

1. Лімітуючим довготривалість роботи компресорів без мащення та при обмеженому (5-30%) мащенні високого і надвисокого тиску є ущільнювальні елементи. Відомі антифрикційні полімерні (наприклад, на основі поліаміда П-54) композиції, що наповнені порошками Cu_2O [1], спигів (брондз) [2], Cu^0 [3], $\text{Cu}^0\text{+Ni}^0$ [4], $\text{Cu}^0\text{+Ni}^0\text{+Ga}^0\text{+In+MoS}_2$ [5]. Створення ХМА-технології [6-9] та самозмащу-

вальних антифрикційних матеріалів флубон, графелон і хтіболон [10-30] дозволило зробити значний якісний стрибок у забезпеченні роботоздатності та значного (у 1,5-30 разів) підвищення терміну роботи ущільнювальних елементів цих компресорів та підвищити їх надійність роботи. Але є потенціальні можливості таких матеріалів у ще більшому зростанні ресурсу роботи компресорів, реакторів, pomp та інших машин і механізмів шляхом покриття поверхонь наповнювачів – вуглецевих волокон $\text{Cu}^0\text{--Ni}^0$ або $\text{Ni}^0\text{--Cu}^0$ та $\text{Cu}^0\text{--Pb}^0$

шарами та введення їх у полімерну матрицю антифрикційних матеріалів.

2. Фізико-хімія та технологія міднення карбонізованих волокон (КВ) розглянуті у [7, 31-34], при цьому ретельно вивчена відома формальдегідна технологія та розроблені модифікована формальдегідна і цинкова технології міднення неграфітованих волокон, зокрема, і багатошарові покриття із застосуванням сумісно цинкової та модифікованої формальдегідної технології.

3. Відомі технології хемічного ніколювання. Процесам хемічного та електрохімічного ніколювання поверхонь присвячена низка робіт вихідних досліджень [35-89], в тому числі й графітованих вуглецевих матеріалів і графітів [38-41, 67, 80, 89] та вуглецевих волокон [67]. Роботи [35-37, 39, 40, 43-52, 54-56, 58, 61-63, 65, 67-72, 78, 86, 88, 89] присвячені процесам покриття поверхонь лише Ni^0 , при цьому розглянуто закономірності ніколювання в основному з водних розчинів: з гіпофосфітного чи боргідридного розчину [56], з пірофосфатного розчину без [78], або у присутності ліганду [82], а в роботах [52, 61, 68-71] – з органічного розчину, чи з порошковидного складу ніколу [55]. У роботах [86, 89] розглянуті технології тонкого покриття Ni^0 . Низка робіт присвячена нанесенню на поверхні одношарового покриття із стопів Ni^0 [64] або композиційних матеріалів [74], наприклад Ni^0-P [42, 56, 60, 66], Ni^0-Fe^0 [52, 53], Ni^0-B [56, 59], Ni^0-Cu^0 [76, 80-82], Ni^0-Cr^0 [75], Ni^0-W^0 [83], Ni^0-Mo^0 [84], Ni^0-V^0 [85], Ni^0-Si [87], Ni^0-Mo^0-P [73], $Ni^0-Mn^0-Zn^0$ [77], $Ni^0-ПТФЕ$ [79] тощо.

4. Ніколювання поверхонь із розчинів, які містять гіпофосфіт, присвячені роботи [35-51]. Аналіз цих робіт показала, що узагальнений склад розчинів ніколювання зводиться до складів:

- сіль нікола (II): 5-220 моль/л (частіше 50-200 моль/л);
- гіпофосфіт: 15-650 моль/л (частіше 100-300 моль/л);
- буферні речовини, ліганди для $Ni(II)$, стабілізатори та інші добавки.

З солей нікола частіше всього використовують хлориди ($NiCl_2 \cdot 6H_2O$) або сульфати ($NiSO_4 \cdot 7H_2O$), а також карбонати, ацетати, сульфонали та ін. Окрім $NaH_2PO_2 \cdot H_2O$, використовують такі добавки: $(CH_3COO)Na \cdot 3H_2O$, $(C_6H_5O_7)Na_3 \cdot 2H_2O$, лимонну, молочну, пропіонову кислоти, гліколят калію, бензоат натрію, NH_4Cl , NH_3 , $Na_4P_2O_7 \cdot 10H_2O$ та ін. для регулювання pH розчину.

Склади ніколювання містять: 6-50 г/л $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ або 22-30 г/л $NiSO_4 \cdot 7H_2O$; 8-70 г/л $NaH_2PO_2 \cdot H_2O$; 5-10 г/л $(CH_3COO)Na \cdot 3H_2O$ або 45-90 г/л $(C_6H_5O_7)Na_3 \cdot 2H_2O$; 5-100 г/л інших добавок. Технологічні параметри: pH=4-11, $T=328-373K$. Для цих складів і технологічних параметрів досягають швидкості ніколювання 1,5-25,0 мкм/год.

Мета роботи полягала у тому, щоби розробити технології ніколювання карбонізованих за

1000-1800 K вуглецевих волокон одношарового та багатошарового (сумісно з міднінням) покриття та дослідити антифрикційні властивості полімерних композитів на основі таких волокон в умовах тертя та зношування під час надграничних і граничних навантажень.

I. Теоретична та технологічна частини

1. Відомі два види розчинів хемічного ніколювання: кислі (pH=4-6) та лужні (pH=8-11). Експериментально виявлено, що хемічне ніколювання поверхонь діелектриків КВ з кислих розчинів протікає дуже повільно і неефективно, так як відбувається утворення металічного нікола в об'ємі розчину. Знайдено, що осаджування Ni^0 на карбонові волокна відбуваються з лужних розчинів, при цьому підготовка поверхні карбонізованого волокна УТМ-8 та графітованого волокна ТГН-2м, як і під час їх мідніння за формальдегідною технологією, має значний вплив на подальший процес ніколювання.

2. Розроблена наступна технологія ніколювання карбонових волокон (у розрахунку на 10 г дисперсії КВ):

1) підготовка поверхні:

- обезжирювання у лужному розчині (30% NaOH) 500 мл на протязі 10-15 хв.;
- хемічне розтравлення поверхні розчином: H_2SO_4 (80% конц.) – 300 мл + HF (40% конц.) – 150 мл на протязі 5-10 хв.;
- сенсibiliзація у розчині NaH_2PO_2 (150 г/л) за 363 K на протязі 5-10 хв.;
- кожну операцію завершували фільтруванням та промивкою водою на фільтрі;

2) власне ніколювання:

а) склад розчину ванни:

$NiCl_2 \cdot 6H_2O$: 15-50 г/л (оптимально 30 г/л);
винна кислота: 20-60 г/л (35 г/л);
 NaH_2PO_2 : 20-60 г/л (35 г/л);
 NH_4Cl : 15-50 г/л (30 г/л);
 NH_4OH (25% конц.): до pH=8,5-9,5 (pH=9,0);
алільна похідна сполука: 15-20 мл (18 мл);

б) технологія:

- в 1 л розчину, який містив $NiCl_2$, винну кислоту, NH_4Cl , вносили 20 г КВ з попередньою свіжо приготовленою поверхнею за (1);
- нагрівали розчин до $370 \pm 2 K$ і під час перемішування (нагрітий до $358 \pm 5 K$) додавали насичений розчин NaH_2PO_2 частками на протязі 2,0-2,5 год.
- далі вводили алільну похідну сполуку;
- далі за $310 \pm 2 K$ вводили NH_4OH , підтримуючи pH=9,0 $\pm$ 0,5 розчину;
- перемішували, підтримуючи температуру розчину $310 \pm 2 K$ на протязі 3 год. під час щільності завантаження ванни 20 г дисперсії КВ в 1 л розчину;

- потім розчин з КВ з (Ni⁰+P)-покриттям фільтрували, промивали водою та ацетоном на фільтрі та висушували за 323±10 К.

Амоніак забезпечував буферність розчину, необхідну для досягнення відносно високої та сталої швидкості ніколювання (2,5 мкм/год.).

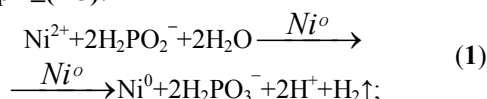
У вище наведених складах розчину та технології покриття на КВ уявляє собою стоп (Ni⁰+P), який містить до 3-12% (у лужних розчинах з рН=8-9 – 3-7%) Р – у вигляді перенасиченого твердого розчину фосфору в ніколі кристалічної будови.

Привіс покриття (Ni⁰+P) досягав 25-75% мас. від маси карбонового волокна.

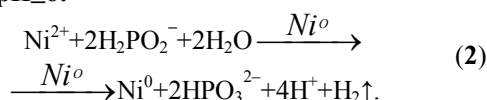
3. Хемізм процесу ніколювання з гіпофосфитним відновником.

Гіпофосфіт відновлює йони Ni²⁺ за рН розчину більше 3. Реакції відновлення можна записати у загальному вигляді так:

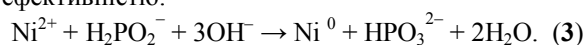
- за рН≤(1-3):



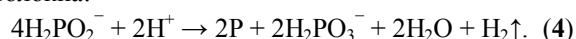
- за рН≥6:



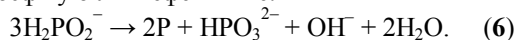
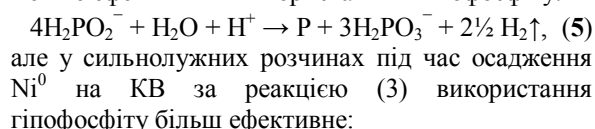
У **сильнолужних розчинах** в реакції відновлення гіпофосфіт використовується з високою ефективністю:



Гіпофосфіт витрачається також на утворення фосфору, який включається у вигляді стопу (Ni⁰+P) у покриття на поверхні карбонового волокна:



З високою ймовірністю можлива реакція з менше ефективним використанням гіпофосфіту:



Фактично під час процесу ніколювання КВ (рН=4-12) витрачається біля 3-х молей гіпофосфіту на 1 моль відновленого ніколю Ni⁰ (більше 4 г NaH₂PO₂ на 1 г покриття). Коефіцієнт використання гіпофосфіту за реакціями (1), (2), (4), який враховує реакції утворення Ni⁰ та Р, для практичних розчинів ніколювання складає 70-90%. Решта гіпофосфіту каталітично розкладається на поверхні покриття (Ni⁰+P) із-за гідролітичного окиснення H₂PO₂⁻ до H₂PO₃⁻.

4. Хемічне свинцювання.

Покриття карбонових волокон свинцем можливе, якщо попередньо ці волокна покрити Cu⁰. Таку металізацію КВ проводили у дві стадії:

І. Хемічним мідненням за цинковою технологією отримували 1-й шар покриття Cu⁰+Cu₂O

на поверхні КВ.

ІІ. Хемічне свинцювання здійснювали за такою технологією:

1) 20-30 г дисперсії КВ з покриттям Cu⁰+Cu₂O суспендували у 500-800 мл льодової оцтової кислоти;

2) за інтенсивним перемішуванням у (1) частками додавали розчин, який містив 20-100 г плюмбум ацетату у 100-350 мл льодової оцтової кислоти;

3) далі за кімнатної температури та під час інтенсивного перемішування за 30 хв. вносили у суспензію (2) 10-60 г порошку цинку порціями, змішували 1,5-2 год.;

4) фільтрували та промивали на фільтрі:

а) 200-350 мл льодовою оцтовою кислотою;

б) потім 200-350 мл лужним розчином формаліну (10 мл/л формаліну + 10 г/л NaOH);

в) ацетоном;

5) отриману дисперсію КВ з покриттям Cu⁰+Cu₂O+Pb⁰ піддавали сушці за 308±5;

6) отримували привіс Pb⁰ на КВ до 30-250% від маси волокна.

ІІ. Експериментальна частина

1. Об'єктами дослідження були карбонові волокна УТМ-8, які отримані шляхом просочення вихідних гідратцелюлозних (віскозних) тканин антипіренами (NH₄)₂HPO₄ і Na₂B₄O₇·10H₂O з подальшим відпаленням за 723±20 К в СН₄ та за 1123±50 К в СН₄. Отриману карбонізовану тканину піддали порізки на шматки від 4×4 до 6×6 см і подрібненню в дробарці МРП-1 з подовими ножами за 7000 обертів за хвилину (частота обертання 117 с⁻¹) протягом 5 хв. Карбонові волокна мали числовий та масовий (об'ємний) розподіл Вейбулла за довжинами в межах 20-1200 мкм [90].

2. Технологія одержання полімерних композицій. За хемо-механо-активаційною технологією [6] в порошок ПТФЕ вводили (табл. 1):

1) 6,95-37,82 об.% карбонізованого за 1123 К вуглецевого волокна УТМ-8 (без покриття металами) [композиції №1-5 (табл. 1) з однокомпонентним наповнювачем (6,95-37,82 об.%)];

2) 23,95 об.% карбонізованого за 1123 К вуглецевого волокна УТМ-8 (без покриття металами) + 1,80% графітованого за 2673 К вуглецевого волокна ТГН-2м (без покриття металами) + 0,46 об.% порошку графіту С-1 [композиції №6 (табл. 1) з трикомпонентним наповнювачем (26,21 об.%)];

3) 4,78-27,01 об.% волокна УТМ-8, покритого одним шаром 4,22-19,02 об.% Cu⁰ (у вигляді Cu⁰+Cu₂O) [композиції №7-11 (табл. 1) з наповнювачем (9,00-46,03 об.%)];

4) 7,32-37,19 об.% волокна УТМ-8, покритого одним шаром 0,73-3,59 об.% Ni⁰ (у вигляді Ni⁰+P) [композиції №12-16 (табл. 1) з наповнювачем (8,05-40,78 об.%)];

Таблиця 1

Вміст інгредієнтів у композиційних матеріалах на основі ПТФЕ та карбонізованого волокна УТМ-8 без покриття та з одношаровим або двошаровим покриттями $\text{Cu}^0 + \text{Cu}_2\text{O}$; $\text{Ni}^0 + \text{P}$

№ композиції	Назва матеріалу	Вміст інгредієнтів, об. %			
		наповнювача в цілому	КВ (УТМ-8)	покриття на КВ $\text{Cu}^0 + \text{Cu}_2\text{O}$ (шар)	покриття на КВ $\text{Ni}^0 + \text{P}$ (шар)
1	флубон-15(5)	6,95	6,95	—	—
2	флубон-15(10)	13,62	13,62	—	—
3	флубон-15(15)	20,03	20,03	—	—
4	флубон-15(20)	26,19	26,19	—	—
5	флубон-15(30)	37,82	37,82	—	—
6	флубон-20	26,21	23,95	1,80*	0,46**
7	флубон-5М	9,00	4,78	4,22(1)	—
8	флубон-10М	17,29	9,20	8,09(1)	—
9	флубон-15М	24,91	13,25	11,66(1)	—
10	флубон-20М	31,97	17,00	14,97(1)	—
11	флубон-30М	46,03	27,01	19,02(1)	—
12	флубон-5Н	8,05	7,32	—	0,73(1)
13	флубон-10Н	16,01	14,61	—	1,40(1)
14	флубон-15Н	23,99	21,89	—	2,10(1)
15	флубон-20Н	32,03	29,23	—	2,80(1)
16	флубон-30Н	40,78	37,19	—	3,59(1)
17	флубон-5НМ	10,30	7,70	1,82(2)	0,78(1)
18	флубон-10НМ	18,53	15,05	2,20(2)	1,28(1)
19	флубон-15НМ	21,88	16,39	3,86(2)	1,63(1)
20	флубон-20НМ	33,39	25,00	5,90(2)	2,49(1)
21	флубон-30НМ	45,64	34,17	8,07(2)	3,40(1)
22	флубон-5МН	9,50	7,22	1,52(1)	0,76(2)
23	флубон-10МН	18,23	15,27	1,94(1)	1,02(2)
24	флубон-15МН	27,95	23,41	2,96(1)	1,58(2)
25	флубон-20МН	38,07	31,88	4,04(1)	2,15(2)
26	флубон-30МН	49,92	34,80	11,52(1)	3,60(2)
27	флубон-15ММ	24,93	13,05	5,93(1)+5,95(2)	—
28	флубон-15МС***	24,85	13,30	6,02(1)	6,32(2)***

* графітоване волокно ТГН-2м; ** графіт колоїдний С-1; *** Pb^0 .

5) 7,70-34,17 об.% волокна УТМ-8, покритого двома шарами: 0,78-3,40 об.% Ni^0 (1-й шар у вигляді $\text{Ni}^0 + \text{P}$) + 1,82-8,07 об.% Cu^0 (2-й шар у вигляді $\text{Cu}^0 + \text{Cu}_2\text{O}$) [композиції №17-21 (табл. 1) з наповнювачем (10,30-45,64 об.%)];

6) 7,22-34,80 об.% волокна УТМ-8, покритого двома шарами: 1,52-11,52 об.% Cu^0 (1-й шар у вигляді $\text{Cu}^0 + \text{Cu}_2\text{O}$) + 0,76-3,60 об.% Ni^0 (2-й шар у вигляді $\text{Ni}^0 + \text{P}$) [композиції №22-26 (табл. 1) з наповнювачем (9,50-49,92 об.%)].

Час змішування композиції №1-26 у млину МРП-1 за 7000 об./хв. становив: 4-30 хв. (під час дослідження впливу цього чинника на антифрикційні властивості композитів) та 5 хв. (для решти антифрикційних досліджень).

Переробку композицій №1-26 у вироби (композит) здійснювали методом компресійного пресування за відомою технологією переробки фторопластів [91, 92].

3. Антифрикційні випробування зразків композитів проведені на машині тертя ХТІ-75м [6] за схемою контакту [П-2] (сферична кінцівка циліндрів – площина металевого контртіла) в режимі надграничних та граничних навантажень. Зразки були виготовлені у вигляді циліндрів діаметром $10 \pm 0,05$ мм та висотою $15 \pm 0,1$ мм. Фасонним різакон на токарному верстаті одна кінцівка зразка була виконана у вигляді напівсфери радіуса 6,35 мм. Три зразка контактували з плоскою поверхнею контртіла із сталі 45 (HB 4,5±0,02ГПа), з вихідною анізотропною шорсткістю $Ra_0 = 0,24 \pm 0,08$ мкм.

Антифрикційні властивості досліджували за двома методами, виявляючи:

1) залежність інтенсивності об'ємного зношування (I_S) зразків композиту від нормального навантаження $N_i = 30$ Н під час ступінчатого навантаження з j-інтервалом $\Delta N_j = 30$ Н, до $N_i = 300-450$ Н,

$$\text{де} \quad I_S = \frac{\Delta V_i}{\Delta S_j} \left[\frac{\text{мм}^3}{\text{м}} \right]; \quad (7)$$

ΔV_i [мм³] – зміна об'єму i-го зразка композиту під час зношування (розрахунок середнього зношеного об'єму за трьома зразками);

ΔS_j [м] = 1 км – шлях тертя на i-му ступені навантаження; температура поверхні сталі $T = 373 \pm 1$ К; швидкість ковзання $v_1 = 0,30$ м/с та $v_2 = 0,78$ м/с;

2) залежність питомого об'ємного зносу (I_N) зразків композиту від шляху тертя (ΔS_j) під час сталого навантаження на один зразок $N_i = 100$ Н,

$$\text{де} \quad I_N = \frac{\Delta V_i}{N_i} \left[\frac{\text{мм}^3}{\text{Н}} \right]; \quad (8)$$

ΔS_j [м] = 1-10 км – шлях тертя між вимірюванням об'єму зносу; температура поверхні сталі $T = 373 \pm 1$ К; швидкість ковзання $v_1 = 0,30$ м/с та $v_2 = 0,78$ м/с;

3) за результатами дослідження за методами (1), (2) розраховували також питому інтенсивність об'ємного зношування (чинник зношування) [93] – енергетична інтенсивність зношування:

$$I = \frac{\Delta V_i}{N_i \Delta S_j} \left[\frac{\text{мм}^3}{\text{Н} \cdot \text{м}} \right]. \quad (9)$$

для певного N_j (ΔN_j), S_j (ΔS_j).

4. Введемо у науковий обіг означення показника ефекту післядії для 2-х методик випробувань:

1) за 1-ою методикою під час надграничних ступінчатих ($N_i = \text{var}$) навантажень від $N_i = 30$ Н до $N_i = 300-450$ Н:

$$\xi_1 = \frac{I_2}{I_1}, \quad (10)$$

де I_2 – питома інтенсивність об'ємного зношування за N_{i2} нормального навантаження на один зразок;

I_1 – питома інтенсивність об'ємного зношування за N_{i1} нормального навантаження на

один зразок;

$N_{i2} > N_{i1}$;

$I_2 > I_1$.

Тут підвищені значення ξ_1 негативно характеризують антифрикційні властивості композиту.

2) за 2-ою методикою під час граничних та середніх сталих ($N_i = \text{const}$) навантажень для шляху тертя $\Delta S_1 = 0 \dots 10$ (20) км (I_1) та $\Delta S_2 = 10 \dots 50$ (60) км (I_2):

$$\xi_2 = \frac{I_1}{I_2}, \quad (11)$$

де I_1 – питома інтенсивність об'ємного зношування на шляху тертя $\Delta S_1 = 0 \dots 10$ (20) км;

I_2 – питома інтенсивність об'ємного зношування на шляху тертя $\Delta S_2 = 10 \dots 50$ (60) км;

$\Delta S_1 < \Delta S_2$;

$I_1 > I_2$.

Тут підвищені значення ξ_2 позитивно характеризують антифрикційні властивості композиту.

III. Результати та обговорення

3.1. Технольогічний чинник.

Результати випробувань представлені на рис. 1-8 та табл. 2, 3.

На рис. 1 приведені результати антифрикційних випробувань зразків композитів флубон-15М на основі ПТФЕ, наповненого карбонізованим волокном УТМ-8, покритого $\text{Cu}^0 + \text{Cu}_2\text{O}$ за цинковою технольогією, за 2-м методом випробувань. На рис. 1 приведені криві залежності питомого об'ємного зносу (I_N) зразків композиту від шляху тертя, швидкості ковзання $v = 0,30$ м/с (а) і $v = 0,78$ м/с (б) та часу механічної активації композиції (τ_a) під час змішування. Як видно з рис. 1, час активації композиції [до переробки її у виріб (композит)] у межах 4-30 хв. суттєво впливає на питомий знос зразків до $\tau_a = 12$ хв., подальше збільшення часу активації від 12 до 30 хв. мало впливає на зносостійкість композиту. Як видно з рис. 1, можна виділити дві характерні ділянки на кривих $I_N = f(S)$: I – ділянку нелінійної залежності питомого об'ємного зносу від шляху тертя: $\Delta S = 0 \dots 10$ км (ділянка надграничних та граничних питомих навантажень); II – ділянку лінійної залежності $I_N = f(S)$: $\Delta S = 10 \dots 50$ км (ділянка від граничних питомих навантажень до середніх таких, які композитний матеріал спроможний витримувати з малим зносом).

Результати розрахунків питомої об'ємної інтенсивності зношування для цих двох ділянок зведені в табл. 2. Як видно з табл. 2, час механічної активації композиції суттєво впливає на показник зносостійкості зразків композиту: із збільшенням часу активації зменшується інтенсивність питомого об'ємного зношування для обох ділянок зношування, при цьому максимальний ефект досягається за $\tau_a = 12-30$ хв. активації, при цьому виявляється більший ефект від часу активації за швидкістю ковзання $v_2 = 0,78$ м/с, ніж за $v_1 = 0,30$ м/с.

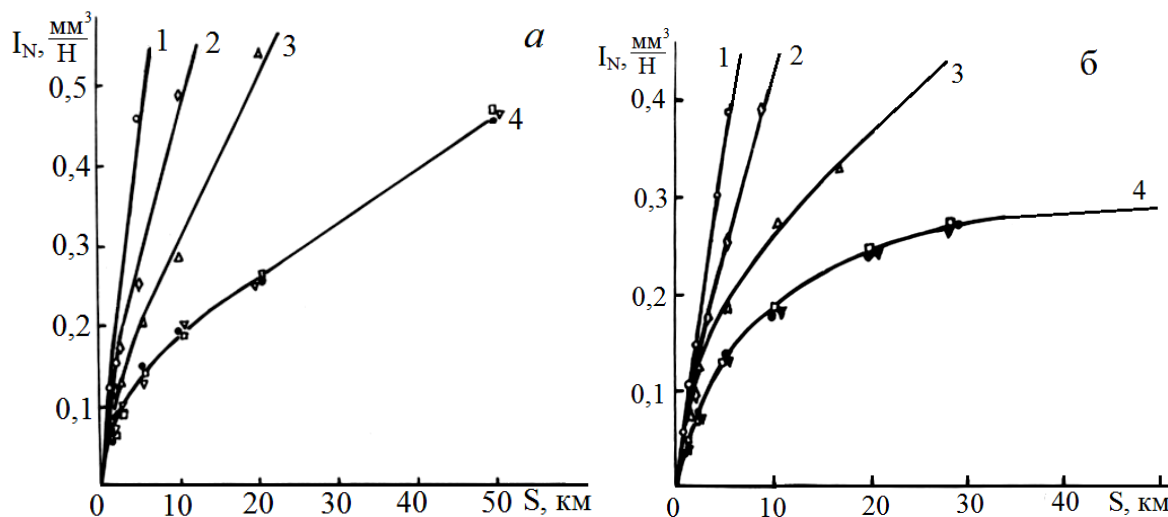


Рис. 1. Залежність питомого об'ємного зносу (I_N) зразків композиту флубон-15М(ц) від шляху тертя (S), швидкості ковзання $v=0,30$ м/с (а) і $v=0,78$ м/с (б) та часу механічної активації композиції (τ_a) під час змішування в МРП-1 (7000 об./хв.): 1 – 4 хв.; 2 – 6 хв.; 3 – 8 хв.; 4 – 12 (□), 15 (▼), 30 (●) хв.

Таблиця 2

Вплив часу механічної активації композиції флубон-15М (ц) в МРП-1 (7000 об./хв.) на питому інтенсивність об'ємного зношування (J) зразків композиту під час тертя по сталі на шляху тертя $\Delta S_1=0 \dots 10$ км та $\Delta S_2=10 \dots 50$ км та швидкості ковзання $v_1=0,30$ м/с та $v_2=0,78$ м/с при сталому нормальному навантаженні $N_i=100$ Н

Час активації композиції, хв.	$I, \times 10^{-6} \text{ мм}^3/(\text{Н} \cdot \text{м})$					
	$v_1=0,30$ м/с			$v_2=0,78$ м/с		
	І ділянка: $\Delta S_1=0 \dots 10$ км (I_1)	ІІ ділянка: $\Delta S_2=10 \dots 50$ км (I_2)	ξ_2	І ділянка: $\Delta S_1=0 \dots 10$ км (I_1)	ІІ ділянка: $\Delta S_2=10 \dots 50$ км (I_2)	ξ_2
4	77,5	72,6	1,07	71,6	68,2	1,05
6	48,2	36,5	1,32	44,0	35,0	1,26
8	31,5	20,3	1,55	27,5	9,9	2,78
12	18,6	6,8	2,74	18,2	3,7	4,92
15	19,4	6,6	2,94	18,0	3,6	5,00
30	19,8	6,5	3,05	17,9	3,5	5,11

Ці результати (рис. 1, табл. 2) свідчать про те, що під час тертя та зношування зразків композитів на основі ПТФЕ, наповненого карбонізованими волокнами з покриттям $\text{Cu}^0+\text{Cu}_2\text{O}$, та підданих хеміко-механо-активаційній технології, по сталеним поверхням з анізотропною шорсткістю, низьке зношування при сталому навантаженні забезпечується за двома механізмами різними за своєю природою:

1) переносом активованого ПТФЕ на спряжену поверхню металу та утворення на спряженій поверхні висококристалічної проміжної плівки;

2) вибіркового переносу високодисперсної активної міді з покриття на карбонізованому вуглецевому волокні, її оксидації до Cu_2O та відновлення до Cu^0 , що відбивається на позитивній зміні показника ефекту післядії.

Як видно з табл. 2, для $v_1=0,30$ м/с показник

ефекту післядії швидко зростає до часу активації композиції флубон-15М $\tau_a=12$ хв. і далі повільно теж зростає до $\tau_a=30$ хв. від 1,07 до 3,05 за рахунок швидкого зменшення питомої інтенсивності об'ємного зношування (I_2) на ІІ ділянці шляху тертя $\Delta S_2=10 \dots 50$ км та повільного зменшення I_1 на І ділянці $\Delta S_1=0 \dots 10$ км. Для $v_2=0,78$ м/с спостерігається аналогічна закономірність: показник ефекту післядії швидко зростає від 1,05 до 4,92 під час зміни часу активації композиції від $\tau_a=4$ хв. до $\tau_a=12$ хв. і далі повільно від 4,92 до 5,11 під час зміни τ_a від 12 до 30 хв. з таким же, як і при $v_1=0,30$ м/с, механізмом формування його величини.

На рис. 2 приведені результати дослідження залежності інтенсивності об'ємного зношування I_s від нормального навантаження на один зразок (N_i) композитів без [флубон-15(20) – композиція № 4 (табл. 1)] (а) та з [флубон-15М – композиція

№ 9 (табл. 1)] (б) мідним покриттям за цинковою технологією та часу механічної активації композиції від 4 до 30 хв. під час ступінчатого неперервного навантаження на один зразок від $N_i=30$ Н до $N_i=450$ Н.

За даними табл. 1, загальний вміст наповнювача УТМ-8 або УТМ-8 з мідним покриттям $\text{Cu}^0+\text{Cu}_2\text{O}$ приблизно рівний за об'ємом: 26,19% [композит № 4 – флубон-15(20)] та 24,91% [композит № 9 – флубон-15М]. Під час аналізу та порівняння антифрикційних властивостей цих двох композитів необхідно врахувати різне об'ємне наповнення їх карбонізованим вуглецевим волокном: 26,19% [композиція № 4 – флубон-15(20)]

та 13,25% [композиція № 9 – флубон-15М].

Як видно з рис. 2, для 2-ої методики, як і для 1-ої методики випробувань, на кривих залежностей $I_s=f(N_i)$ спостерігається дві ділянки зношування у надкритичних умовах питомих навантажень: I – від $N_i=30$ Н до $N_i=200$ Н (лінійна залежність); II – від $N_i=200$ Н до $N_i=450$ Н (нелінійна залежність).

Як видно з рис. 2, час активації композиції впливає на зношування композитів (табл. 1) у більшій степені за ступінчатим навантаженням, ніж як під час сталого навантаження, при цьому для композиту з мідним карбонізованим волокном вплив більший, ніж для композиту з вихідним карбонізованим волокном (табл. 3).

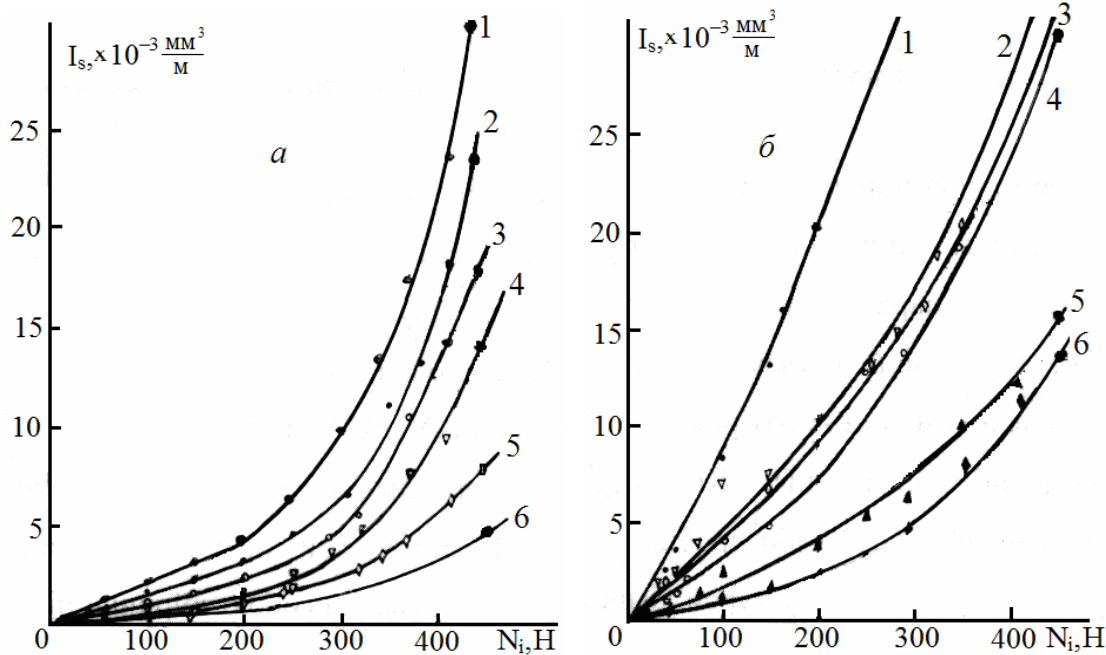


Рис. 2. Залежність інтенсивності об'ємного зношування (I_s) зразків композиту на основі ПТФЕ + карбонізоване волокна УТМ-8 без [флубон-15(20)] (а) та з [флубон-15М(ц)] (б) з мідним покриттям від нормального навантаження на один зразок (N_i) та часу активації композиції (τ_a) під час змішування в МРП-1 (7000 об./хв.): 1 – 4 хв.; 2 – 6 хв.; 3 – 8 хв.; 4 – 12 хв.; 5 – 15 хв.; 6 – 30 хв. Швидкість ковзання під час фрикційних випробувань: $v=0,30$ м/с.

Таблиця 3
Вплив часу механічної активації композиції флубон-15(20) та флубон-15М (ц) в МРП-1 (7000 об./хв.) на питому інтенсивність об'ємного зношування (J) зразків композиту під час тертя по сталі під час ступінчатого навантаження від $N_i=30$ Н до $N_i=450$ Н (надграничні навантаження) та швидкості ковзання $v_1=0,30$ м/с при нормальному навантаженні $N_i=200$ Н та $N_i=450$ Н

Час активації композиції, хв.	$I, \times 10^{-6} \text{ мм}^3/(\text{Н} \cdot \text{м})$					
	флубон-15(20)			флубон-15М (ц)		
	$N_{i1}=200 \text{ Н} (I_1)$	$N_{i2}=450 \text{ Н} (I_2)$	ξ_1	$N_{i1}=200 \text{ Н} (I_1)$	$N_{i2}=450 \text{ Н} (I_2)$	ξ_1
4	21,9	67,8	3,10	101,8	181,8	1,79
6	15,8	52,2	3,30	56,4	80,8	1,43
8	12,3	39,8	3,24	47,3	71,9	1,52
12	8,8	30,4	3,45	35,5	67,9	1,91
15	5,3	17,2	3,25	19,1	36,4	1,91
30	3,5	10,9	3,11	12,7	30,7	2,42

За результатами рис. 2 розрахована питома інтенсивність об'ємного зношування для $N_i=200$ Н та $N_i=450$ Н (табл. 3).

Як видно з результатів табл. 3, питома інтенсивність об'ємного зношування зменшується від $21,9$ до $3,5 \cdot 10^{-6}$ $\text{мм}^3/(\text{Н} \cdot \text{м})$ (при $N_i=200$ Н) і від $67,8$ до $10,9 \cdot 10^{-6}$ $\text{мм}^3/(\text{Н} \cdot \text{м})$ (при $N_i=450$ Н) для композита флубон-15(20), який наповнений невідлужним карбонізованим волокном та від $101,8$ до $12,7 \cdot 10^{-6}$ $\text{мм}^3/(\text{Н} \cdot \text{м})$ (при $N_i=200$ Н) і від $181,8$ до $30,7 \cdot 10^{-6}$ $\text{мм}^3/(\text{Н} \cdot \text{м})$ (при $N_i=450$ Н) для композита флубон-15М, під час зміни часу активації композиції від 4 до 30 хв. Так як під час антифрикційних випробувань зразків композитів як під час ступінчатого надграничного питомого навантаження $N_i=\text{var}$ (методика №1), так і під час сталого граничного та помірного питомого навантаження ($N_i=\text{const}$), то з високою ймовірністю проявляється чинник післядії – вплив процесів зношування i -моменту на j -момент часу.

Як видно з табл. 3, ефект післядії значно впливає на зношування зразків композитів під час ступінчатого змінного навантаження (методика №1), ніж під час сталого навантаження (методика №2) (табл. 2), і тим сильніше, чим більша величина N_i . При цьому, композити, що містять міднені карбонізовані волокна, більш чутливі до чинника післядії у режимі ступінчатого навантаження, ніж волокна без покриття: у 4,65-3,63 разів ($N_i=200$ Н) та 2,68-2,82 рази ($N_i=450$ Н) при зміні часу активації композиції від 4 до 30 хв. відповідно (табл. 3), тобто вибіркового механізму переносу міді більше залежить від чинника післядії, ніж механізму переносу ПТФЕ на спряжені поверхні.

Дійсно, показник ефекту післядії ξ_1 під час збільшення часу активації композиції від 4 до 12 хв. зростає від 3,10 до 3,45, а далі зменшується до 3,11 за $\tau_a=30$ хв. для композиту флубон-15(20), який наповнений невідлужним карбонізованим волокном, у той час як ξ_1 зростає від 1,43 до 2,42 під час зміни τ_a від 6 до 30 хв.

3.2. Вплив вмісту наповнювача.

На рис. 3, 6-8 приведені криві залежностей інтенсивності об'ємного зношування (I_s) композитів на основі ПТФЕ та карбонізованого вуглецевого волокна УТМ-8: без металізації поверхні (рис. 3); з одношаровим покриттям $\text{Cu}^0+\text{Cu}_2\text{O}$ (за цинковою технологією) (рис. 5); з одношаровим покриттям Ni^0+P (рис. 6); з двошаровим покриттям ($\text{Cu}^0+\text{Cu}_2\text{O}$) (1-й шар) + (Ni^0+P) (2-й шар) (рис. 8); з двошаровим покриттям (Ni^0+P) (1-й шар) + ($\text{Cu}^0+\text{Cu}_2\text{O}$) (2-й шар) (рис. 7), від нормального навантаження на один зразок (N_i) та об'ємного вмісту наповнювача в цілому і, відповідно, об'ємного вмісту КВ та металу покриття.

Аналогічно криві залежностей $I_s=f(N_i)$ отримані для композитів, наповнених карбонізованими волокнами з покриттям $\text{Cu}^0+\text{Cu}_2\text{O}$, отриманого за цинковою та модифікованою формальдегідною технологіями (рис. 4). Тут для порівняння приве-

дені залежності $I_s=f(N_i)$ для композиту, наповненого КВ з (Ni^0+P)-покриттям та композиту флубон-907 [12], що містив мідь у різній формі, такого складу (мас. %): MoS_2 (порошок) (13,32); Cu^0 (порошок) (4,67); карбонізоване вуглецеве волокно УТМ-8 (дисперсія) (4,67); УТМ-8, покриття $\text{Cu}^0+\text{Cu}_2\text{O}$ (ц) (дисперсія) (6,67); B_2O_3 (1,0); $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (0,67); $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ (0,67); $\text{Cu}(\text{OH})\text{HCO}_3$ (1,33); пірогенний SiO_2 , модифікований бутиловим спиртом (0,33). Композиція флубон-907 містить: 33,33% мас. наповнювача в цілому; 12,67% мідних сполук у матеріялів; 2,34% антипіренів; 0,33% тиксотропної добавки.

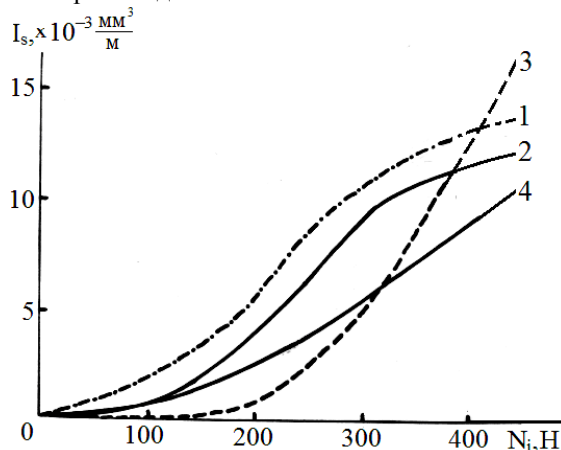


Рис. 3. Залежність інтенсивності об'ємного зношування (I_s) зразків композиту на основі ПТФЕ + карбонізоване волокно УТМ-8 (без металопокриття) від нормального навантаження на один зразок (N_i): 1 – флубон-15(15); 2 – флубон-15(20); 3 – флубон-20; 4 – флубон-15(30). Швидкість ковзання $v_1=0,30$ м/с.

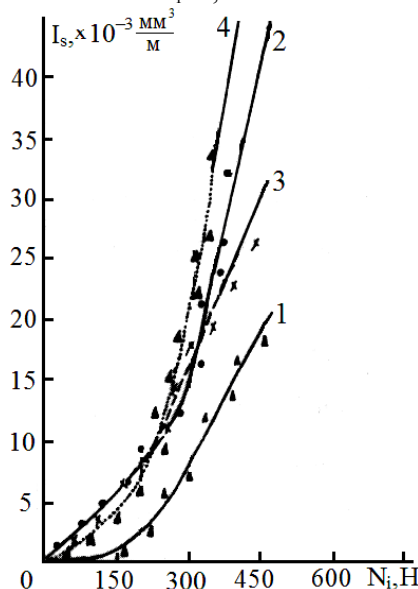


Рис. 4. Залежність інтенсивності об'ємного зношування (I_s) зразків композиту на основі ПТФЕ + карбонізоване волокно УТМ-8 [з металопокриттям Cu^0 (1), (2), (4) та Ni^0 (3)] від нормального навантаження на один зразок (N_i): 1 – флубон-907; 2 – флубон-20М (ц); 3 – флубон-20Н; 4 – флубон-15М(мф). Швидкість ковзання $v_1=0,30$ м/с.

За результатами рис. 3 розраховували питому інтенсивність об'ємного зношування (I) для нормального навантаження на один зразок $N_i=200$ Н та $N_i=450$ Н від вмісту неметалізованого карбонізованого волокна УТМ-8 (композиції № 3-6).

Як видно з табл. 4, збільшення вмісту карбонізованого волокна від 20,03 до 37,82 об.% зменшує інтенсивність зношування від 29,0 до $12,7 \cdot 10^{-6}$ мм³/(Н·м) ($N_i=200$ Н) та від 32,1 до $23,9 \cdot 10^{-6}$ мм³/(Н·м) ($N_i=450$ Н). Введення у ПТФЕ комплексного наповнювача (флубон-20), який містить 23,95 об.% карбонізованого волокна УТМ-8 + 1,8 об.% графітового волокна ТГН-2м + 0,46 об.% колоїдного графіту приводить до зниження інтенсивності зношування зразків композиту у 6,42 рази (при $N_i=200$ Н), але за високих надграничних навантажень цей ефект не проявляється (порівнюючи композити № 3-5 з № 6), при цьому показник ефекту післядії ξ_1 для флубона-15(15), флубона-15(20) та флубона-15(30) знаходиться в межах 1,11-1,18 (високий позитивний результат), то флубон-20 досягає значення 11,06 (дуже низький результат), тобто для композитів з однокомпонентним наповнювачем попередні і-процеси та механізми тертя та зношування мало впливають на наступні j-процеси та механізми тертя та зношування, то для композиту з багатоконпонентним наповнювачем цей вплив у 5,88-9,96 разів більший.

Порівняння цинкової (ц) та модифікованої формальдегідної (мф) технологій міднення карбонізованого волокна УТМ-8 привели до висновків, що у режимі надвисоких навантажень зразки компо-

зитів, які містять міднені волокна, технологія (мф) переважає технологію (ц) при $N_i=200$ Н, а при $N_i=450$ Н – ефект має зворотній характер, тобто для таких композитів чинник післядії залежить від навантаження, а введення у композит волокон, покритих Ni^0+P , зайвий раз підтверджує ці висновки. Введення у композит флубон-907 комплексного наповнювача, який містить сполуки міді у різній формі (порошок Cu^0 , покриття KB Cu^0+Cu_2O , $Cu(OH)HCO_3$) та низку бор- та фосфор-вмісних антипіренів, знижує інтенсивність зношування зразків композиту у 2,59-3,19 рази при $N_i=200$ Н та у 1,45-3,13 рази при $N_i=450$ Н.

Порівняння антифрикційних властивостей композитів за ξ_1 , наповнених неметалізованими (табл. 2) та металізованими (табл. 2, 3) волокнами, показує на перевагу неметалізованих волокон у режимі надграничних навантажень [$\xi_1=1,11-1,38$ (значний позитивний результат) для неметалізованих волокон та $\xi_1=1,53-2,44$ (менший позитивний результат) для металізованих волокон] (табл. 4), але за табл. 3 спостерігається зворотня закономірність, тобто все залежить суттєво від технології. Але у режимі граничних та середніх навантажень ($N_i=100$ Н) спостерігається низька інтенсивність зношування, ξ_2 досягає величин 15,38 (високий позитивний результат) (рис. 5, табл. 5), при цьому, для міднених волокон існує оптимальна концентрація за вмістом карбонізованого волокна та (Cu^0+Cu_2O)-покриття (об.%):

- наповнювача в цілому – 24,91;
- карбонізованого волокна – 13,25;
- покриття Cu^0+Cu_2O на волокні – 11,66.

Таблиця 4

Залежність питомої інтенсивності об'ємного зношування під час ступінчатого навантаження від 30 до 450 Н (надграничні навантаження) від вмісту інгредієнтів та металізації KB у композиті за методом випробування № 1

№ компо- зиту	Тип матеріалу	Вміст інгредієнтів, об. %				I, x10 ⁻⁶ мм ³ /(Н·м)		ξ ₁
		напов- нювача в цілому	КВ (УТМ-8)	покриття на КВ		N _i =200 Н (I ₁)	N _i =450 Н (I ₂)	
				Cu ⁰ +Cu ₂ O	Ni ⁰ +P			
3	флубон-15(15)	20,03	20,03	–	–	29,0	32,1	1,11
4	флубон-15(20)	26,19	26,19	–	–	21,2	28,3	1,33
5	флубон-15(30)	37,82	37,82	–	–	12,7	23,9	1,88
6	флубон-20	26,21	23,95	1,8 ¹	0,46 ²	3,3	36,5	11,06
10	флубон-20М(ц)	31,97	17,00	14,97	–	41,1	100,2	2,44
10	флубон-20М(мф)	32,85	17,65	15,20	–	34,5	140,2	4,06
15	флубон-20Н	32,03	29,23	–	2,80	42,4	64,8	1,53
–	флубон-907	33,33 ³	11,34 ³	12,67 ^{3,4}	–	13,3	44,8	3,37

¹графітоване за 2673 К вуглецеве волокно ТГН-2м; ²графіт колоїдний С-1; ³мас. %; ⁴мідних сполук.

Таблиця 5

Вплив вмісту мідненого карбонізованого волокна УТМ-8 на питому інтенсивність об'ємного зношування зразків композиту на основі ПТФЕ за методом випробування № 2 ($N_i=100$ Н)

№ композиту	Тип матеріалу	Вміст інгредієнтів, об. %			$I, \times 10^{-6} \text{ мм}^3/(\text{Н} \cdot \text{м})$		ξ_2
		наповнювача в цілому	КВ (УТМ-8)	покриття на КВ $\text{Cu}^0 + \text{Cu}_2\text{O}$	$S_1=0 \dots 20 \text{ км}$ (I_1)	$S_2=20 \dots 60 \text{ км}$ (I_2)	
7	флубон-5М	9,00	4,78	4,22	19,9	9,5	2,09
8	флубон-10М	17,29	9,20	8,09	15,8	3,0	5,27
9	флубон-15М	24,91	13,25	11,66	12,3	0,8	15,38
10	флубон-20М	31,97	17,00	14,97	13,9	3,2	4,34

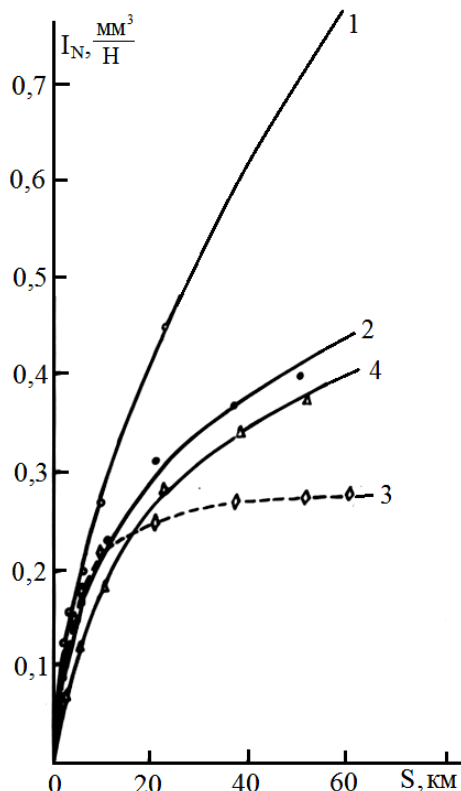


Рис. 5. Залежність питомого об'ємного зносу (I_N) зразків композиту на основі ПТФЕ + карбонізоване волокно УТМ-8, покритого одним шаром $\text{Cu}^0 + \text{Cu}_2\text{O}$, від шляху тертя (S): 1 – флубон-5М(ц); 2 – флубон-10М(ц); 3 – флубон-15М(ц); 4 – флубон-20М(ц). Швидкість ковзання $v_1=0,30$ м/с, $N_i=100$ Н.

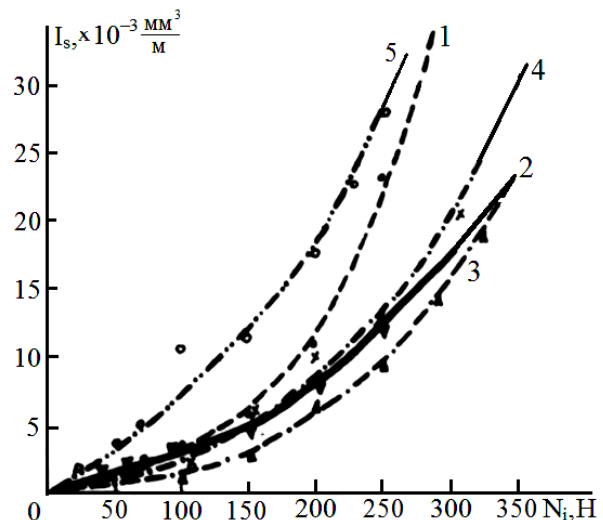


Рис. 6. Залежність інтенсивності об'ємного зношування (I_S) зразків композиту на основі ПТФЕ + карбонізоване волокно УТМ-8, покритого одним шаром $\text{Ni}^0 + \text{P}$, від нормального навантаження на один зразок (N_i): 1 – флубон-5Н; 2 – флубон-10Н; 3 – флубон-15Н; 4 – флубон-20Н; 5 – флубон-30Н. Швидкість ковзання $v_1=0,30$ м/с.

У граничних умовах сталого навантаження ($N_i=100$ Н=const) ефект від чинника післядії $\xi_2=(I_1/I_2)$ зростає у залежності від вмісту в композиті волокна та $(\text{Cu}^0 + \text{Cu}_2\text{O})$ -покриття: від 2,09 до 15,38 (високий позитивний результат) під час зміни вмісту наповнювача – від 9,0 до 24,91 об.%; волокна – від 4,78 до 13,25 об.% та покриття – від 4,22 до 11,66 об.%, потім падає до 4,34 при збільшенні

вмісту наповнювача до 31,97 об.%; волокна – до 17,0 об.%; покриття – до 14,97 об.% (табл. 5). Максимальний позитивний ефект післядії $\xi_2=15,38$ настає для оптимального вмісту інгредієнтів, що доводить для цих композитів малий вплив і-попередніх процесів та механізмів тертя та зношування на j-наступні під час сталих граничних та середніх навантажень у часі (на шляху тертя та зношування).

На рис. 6 приведені криві залежностей інтенсивності об'ємного зношування (I_s) зразків композиту на основі ПТФЕ та карбонізованого вуглецевого волокна УТМ-8, покритого одним шаром (Ni^0+P) від нормального навантаження на один зразок під час ступінчатого навантаження у режимі надграничних навантажень (1-ша методика).

Як видно з рис. 6, криві $I_s=f(N_i)$ за зносостійкістю зразків композитів можна розташувати у такий мажорантний ряд:

$$\begin{aligned} \text{флубон-30Н (крива 5)} &< \text{флубон-5Н (1)} < \\ &< \text{флубон-20Н (4)} < \text{флубон-10Н (2)} < \\ &< \text{флубон-15Н (3)}, \end{aligned} \quad (12)$$

тобто під час збільшення сумарного вмісту наповнювачів від 8,05 до 23,99 об.%, вмісту карбонізованого волокна від 7,32 до 21,89 об.% та вмісту (Ni^0+P) від 0,73 до 2,10 об.%, зносостійкість композитів у режимі надграничних навантажень зростає (табл. 6): від $2,47 \cdot 10^4$ до $5,56 \cdot 10^4$ ($N_i=150$ Н), від $1,08 \cdot 10^4$ до $2,78 \cdot 10^4$ ($N_i=250$ Н) та від $0,56 \cdot 10^4$ до $1,47 \cdot 10^4$ ($N_i=350$ Н) $[(H \cdot m)/mm^3]$, а після, під час збільшення сумарного вмісту наповнювачів від 23,99 до 40,78 об.%, вмісту карбонізованого волокна від 21,89 до 37,19 об.%

та вмісту (Ni^0+P) від 2,10 до 3,59 об.%, зносостійкість композитів зменшується (табл. 6): від $5,56 \cdot 10^4$ до $1,25 \cdot 10^4$ ($N_i=150$ Н), від $2,78 \cdot 10^4$ до $0,91 \cdot 10^4$ ($N_i=250$ Н) та від $1,47 \cdot 10^4$ до $0,66 \cdot 10^4$ ($N_i=350$ Н) $[(H \cdot m)/mm^3]$.

За рис. 6 розраховували питому інтенсивність об'ємного зношування при $N_i=150$ Н (I_1), 250 Н (I_2), 350 Н (I_3) та показники ефекту післядії ξ_1 за співвідношеннями:

$$\xi_1' = \frac{I_2}{I_1}; \quad \xi_1'' = \frac{I_3}{I_2}; \quad \xi_1''' = \frac{I_3}{I_1} \quad (13)$$

та занесли ці результати в табл. 6.

Як видно з табл. 6, ξ_1' змінюється в межах 1,38...2,28 (для оптимального складу за зносостійкістю $\xi_1'=2,00$), ξ_1'' – 1,38...1,95 (для оптимуму – 1,88) та ξ_1''' – 1,91...4,44 (для оптимуму – 3,77), тобто загальна тенденція ξ_1' , ξ_1'' і ξ_1''' зменшується при збільшенні вмісту наповнювача в цілому, КВ УТМ-8 та вмісту покриття (Ni^0+P) на поверхні КВ.

Для відносно близьких навантажень (250 і 150 Н; 350 і 250 Н) показники ефектів післядії мають менші величини, ніж для далеких навантажень (350 і 150 Н). Ця різниця складає ~1,5-2 рази.

Таблиця 6

Антифрикційні властивості ($v=0,30$ м/с) композитів на основі ПТФЕ та карбонізованого вуглецевого волокна УТМ-8, покритого одним або двома шарами (Cu^0+Cu_2O), (Ni^0+P), Pb^0

№ ком-позиту	Назва матеріалу	$I, \times 10^{-6} \text{ мм}^3/(\text{Н} \cdot \text{м})$			ξ_1		
		150 Н (I_1)	250 Н (I_2)	350 Н (I_3)	$\xi_1'=I_2/I_1$	$\xi_1''=I_3/I_2$	$\xi_1'''=I_3/I_1$
12	флубон-5Н	40,5	92,4	180,0	2,28	1,95	4,44
13	флубон-10Н	30,0	48,0	68,6	1,60	1,43	2,29
14	флубон-15Н	18,0	36,0	67,8	2,00	1,88	3,77
15	флубон-20Н	32,0	52,8	89,1	1,65	1,69	2,78
16	флубон-30Н	80,0	110,4	152,6	1,38	1,38	1,91
17	флубон-5НМ	31,3	58,6	109,4	1,87	1,87	3,50
18	флубон-10НМ	23,4	43,8	77,0	1,87	1,76	3,29
19	флубон-15НМ	11,7	27,3	42,4	2,33	1,55	3,62
20	флубон-20НМ	16,9	33,6	51,3	1,99	1,53	3,04
21	флубон-30НМ	57,3	97,7	146,2	1,71	1,50	2,55
22	флубон-5МН	219,4	280,3	315,0	1,28	1,12	1,44
23	флубон-10МН	192,3	247,8	280,0	1,29	1,13	1,46
24	флубон-15МН	131,1	155,6	170,4	1,19	1,10	1,30
25	флубон-20МН	139,6	161,5	176,3	1,16	1,09	1,26
26	флубон-30МН	159,5	209,0	233,0	1,31	1,11	1,46
27	флубон-15ММ	24,8	50,0	94,8	2,02	1,90	3,82
28	флубон-15МС*	30,5	62,0	116,5	2,03	1,88	3,82

* Pb^0

На рис. 7 приведені криві залежностей інтенсивності об'ємного зношування (I_s) зразків композиту на основі ПТФЕ та карбонізованого вуглецевого волокна УТМ-8, покритого двома шарами: 1-й шар (Ni^0+P); 2-й шар (Cu^0+Cu_2O), від нормального навантаження на один зразок під час ступінчатого навантаження у режимі надграничних навантажень (1-ша методика).

Як видно з рис. 7, криві $I_s=f(N_i)$ за зносостійкістю зразків композитів можна розташувати у такий мажорантний ряд:

$$\begin{aligned} &\text{флубон-30НМ (крива 5)} < \text{флубон-5НМ (1)} < \\ &< \text{флубон-10НМ (2)} < \text{флубон-20НМ (4)} < \\ &< \text{флубон-15НМ (3)}, \end{aligned} \quad (14)$$

тобто під час збільшення сумарного вмісту наповнювачів від 10,30 до 21,88 об.%, вмісту карбонізованого волокна від 7,70 до 16,39 об.%, вмісту (Ni^0+P) у 1-му шарі покриття від 0,78 до 1,63 об.% та (Cu^0+Cu_2O) у 2-му шарі покриття від 1,82 до 3,86 об.%, зносостійкість композитів у режимі надграничних навантажень зростає (табл. 6): від $3,19 \cdot 10^4$ до $8,55 \cdot 10^4$ ($N_i=150$ Н), від $1,71 \cdot 10^4$ до $3,66 \cdot 10^4$ ($N_i=250$ Н) та від $0,91 \cdot 10^4$ до $2,36 \cdot 10^4$ ($N_i=350$ Н) [$(H \cdot m)/mm^3$], а після, під час збільшення сумарного вмісту наповнювачів від 21,88 до 45,64 об.%, вмісту карбонізованого волокна від 16,39 до 34,17 об.%, вмісту (Ni^0+P) у 1-му шарі покриття від 1,63 до 3,40 об.% та (Cu^0+Cu_2O) у 2-му шарі покриття від 3,86 до 8,07 об.%, зносостійкість композитів зменшується (табл. 6): від $8,55 \cdot 10^4$ до $1,75 \cdot 10^4$ ($N_i=150$ Н), від $3,66 \cdot 10^4$ до $1,02 \cdot 10^4$ ($N_i=250$ Н) та від $2,36 \cdot 10^4$ до $0,68 \cdot 10^4$ ($N_i=350$ Н) [$(H \cdot m)/mm^3$].

За рис. 7 розраховували питому інтенсивність об'ємного зношування при $N_i=150$ Н (I_1), 250 Н (I_2), 350 Н (I_3) та показники ефекту післядії ξ_1 за співвідношеннями (13) та заносили ці результати в табл. 6.

Як видно з табл. 6, ξ_1' змінюється в межах 1,71...2,33 (для оптимального складу за зносостійкістю $\xi_1'=\max=2,33$), ξ_1'' – 1,50...1,87 (для оптимуму – 1,55) та ξ_1''' – 2,55...3,62 [для оптимуму – 3,62 (max)].

Для відносно близьких навантажень (250 і 150 Н; 350 і 250 Н) показники ефектів післядії мають менші величини, ніж для далеких навантажень (350 і 150 Н). Ця різниця складає ~1,7-2 рази.

На рис. 8 приведені криві залежностей інтенсивності об'ємного зношування (I_s) зразків композиту на основі ПТФЕ та карбонізованого вуглецевого волокна УТМ-8, покритого двома шарами: 1-й шар (Cu^0+Cu_2O); 2-й шар (Ni^0+P), від нормального навантаження на один зразок під час ступінчатого навантаження у режимі надграничних навантажень (1-ша методика).

Як видно з рис. 8, криві $I_s=f(N_i)$ за зносостійкістю зразків композитів можна розташувати у такий мажорантний ряд:

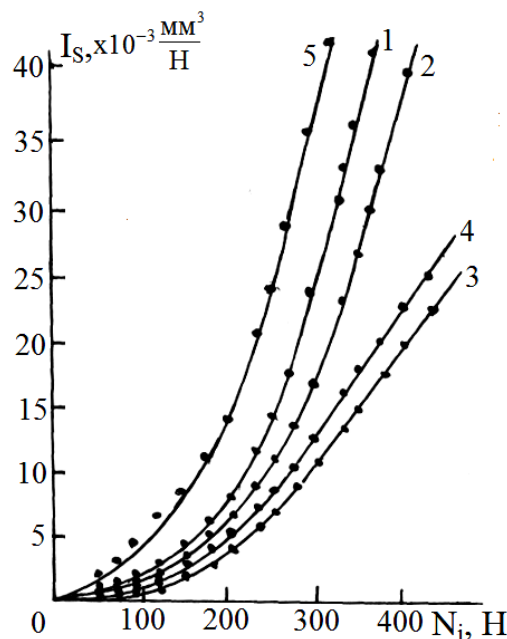


Рис. 7. Залежність інтенсивності об'ємного зношування (I_s) зразків композиту на основі ПТФЕ та карбонізованого вуглецевого волокна УТМ-8, покритого двома шарами: Ni^0+P (1-й шар) + Cu^0+Cu_2O (2-й шар), від нормального навантаження на один зразок (N_i): 1 – флубон-5НМ; 2 – флубон-10НМ; 3 – флубон-15НМ; 4 – флубон-20НМ; 5 – флубон-30НМ. Швидкість ковзання $v_1=0,30$ м/с.

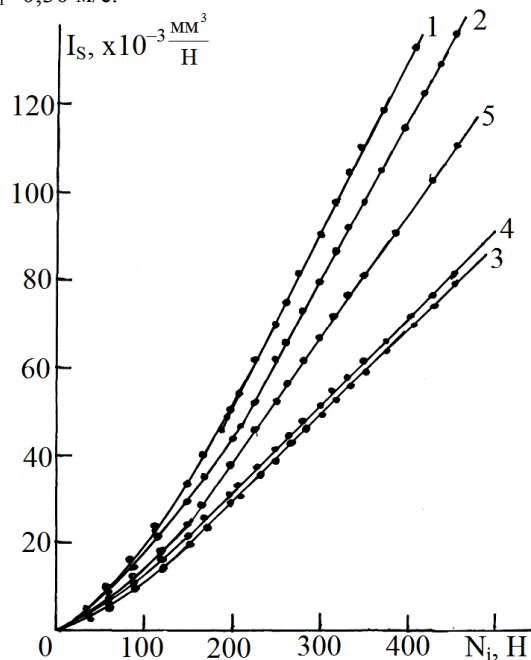


Рис. 8. Залежність інтенсивності об'ємного зношування (I_s) зразків композиту на основі ПТФЕ та карбонізованого вуглецевого волокна УТМ-8, покритого двома шарами: Cu^0+Cu_2O (1-й шар) + Ni^0+P (2-й шар), від нормального навантаження на один зразок (N_i): 1 – флубон-5НМ; 2 – флубон-10НМ; 3 – флубон-15НМ; 4 – флубон-20НМ; 5 – флубон-30НМ. Швидкість ковзання $v_1=0,30$ м/с.

$$\begin{aligned} \text{флубон-5МН (крива 1)} &< \text{флубон-10МН (2)} < \\ &< \text{флубон-30МН (5)} < \text{флубон-20МН (4)} < \\ &< \text{флубон-15МН (3)}, \end{aligned}$$

(15)

тобто під час збільшення сумарного вмісту наповнювачів від 9,50 до 27,95 об.%, вмісту карбонізованого волокна від 7,22 до 23,41 об.%, вмісту ($\text{Cu}^0 + \text{Cu}_2\text{O}$) у 1-му шарі покриття від 1,52 до 2,96 об.%, та ($\text{Ni}^0 + \text{P}$) у 2-му шарі покриття від 0,76 до 1,58 об.%, зносостійкість композитів у режимі надграничних навантажень зростає (табл. 6): від $0,46 \cdot 10^4$ до $0,76 \cdot 10^4$ ($N_i = 150 \text{ Н}$), від $0,36 \cdot 10^4$ до $0,64 \cdot 10^4$ ($N_i = 250 \text{ Н}$) та від $0,32 \cdot 10^4$ до $0,59 \cdot 10^4$ ($N_i = 350 \text{ Н}$) [$(\text{Н} \cdot \text{м})/\text{мм}^3$], а після, під час збільшення сумарного вмісту наповнювачів від 27,95 до 49,92 об.%, вмісту карбонізованого волокна від 23,41 до 34,80 об.%, вмісту ($\text{Cu}^0 + \text{Cu}_2\text{O}$) у 1-му шарі покриття від 2,96 до 11,52 об.%, та ($\text{Ni}^0 + \text{P}$) у 2-му шарі покриття від 1,58 до 3,60 об.%, зносостійкість композитів зменшується (табл. 6): від $0,76 \cdot 10^4$ до $0,63 \cdot 10^4$ ($N_i = 150 \text{ Н}$), від $0,64 \cdot 10^4$ до $0,48 \cdot 10^4$ ($N_i = 250 \text{ Н}$) та від $0,59 \cdot 10^4$ до $0,43 \cdot 10^4$ ($N_i = 350 \text{ Н}$) [$(\text{Н} \cdot \text{м})/\text{мм}^3$].

За рис. 8 розраховували питому інтенсивність об'ємного зношування при $N_i = 150 \text{ Н}$ (I_1), 250 Н (I_2), 350 Н (I_3) та показники ефекту післядії ξ_1 за співвідношеннями (13) та заносили ці результати в табл. 6.

Як видно з табл. 6, ξ_1' змінюється в межах 1,16...1,31 (для оптимального складу за зносостійкістю $\xi_1' = 1,19$), ξ_1'' – 1,09...1,13 (для оптимуму – 1,10) та ξ_1''' – 1,26...1,46 (для оптимуму – 1,30).

Для відносно близьких навантажень (250 і 150 Н; 350 і 250 Н) і для далеких навантажень (350 і 150 Н) показники ефектів післядії мають майже однакові величини.

Порівнюючи антифрикційні властивості композитів № 17-21 (флубон-НМ) з КВ, покритих ($\text{Ni}^0 + \text{P}$) 1-м шаром та ($\text{Cu}^0 + \text{Cu}_2\text{O}$) 2-м шаром, з композитами № 22-26 (флубон-МН) з КВ, покритих ($\text{Cu}^0 + \text{Cu}_2\text{O}$) 1-м шаром та ($\text{Ni}^0 + \text{P}$) 2-м шаром, знаходимо, що порядок розташування металевих шарів на поверхні карбонізованих волокон суттєво впливає на зносостійкість композитів: при переході від композитів флубон-НМ до композитів флубон-МН цей показник зменшується у 11,14 (min значення) – 3,84 (max значення) раз ($N_i = 150 \text{ Н}$), у 5,69 (min) – 2,86 (max) раз ($N_i = 250 \text{ Н}$) та у 4,02 (min) – 2,16 (max) раз ($N_i = 350 \text{ Н}$). Це підтверджує зміцнюючу роль нікола для мідного покриття під час тертя та зношування. При цьому вплив ефекту післядії на процеси та механізми тертя та зношування для цих двох типів композитів суттєво різний: для композитів флубон-НМ показник ефекту післядії ξ_1' знаходиться в межах 1,71...2,33 ($N_i = 150 \text{ Н}$), а для композитів флубон-МН – 1,16...1,31 ($N_i = 150 \text{ Н}$); для ξ_1'' – в межах 1,50...1,87 ($N_i = 250 \text{ Н}$) для композиту флубон-НМ, а для композитів флубон-МН –

1,09...1,13 ($N_i = 250 \text{ Н}$); ξ_1''' – у межах 2,55...3,62 ($N_i = 350 \text{ Н}$) для композитів флубон-НМ, а для композитів флубон-МН – 1,26...1,46 ($N_i = 350 \text{ Н}$). Це підтверджує роль нікола (2-го шару) як екрана мідного (1-го шару) покриття на поверхні КВ, який не дає змінювати процеси і механізм тертя та зношування, які впливають за механізмом післядії на наступні процеси та механізми.

Порівняння вищенаведених результатів для композиту флубон-15НМ з двошаровим покриттям на волокні ($\text{Ni}^0 + \text{P}$) (1-й шар) + ($\text{Cu}^0 + \text{Cu}_2\text{O}$) (2-й шар) з композитом флубон-15ММ з двошаровим покриттям на волокні ($\text{Cu}^0 + \text{Cu}_2\text{O}$) (1-й шар) + ($\text{Cu}^0 + \text{Cu}_2\text{O}$) (2-й шар) та композиту флубон-15МС з двошаровим покриттям на волокні ($\text{Cu}^0 + \text{Cu}_2\text{O}$) (1-й шар) + Pb^0 (2-й шар) з приблизно однаковим вмістом наповнювачів, зокрема й однаковим вмістом карбонізованого волокна, показало на перевагу першого композиту флубон-15НМ: зносостійкість його більше, ніж у 2 рази за зносостійкість композитів флубон-15ММ та флубон-15МС для всіх досліджених навантажень (табл. 6), при цьому показник ефекту післядії ξ_1'' та ξ_1''' має позитивну високу величину: $\xi_1'' = 1,55$ проти 1,88-1,90 та $\xi_1''' = 3,62$ проти 3,82 для матеріалів порівняння (табл. 6).

Зміцнююча роль першого шару ($\text{Ni}^0 + \text{P}$) у двошаровому покритті КВ підтверджує результати дослідження антифрикційних властивостей композиту флубон-Н з одношаровим покриттям ($\text{Ni}^0 + \text{P}$) на поверхні КВ (табл. 6).

Висновки

1. Розроблені технології ніколювання карбонізованих за 1123 К вуглецевих волокон у вигляді одношарового та багатошарового покриття: ($\text{Cu}^0 + \text{Cu}_2\text{O}$) (1-й шар) + ($\text{Ni}^0 + \text{P}$) (2-й шар) та ($\text{Ni}^0 + \text{P}$) (1-й шар) + ($\text{Cu}^0 + \text{Cu}_2\text{O}$) (2-й шар) та створені композитні матеріали на основі плітетрафторетилену та металізованих одношаровими ($\text{Ni}^0 + \text{P}$) або ($\text{Cu}^0 + \text{Cu}_2\text{O}$) чи двошаровими [$(\text{Ni}^0 + \text{P}) + (\text{Cu}^0 + \text{Cu}_2\text{O})$] або [$(\text{Cu}^0 + \text{Cu}_2\text{O}) + (\text{Ni}^0 + \text{P})$]-покриттями за хемо-механо-активаційною технологією.

2. Досліджені антифрикційні властивості полімерних композитів на основі ПТФЕ + неметалізовані та металізовані карбонізовані волокна в умовах тертя та зношування під час надграничних та граничних навантажень за 2-ма методами, виявляючи:

1) залежність інтенсивності об'ємного зношування (I_s) зразків композиту від нормального навантаження $N_i = 30 \text{ Н}$ під час ступінчатого навантаження з j-інтервалом $\Delta N_j = 30 \text{ Н}$ та шляхом тертя $\Delta S_j = 1 \text{ км}$ на кожний ступінь навантаження ($N_i = \text{var}$) до $N_i = 300\text{--}450 \text{ Н}$, за температури поверхні сталюого контртіла $T = 373 \pm 1 \text{ К}$ і швидкості ковзання $v_1 = 0,30 \text{ м/с}$ та $v_2 = 0,78 \text{ м/с}$;

2) залежність питомого об'ємного зносу (I_N) зразків композиту від шляху тертя під час сталого навантаження на один зразок $N_i=100 \text{ Н}=\text{const}$, за температури поверхні сталюого контртіла $T=373\pm 1\text{ К}$ і швидкості ковзання $v_1=0,30 \text{ м/с}$ та $v_2=0,78 \text{ м/с}$;

3) за результатами дослідження за методами (1) і (2) розраховували також питому інтенсивність об'ємного зношування.

3. У науковий обіг вперше введено означення показника ефекту післядії, який дає кількісну оцінку впливу процесів та механізму тертя та зношування на і-етапі на j-етап при певних співвідношеннях питомих інтенсивностей об'ємного зношування, визначених у процесі експерименту для двох нормальних навантажень на зразок під час $N_i=\text{var}$ та (або) для двох шляхів (часу) тертя та зношування під час $N_i=\text{const}$.

4. Час активації композиції впливає на зношування композитів у більшій степені за ступінчастим навантаженням, ніж як під час сталого навантаження, при цьому для композиту з мідним карбонізованим волокном вплив більший, ніж для композиту з вихідним неметалізованим карбонізованим волокном.

5. Встановлено, що під час антифрикційних випробувань зразків композитів як під час ступінчастого надграничного питомого навантаження $N_i=\text{var}$, так і під час сталого граничного та помірного питомого навантаження ($N_i=\text{const}$) з високою ймовірністю проявляється чинник післядії – вплив процесів зношування і-моменту на j-момент часу, при цьому ефект післядії значно впливає на зношування зразків композитів під час ступінчастого змінного навантаження, ніж під час сталого навантаження, і тим сильніше, чим більше навантаження, при цьому, композити, що містять міднені карбонізовані волокна, більш чутливі до чинника післядії у режимі ступінчастого навантаження, ніж волокна без покриття при зміні часу активації композиції від 4 до 30 хв., тобто вибірковий механізм переносу міді більше залежить від чинника післядії, ніж механізм переносу ПТФЕ на спряжені поверхні.

6. Порівняння цинкової та модифікованої формальдегідної технології міднення карбонізованого волокна показало, що у режимі надвисоких змінних навантажень зразки композитів, які містять міднені ($\text{Cu}^0+\text{Cu}_2\text{O}$) волокна, за модифікованою формальдегідною технологією переважає цинкову технологію при $N_i=200 \text{ Н}$, а при $N_i=450 \text{ Н}$ – ефект має зворотній характер, тобто для таких композитів чинник післядії залежить від навантаження, а введення у композит волокон, покритих Ni^0+P , підтверджує ці висновки.

7. У граничних та середніх умовах сталого навантаження ($N_i=100 \text{ Н}=\text{const}$) ефект від чинника післядії зростає у залежності від вмісту в композиті волокна та ($\text{Cu}^0+\text{Cu}_2\text{O}$)-покриття, при цьому максимальний позитивний ефект післядії $\xi_2=15,38$ настає для оптимального вмісту інгредієнтів, що доводить для цих композитів малий вплив і-попередніх процесів та механізмів тертя та зношування на j-наступні на шляху (часу) випробувань.

8. Під час порівняння антифрикційних властивостей у режимі надграничних навантажень ($N_i=\text{var}$) композитів № 1 на основі ПТФЕ з карбонізованими волокнами, покритих першим шаром складу (Ni^0+P) та другим шаром складу ($\text{Cu}^0+\text{Cu}_2\text{O}$) з композитами № 2 на основі ПТФЕ з карбонізованими волокнами, покритих першим шаром складу ($\text{Cu}^0+\text{Cu}_2\text{O}$) та другим шаром складу (Ni^0+P) знайдено, що порядок розташування металевих шарів на поверхні карбонізованих волокон суттєво впливає на зносостійкість композитів – зносостійкість суттєво зменшується під час переходу від першого до другого композиту у 2,16...11,14 рази, що підтверджує зміцнюючу роль нікола для мідного покриття під час тертя та зношування. При цьому вплив ефекту післядії на процеси та механізми тертя та зношування для цих двох типів композитів суттєво різний: для першого композиту показник ефекту післядії дорівнює 1,50-3,62, а для другого композиту – 1,09-1,46, що засвідчує роль нікола (2-го шару) як екрана мідного (1-го шару) покриття на поверхні КВ, який не дає змінювати процеси і механізм тертя та зношування, які впливають за механізмом післядії на наступні процеси та механізми.

Література

1. А.с. 407106 (СССР). МКИ F16C33/18 (1972).
2. А.с. 704067 (СССР). МКИ C08L77/00 (1978).
3. Лебедев В.М. Повышение износостойкости и антифрикционных свойств полиамидных покрытий // Пластические массы. – № 10. – 1980. – С. 29-30.
4. Антифрикционная полимерная композиция: А.с. 923162 (СССР). МКИ C08L77/00, C08J5/16/ В.М. Лебедев, А.А. Ашейчик, А.Я. Башкарев, В.В. Букреев. – №3210355/23-05. – Заяв. 01.12.1980.
5. Антифрикционная полимерная композиция: А.с. 1017002 (СССР). МКИ C08L77/00, C08J5/16/ В.М. Лебедев, А.А. Ашейчик, А.Я. Башкарев, В.В. Букреев. – №3345937/23-05. – Заяв. 06.10.1981.
6. Сіренко Г.О. Створення антифрикційних композиційних матеріалів на основі порошків термостійких полімерів та вуглецевих волокон: Дис. ... докт. техн. наук: спец. 05.16.06 – порошкова металургія та композиційні матеріали, Хмельницький технологічний ін-т. – Київ: Ін-т проблем

- матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАНУ, 1997. – 431 с.: іл., табл. – Бібліогр.: с. 432-451 (275 назв).
7. **Способ химического меднения** углеродных материалов: А.с. №1604862 (Украина) / МКИ С23С18/38; С23С18/54/ В.И. Кириченко, Г.А. Сиренко, Л.М. Кириченко. – Заяв. №4465219 від 16.05.88. – Оpub. 7.11.90. – Бюл. №41, С. 132.
 8. **Способ получения антифрикционной композиции** “флубон”: А.с. 1736171 (СССР), МКИ С08J5/16; С08L27/18/ Г.А. Сиренко, А.Ф. Будник. – №4741996. – Заявл. 03.10.89. – Зареестр. в Госреестре изобр. СССР 22.01.92.
 9. **Способ «бусико» изготовления антифрикционного материала**: А.с. 1723084 (СССР), МКИ С08J5/16; С08L27/18/ А.Ф. Будник, Г.А. Сиренко, С.И. Колесников. – №4779289. – Заявл. 9.01.90. – Оpubл. 30.03.92. – Бюл. №12, С. 123.
 10. **Антифрикционная самосмазывающийся материал**: А.с. 110292 (СССР), МКИ С08J5/16; С08L27/18/ Г.А. Сиренко. – №2211791. – Заявл. 18.11.76. – Зареестр. в Госреестре изобр. СССР 3.11.77.
 11. **Композиция для получения антифрикционного материала** флубон – ДМ: А.с. 181484 (СССР), МКИ F16C33/12/ Г.А. Сиренко, И.И. Новиков, В.П. Захаренко, В.Г. Морозов, А.К. Пугачев, С.А. Назаров. – №3014392. – Заявл. 20.03.81. – Зареестр. в Госреестре изобр. СССР 2.12.82.
 12. **Антифрикционная композиция**: А.с. 1078907 (СССР), МКИ С08L27/18; С 08J5/16/ Г.А. Сиренко, С.А. Назаров, В.Ф. Денисенков, В.П. Захаренко, И.И. Новиков, А.Ф. Будник. – №3494190. – Заявл. 25.06.82. – Зареестр. в Госреестре СССР 8.11.83. – Оpubл. 1984. Бюл. №9.
 13. **Антифрикционная композиция** флубон – ПУ: А.с. 194601 (СССР), МКИ F16C33/12/ Г.А. Сиренко, В.Г. Морозов, А.Ф. Будник, С.А. Назаров, В.Ф. Денисенков. – №3047698. – Заявл. 2.08.82. – Зареестр. в Госреестре изобр. СССР 1.11.83.
 14. **Композиция уплотнительного материала**: А.с. 1239134 (СССР), МКИ С08J5/16; С08J5/06/ Г.А. Сиренко, Б.О. Таланкин, В.П. Сви́дeрcкий, А.Ф. Будник. – №3571088. – Заявл. 30.03.83. – Оpubл. 23.06.86. – Бюл. №23. С. 78.
 15. **Антифрикционная композиция** флубон – М: А.с. 1165048 (СССР), МКИ С08L27/18; С08K3/04/ Г.А. Сиренко, В.П. Сви́дeрcкий, И.И. Новиков, В.П. Захаренко. – №3655636. – Заявл. 24.10.83. – Зареестр. в Госреестре изобр. СССР 1.03.85. – Оpubл. 1985. – Бюл. №24.
 16. **Антифрикционная композиция** флубон – 15: А.с. 1244933 (СССР), МКИ С08J5/16; С08L27/18/ Г.А. Сиренко, Н.И. Кретов, В.П. Сви́дeрcкий, Б.О. Таланкин, С.С. Кононюк. – №3697338. – Заявл. 30.11.83. – Зареестр. в Госреестре изобр. СССР 15.03.86. – Бюл. №26.
 17. **Антифрикционная композиция**: А.с. 223896 (СССР), МКИ С08L77/10/ Г.А. Сиренко, Г.М. Сорокин, О.М. Хрящевская. – №3106311. – Заявл. 27.01.84. – Зареестр. в Госреестре изобр. СССР 1.08.85.
 18. **Антифрикционный материал**: А.с. 1635523 (СССР), МКИ С08J5/16; С08L27/18/ Г.А. Сиренко, А.Ф. Будник, Г.М. Сорокин, Л.М. Кириченко, В.И. Яшук. – №4607772. – Заявл. 26.09.88. – Зареестр. в Госреестре изобр. СССР 15.11.90.
 19. **Композиция уплотнительного материала**: А.с. 1584365 (СССР), МКИ С08L77/10/ Г.А. Сиренко, А.Ф. Будник, В.П. Сви́дeрcкий, С.Н. Тараненко. – №4612073. – Заявл. 28.11.88. – Зареестр. в Госреестре изобр. СССР 8.04.90. – Оpubл. 1990. – Бюл. №29.
 20. **Композиция для антифрикционного материала**: П.р. №4539382/05/01619 від 26.05.92/ Г.А. Сиренко, А.А. Симонов, А.С. Чиркина, Ю.В. Шкарупа, Я.Ф. Южаков, В.И. Яшук. – №4539382. – Заявл. 8.01.90.
 21. **Композиция для пористого фильтра**: Пат. 1806147 (СССР), МКИ С08J9/26; B01D39/16/ Г.А. Сиренко, О.М. Хрящевская, В.Ф. Вельбой. – № 4922279. – Заявл. 29.03.91. – Оpubл. 30.03.93. – Бюл. №12. С.182.
 22. **Сальниковая набивка**: А.с. 1590778 (СССР), МКИ F16J15/20/ Г.А. Сиренко, А.Ф. Будник, С.И. Колесников. – №4620808. – Заявл. 31.10.88. – Оpubл. 7.09.90. – Бюл. №33, С. 166.
 23. **Сальниковая набивка** – лентосан: А.с. 1587300 (СССР), МКИ F16J15/00; F16J15/22/ Г.А. Сиренко, С.И. Вахнюк, А.С. Чиркина. – №4496829. – Заявл. 15.08.88. – Оpubл. 23.08.90. – Бюл. №31, С. 170.
 24. **Полимеризационный состав** для антифрикционного материала графелон – К: А.с. 1545584 (СССР), МКИ С08L77/02; С08K13/02/ Г.А. Сиренко, А.С. Чиркина, В.А. Иванов, Н.И. Кретов, И.П. Душнюк. – №4210501. – Заявл. 16.03.87. – Зареестр. в Госреестре изобр. СССР 22.10.89. – Оpubл. 1990. – Бюл. №7.
 25. **Антифрикционный материал**: А.с. 1467893 (СССР), МКИ B32B3/12; D04C5/00; F16C33/12/ Г.А. Сиренко, Г.М. Сорокин, А.Ф. Будник, А.М. Сиренко. – №4261265. – Заявл. 15.06.87. – Зареестр. в Госреестре изобр. СССР 15.11.88. – Оpubл. 1989. – Бюл. №11.

26. **Сальниковая набивка:** А.с. 1460492 (СССР), МКИ F16J15/00/ Г.А. Сиренко, И.В. Палагин, В.Е. Алеханович, В.А. Мараховский. – №4290146. – Заявл. 27.07.87. – Оpubл. 23.02.89. – Бюл. №7, С. 203.
27. **Антифрикционная композиция:** А.с. 1400040 (СССР), МКИ C08J5/16; C08L77/08/ Г.А. Сиренко, Г.М. Сорокин, С.Н. Тараненко. – №4050632. – Заявл. 7.04.86. – Зареестр. в Госреестре изобр. СССР 1.02.88. – Бюл. №20.
28. **Антифрикционная композиция графелон** – 47: А.с. 1322664 (СССР), МКИ C08L77/10/ Г.А. Сиренко, Г.М. Сорокин, В.Ф. Вельбой, С.Н. Тараненко, С.С. Кононюк. – №3972560. – Заявл. 25.10.85. – Зареестр. в Госреестре изобр. СССР 8.03.87. – Бюл. №25.
29. **Полимерная композиция:** А.с. 558518 (СССР), МКИ C08L77/06/ Г.А. Сиренко, В.Д. Герасимов, И.И. Новиков, В.П. Свидерский, Н.Д. Журавлёв, Л.Б. Соколов, В.Г. Морозов, Н.М. Черненко, В.П. Захаренко, А.Т. Каверов, Г.Н. Багров. – №2037112. – Заявл. 17.06.74. – Зареестр. в Госреестре изобр. СССР 21.01.77.
30. **Антифрикционная самосмазывающаяся композиция “Графелон – 4ДПТ”:** А.с. 526252 (СССР), МКИ C08L77/00; C08D5/16/ Г.А. Сиренко, И.И. Новиков, В.Д. Герасимов, В.П. Свидерский, Н.Д. Журавлёв, Д.С. Фондаминский. – №2106074. – Заявл. 18.02.75. – Зареестр. в Госреестре изобр. СССР 28.04.76.
31. **Сіренко Г.О., Квич М.Б., Кириченко В.І.** Відновлення міді в поверхневих шарах металізованого карбонового волокна // Фізика і хімія твердого тіла. – 2006. – Т.7, №3. – С. 544-550.
32. **Квич М.Б., Сіренко Г.О., Кириченко В.І.** Відновлення міді в поверхневих шарах металізованого карбонового волокна // Вісник Прикарп. нац. ун-ту ім. В.Стефаника. Серія Хімія, Вип. V. – 2008. – С. 84-91.
33. **Кириченко В.И., Сиренко Г.А., Кириченко Л.М.** Получение и работоспособность антифрикционных материалов с медненным наполнителем // Вопросы химии и химической технологии. – 1991. – № 94. – С. 113-118.
34. **Сіренко Г.О., Солтис Л.М., Кириченко В.І., Свідерський В.П., Складанюк М.Б.** Фізико-хімічні основи металізації вуглецевих волокон та явище вибіркового переносу міді в трибоконтакті полімерний композит – метал // Вісник Прикарп. нац. ун-ту ім. Василя Стефаника. Серія Хімія. – Івано-Франківськ: 2012. – Вип. XIV. – С. 50-76.
35. **Кендал Е.Г.** Композиционные материалы с металлической матрицей, армированной высокопрочными и высокомодульными углеродными волокнами // Композиционные материалы с металлической матрицей / Под ред. К. Крейдера. – Москва: Машиностроение, 1978. – Т. 4. – С. 338-418.
36. **Шалкаускас М., Вашкялис А.** Химическая металлизация пластмасс. – Ленинград: Химия. – 1985.
37. **Городынский А.В. и др.** Механизм влияния ацетат-иона на кинетику бестокового восстановления никеля / Укр. хим. ж. – 1984. – Т. 49. – №2. – С. 141-144.
38. **Ягубец А.Н. и др.** Кристаллизация легированных бором никелевых покрытий на графите // Электронная обработка материалов. – 1973. – №6. – С. 60-61.
39. **Ягубец А.Н., Бабанова Ж.И.** Исследование некоторых кинетических параметров раствора для химического никелирования графита // Тез. докл. совещ. «Новая технология гальванических покрытий». – Киров. – 1974. – С. 25-26.
40. **Демидова А.И., Иванова В.В.** Химическое никелирование углеродистых материалов // Труды ВНИИ и проектно-технол. ин-та электроугольных изделий. – Москва: Энергия. – 1975. – Вып. 3. – С. 199-203.
41. **Бузинова В.П., Бабанова Ж.И., Ягубец А.Н.** Влияние условий предварительной обработки графитовой поверхности на процесс химического никелирования // Изв. АН Молд. ССР. Сер. физ.-техн. и мат. наук. – 1976. – №2. – С. 64-67.
42. **Новикова М.В., Головчанская Р.Г. и др.** Исследование микрораспределения металла при химическом осаждении сплава Ni-P // Электрохимия. – 1983. – Т. 19. – №7. – С. 960-962.
43. **А.с. 260351 СССР.** Фридман Е.С., Вебер А.В. и др. Способ химического никелирования. – 1976.
44. **Саранов Е.И. и др.** Химическое никелирование при комнатной температуре // Защита металлов. – 1975. – Т. 11. – №3. – С. 367-369.
45. **Заявка 60-2671** Японии. Хомма Норитоси. Раствор химического никелирования. – 1985.
46. **А.с. 1180404 СССР.** Пинчук Я.М. и др. Кислый раствор для химического никелирования. – 1985.
47. **Заявка 59-226170** Японии. Хомма Норитоси. Раствор для химического никелирования. – 1984; Заявка 59-232261 Японии. Стабилизация раствора химического никелирования. – 1984.
48. **Nakamichi Ichiro и др.** Влияние УФ-облучения на электрохимическое и химическое осаждения никеля // Jap. J. Appl. Phys. – 1985. – Т. 2. – №9. – С. 679-681.
49. **Bielinaki I.** Некоторые вопросы химического никелирования // Pr. Pwarsz. Chem. – 1985. – №34. – С. 9-13.

50. **Anke W., Klein H.** Химическое никелирование и твердое хромирование // *Metalloberfläche*. – 1986. – 40. – №1. – С. 21-25.
51. **Mallory G.** Химическое осаждение никеля в ультразвуковом поле // *Plat. and Surface Finish*. – 1985. – Т. 72. – №11. – С. 64-68.
52. **Буткене Р.В., Моцкуте Д.В.** Сравнение поведения сахараина в электролитах для электроосаждения Ni и Ni-Fe-покрытий // *Иссл. в области осаждения металлов*. – Вильнюс. – 1985. – С. 46-50.
53. **Луныцкас А.М. и др.** Влияние ионов железа на процесс химического никелирования // *Иссл. в области осаждения металлов*. – Вильнюс. – 1985. – С. 140-144.
54. **Shawnan G., Stapleton P.** Химическое никелирование // *Galvanotechnik*. – 1986. – Т. 77. – №3. – С. 550-560 (обзор.).
55. **Заявка 60-152679** Японии. Накадзава Гэньити. Порошкообразный состав для химического никелирования. – 1985.
56. **Stallmann K.** Химическое никелирование. Влияние скорости потока гипофосфитного или борогидридного растворов на образование покрытий // *Galvanotechnik*. – 1986. – Т. 77. – №7. – С. 1591-1597.
57. **Weissenberger A.** Химическое никелирование // *Galvanotechnik*. – 1986. – Т. 77. – №5. – С. 1089-1091.
58. **Заявка 59-170254** Японии. Гото Хулио, Хосака Гэцуя. Раствор для химического никелирования. – 1984.
59. **Masui K. и др.** Получение сплавов Ni-B методом химического восстановления и изменения их структуры при нагреве // *Киндзоку хэмэн гидзюку. Metal Finish. Soc. Jap.* – 1985. – Т. 36. – №2. – С. 50-57.
60. **Matsuoko M., Hayashi T.** Влияние наложения ультразвука на химическое осаждение сплава Ni-P // *Киндзоку хэмэн гидзюку. Metal Finish. Soc. Jap.* – 1985. – Т. 32. – №2. – С. 70-76.
61. **Yajima S. и др.** Химическое осаждение никеля в глицинатном растворе // *Киндзоку хэмэн гидзюку. Metal Finish. Soc. Jap.* – 1986. – Т. 37. – №5. – С. 255-260.
62. **Heury J.** Химическое нанесение покрытий. Часть II. Никелирование // *Metal Finish*. – 1984. – Т. 82. – №9. – С. 93-94.
63. **Гусева И.В. и др.** Химические покрытия на основе Ni с двухкомпонентной дисперсной фазой // *Труды II Всесоюзного совещ. по жаростойким покрытиям / Тула, 31 мая – 2 июня 1983 г. – Ленинград, 1985. – С. 103-106.*
64. **Желис Х.П. и др.** Химическое осаждение никелевых сплавов (I. Осаждение Ni-P-Cu-покрытий) // *Тр. АН Лит. ССР, 1985. – Б. №6/151. – С. 3-9.*
65. **Cyrus Z., Novotuy M.** Новый электролит блестящего никелирования // *Karossa ochr. mater.* – 1984. – Т. 28. – №5. – С. 95-98.
66. **Narayan R., Mungde M.N.** Электроосаждение покрытий из сплава Ni-P // *Surface Technol.* – 1985. – Т. 24. – №3. – С. 233-239.
67. **Shiota Ichiro, Vatanabe Ocenm.** Электролитическое размерное осаждение никеля на углеродные волокна // *Traus Net Rec. Inst.* – 1976. – Vol. 18. – №1. – Р. 1-6.
68. **Купятис Г.-К.К.** Органические соединения в электролитах никелирования // *Ин-т химии и хим. техн. АН Лит. ССР. – Вильнюс. – 1985. – С. 60 (Рук. деп. в Лит. НИИНТИ 16.09.1985. – №1485. – Ли).*
69. **Нивинскене О.Ю. и др.** Изучение закономерностей образования продуктов превращения 2-бутиндиола-1,4 на необновляющемся Ni-катоде // *Исслед. в области осаждения металлов. – Вильнюс. – 1985. – С. 40-45.*
70. **Селоскис А.Ю., Джюве А.П.** Влияние 1,4-бутиндиола на тонкую структуру электролитического никеля // *Иссл. в области осаждения металлов. – Вильнюс. – 1985. – С. 51-55.*
71. **Srivastava H.K., Tisioo P.K.** Электроосаждение никеля из растворов хлорида никеля в чистом неводном ДМФА // *Bull Electrochem.* – 1986. – Т. 2. – №3. – С. 227-230.
72. **Di-Bari G.A.** Основы процесса электролитического никелирования // *Metal Finish*. – Часть I. – 1986. – Т.84. – №7. – С. 23-29; Часть II. – 1986. – Т.84. – №8. – С. 23-26.
73. **Голего Н.И., Горбачевская Л.А., Ковальчук Ю.М.** Осаждение Ni-Mo-P на порошкообразные материалы // *Порошковая металлургия. – 1975. – №11. – С. 5-9.*
74. **А.с. 1097718** СССР. Перене Н.С. и др. Электролит для осаждения композиционных покрытий на основе Ni. – 1984. – №22. – МКИ С 25Д 15/а.
75. **Lashonere D.C.** Осаждение сплавов никель-хром. 70th AES Annu. Techn. Conf. Proc. 1983. – Winter Bolk. Fla 1983. – А 2/I-A 2/30.
76. **Knodler A. и др.** Электроосаждение сплавов меди с никелем, цинком и оловом с применением постоянного и импульсного тока // *Metalloberfläche*. – 1984. – Т.38. – №11. – С. 495-504.
77. **Kashyap R. и др.** Электроосаждение сплавов никель-марганец-цинк из сульфатного электролита // *J. Appl. Electrochem.* – 1985. – Т. 15. – №1. – С. 23-27.

78. **Oufady M., Clussaing E., Vu Quang K.** Электроосаждение сплава Ni из пирофосфатного раствора // 7 Galvanotech. Symp. Budapest 16-19 Apr, 1985, Будапешт. – 1985. – С. 214-219.
79. **Hadjey I.S.** Композиционные электролитические покрытия никель-политетрафторэтилен // 7 Galvanotechn. Symp. Budapest 16-19 Apr, 1985, Будапешт. – 1985. – С. 338-352.
80. **Лунева Т.Н., Дворянчиков Ю.М.** Нанесение Ni-Cu сплавов на углеродные подложки // Цв. металлургия. – 1985. – №7. – С. 84-85.
81. **Vu Quang K. и др.** Совместное электролитическое осаждение Ni и Cu // Metal Finish. – 1985. – Т.83. – №10. – С. 25-28.
82. **Гурилев В.В., Моисеева О.В.** Осаждение сплава Cu-Ni из пирофосфатного электролита с введением дополнительного лиганда / Владим. политех. ин-т, 1986. – 7 с. (рук. деп. в ОНИИГЭХим, г. Черкассы, 11.04.86, №471-ХП).
83. **Заявка 60-125592** Японии. Колли Такаси. Электроосаждение сплава Ni-W. – 1985.
84. **Ворыпаев В.Н., Гаврикова А.Е., Виноградов И.А.** Электроосаждение сплава Ni-Mo в режиме асимметричного тока // Прикладная электрохимия / Теория, технол. и защит. св-ва гальванич. покрытий. – Казань. – 1985. – С. 23-26.
85. **Сычев А.Я. и др.** Электролит для осаждения сплава Ni-V. Синтез и физ.-хим. исследов. координац. и полимерных соед. // Вопросы химии и хим. технологии. – Кишинев. – 1986. – С. 59-60.
86. **Рачинскене С.С., Раманаускене Д.К.** Получение тонких немагнитных антифрикционных покрытий на основе никеля / Тр. АН Лит. ССР, Б. – 1985. – №1. – 146. – С. 16-22.
87. **Кузнецова Е.В., Садаков Г.А.** Электроосаждение сплавов Ni-Si, Co-Si, Cu-Si. Гальванопластика в промышленности. – Москва, 1985. – С. 50-53.
88. **Хоперия Т.Н.** Химическое никелирование неметаллических материалов. – Москва: Металлургия, 1982. – С. 144.
89. **Ракик П., Вусканович В.Н., Попов К.Н.** Потенциометрическое осаждение тонких слоев никеля на графитовую подложку // Гласник Хем. другит. – Белград. – 1976. – Т. 41. – №1-2. – С. 55-58.
90. **Сіренко Г.О., Шийчук О.В.** Математичний опис процесу дроблення вуглецевих волокон для наповнення полімерів // Композиційні полімерні матеріали. – 2003. – Т.25. – № 1. – С. 49-53.
91. **Горяинова А.В., Божков Г.К., Тихонова М.С.** Фторопласты в машиностроении. – Москва: Машиностроение, 1971. – 233 с.
92. **Чегодаев Д.Д., Наумова З.К., Дунаевская Ц.С.** Фторопласты / Под ред. Л.В. Черешкевича. – 2-е изд., доп. – Ленинград: Госхимиздат, 1960. – 192 с.
93. **Мур Д.** Основы и применение трибоники / Пер. с англ. – Москва: Машиностроение, 1968.

Сіренко Геннадій Олександрович – доктор технічних наук, професор, завідувач катедри неорганічної та фізичної хемії.

Солтис Любов Михайлівна – провідний інженер катедри неорганічної та фізичної хемії.

Кириченко Віктор Іванович – кандидат хімічних наук, доктор педагогічних наук, професор катедри хемії.

Рецензент

Свідерський В.П. – кандидат технічних наук, доцент катедри зносостійкості та надійності машин Хмельницького національного університету.

Г.О. Сіренко¹, Л.М. Солтис¹, В.П. Свідерський², Б.О. Таланкін²

Закономірності зміни мікрошорсткості спряжених поверхонь полімерний композит – метал під час механо-фізико-хімічних процесів тертя та зношування

¹*Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,
вул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, 76025, Україна*

²*Хмельницький національний університет,
вул. Інститутська, 11, м. Хмельницький, 29016, Україна*

Приведені результати залежності інтенсивності зношування карбопластиків на основі політетрафторетилену та карбонізованих за 1123 К вуглецевих волокон і ароматичного поліаміду та графітованих за 2673 К вуглецевих волокон, отриманих із гідратцелюлозних тканин. Показано, що розподіл висот вершин та середня кривина у вершинах мікронерівностей поверхонь зразків полімерних композитів та металевих контртіл залежать від вихідних моментів спектральної щільності та утворення на спряжених металевих поверхнях проміжних плівок. Ці розподіли змінюються у процесі тертя та зношування у залежності від шляху тертя від 0 до 1200 км, при цьому зміна розподілів носить коливальний характер, наближаючись та віддаляючись від нормального розподілу Гауса. Існують певні значення вихідних параметрів шорсткості поверхонь, які забезпечують формування проміжних плівок з розподілами висот вершин та середньої кривини у вершинах, наближених до нормального закону Гауса і виключенням випадкового коливального процесу.

Ключові слова: вуглецеві волокна, тертя, зношування, шорсткість поверхні, композиційний полімерний матеріал, спектральна щільність, металеве контртіло.

H.O. Sirenko¹, L.M. Soltys¹, V.P. Svidersky², B.O. Talankin²

Regularities of Change the Microroughness of Conjugated Surfaces the Polymer Composite – Metal in Mechano-physical-chemical Processes of Friction and Wear

¹*Vasyl Stefanyk' Precarpathian National University,
57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76025, Ukraine*

²*Khmelnitsky National University,
11, Instytut'ska Str., Khmelnytsky, 29016, Ukraine*

The results of the intensity of wear carbon plastics based on polytetrafluoroethylene and carbonized carbon fibers at a temperature of 1123 K and aromatic polyamide and graphite carbon fibers at a temperature of 2673 K, obtained from hydrated cellulose tissues, has been resulted. It has been shown that the allocation of heights of peaks and average curvature in the peaks microirregularities surfaces of samples of polymer composites and metal counterfaces depend on the initial moments of the spectral density and the formation on the conjugated metal surfaces of the intermediate films. These allocations change in friction and wear of the friction way from 0 to 1200 km, with the change of allocations is oscillatory in nature, approaching and keeping away from the normal allocation Gauss. There are some initial parameters of roughness of surfaces, which provide formation of intermediate films with allocations of heights of peaks and average curvature in the peaks adjacent to the normal allocation Gauss and exception of random oscillatory process.

Key words: carbon fibers, friction, wear, roughness of surface, composite polymer material, spectral density, metal counterface.

Стаття постуила до редакції 11.11.2011; прийнята до друку 25.01.2012.

Вступ

Відомо [8, 9, 12, 17-21, 24-26, 29, 71-76], що процеси тертя, зношування та мащення твердих тіл визначаються параметрами механо-фізико-хімічних процесів, що супроводжуються тертям та зношуванням, питомим та нормальним навантаженням, швидкістю ковзання, температурою спряжених поверхонь, видом фрикційного контакту, шляхом тертя, наявністю, природою та кількістю мастильного середовища, вакуумом та природою зовнішнього середовища, утворенням проміжних плівок на поверхнях тертя (так званого третього тіла) тощо, а також, у значній мірі, характеристиками шорсткості спряжених поверхонь полімерного зразка та контртіла як вихідних, так і утворених під час тертя та зношування [10-15, 22, 23, 27, 30-68].

Найбільш продуктивним виявився математичний опис мікро- та наношорсткості поверхні виконаний за допомогою теорії випадкового поля [77, 78].

Для опису шорстких поверхонь використовують три моменти спектральної щільності (СЩ): нульового порядку m_0 , пов'язаного з висотним параметром; другого порядку m_2 , пов'язаного з градієнтом поверхні; четвертого порядку m_4 , пов'язаного з кривиною висот вершин для ізотропної поверхні та дев'ять спектральних моментів СЩ: нульового порядку m_{00} , другого порядку m_{20} , m_{02} , m_{11} і четвертого порядку m_{13} , m_{31} , m_{22} , m_{40} , m_{04} , а при $(i+j) \leq 4$ – сім їх інваріантних комбінацій для анізотропної поверхні [23, 27, 36-41, 50-53].

Завдання дослідження полягало у тому, щоби виявити закономірності змін розподілу висот вершин та середньої кривини у вершинах мікронерівностей спряжених шорстких поверхонь карбопластиків, наповнених вихідними та омідненими вуглецевими волокнами, та металічного контртіла під час тертя та зношування без мащення у вологому повітрі та в агресивних рідинах.

I. Експериментальна частина

1. Матеріали зразків.

1.1. Отримання волокнистого матеріалу. Досліджували зносостійкість композитного матеріалу – карбопластиків «флубон-15 (20)» та «графелон-20» [1-7, 16, 28] на основі політетрафторетилену (ПТФЕ), наповненого 20% карбонізованого низькомодульного (LM) вуглецевого волокна (з тканини УТМ-8), отриманого з гідратцелюлозного волокна під час термообробки у печі «Таммана» за температури 1123 К у середовищі CH_4 в присутності антипіренів $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O} + (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ (флубон) та ароматичного поліаміду фенілон С-2 (АПА), на основі м-фенілендіаміна і дихлорангідридів терефталевої (40%) та ізопфталевої (60%) кислот, наповненого графітованим за 2673 К у середовищі N_2 волокном з тканини

ТГН-2м (графелон) [69, 70].

1.2. Дисперсії вуглецевого волокна та композицію матеріалу отримували за ХМА-технологією [69, 70]: для попереднього подрібнення вуглецевої тканини УТМ-8 застосовували модифіковану молоткову дробарку КДУ 2,0 «Українка» з рухомими молотками, сепаруючим пристроєм у вигляді змінної ґратки з діаметром отворів 1,5–5,0 та 0,8–1,5 мм і вентилятором, який гнав повітря через ґратки. Діаметр робочих органів з молотками становив 0,48 м, число обертів 2700 за хвилину, що визначало частоту обертання 45 с^{-1} та максимальну лінійну швидкість 67 м/с. Дробарка КДУ 2,0 забезпечувала тонину помелу волокон 3–15 мм. Для більш тонкого подрібнення волокон та активаційного змішування інгредієнтів композиції використали дробарку-млинок МРП-1 з подовими ножами за 7000 обертання ножів за хвилину, діаметрі ножів 0,205 м, частоті обертання 117 с^{-1} , максимальній лінійній швидкості 75 м/с. Після здрібнення волокна мали широкий розподіл за довжинами від 0 до 3500 мкм з основною фракцією 50–200 мкм за об'ємним (масовим) гамма або Вейбулла розподілом за довжинами.

1.3. У композит на основі полімерних порошків ПТФЕ або АПА вводили короткі вуглецеві волокна, що отримані за ХМА-технологією [69, 70], які мали об'ємний (масовий) розподіл за довжинами за ймовірним гамма-законом розподілу в композиції.

1.4. Для вирішення завдання лінійної аналізи вихідних дроблених волокон, отриманих за ХМА-технологією, та після змішування їх з порошком полімеру шляхом дроблення композиції, використовували автоматичний аналізатор зображень мікрооб'єктів «Морфоквант» із обчислювальною машиною ЕС-5060. Аналізатор був налагоджений на максимальну кількість кроків 512, мінімальний крок 0,2 мкм, діпазон кроків під час сканування 512×512 та на кількість різних ступенів тонів 128. При цьому відносна похибка вимірювання лінійних розмірів волокон становила 0,2 %. Програма забезпечувала аналізу 250 частинок за одну пробу (кількість проб 20-25). Статистичну відповідність емпіричного розподілу теоретичному гамма або Вейбулла розподілу перевіряли за критеріями хі-квадрат та омега-квадрат з рівнем значущості $\alpha = 0,05$.

1.5. У результаті технологічних операцій в композиції отримали волокна, що мали об'ємний (масовий) розподіл за гамма-законом або Вейбулла за довжинами з параметрами $\lambda = 0,005 - 0,045 \text{ мкм}^{-1}$, $\theta = 1,0 - 2,55$, отриманих із вихідних вуглецевих волокон, розподілених за довжинами за тими же законами з параметрами розподілу $\lambda = 0,002 - 0,04 \text{ мкм}^{-1}$, $\theta = 0,5 - 2,5$, щільність ймовірностей розподілу в обох випадках $P_2(l) = (0,2 - 6,0) \cdot 10^{-3} \text{ мкм}^{-1}$ при наборі довжин $l = 0 - 3500 \text{ мкм}$ з основною фракцією $l = 20 - 200 \text{ мкм}$ отримані полімерні композити на основі ПТФЕ, що вибрані

із класу флубонів [1, 4, 5, 7, 16] та АПА – із класу графелонів [2, 3, 6, 28]. Унаслідок технологічних операцій та вибраної схеми контакту вуглецеві волокна були розташовані хаотично у шарі (R), який був перпендикулярний до напрямку нормального навантаження (N), як і самі волокна (N), та паралельний площині контртіла (L), як і самі волокна (L), і паралельний вектору швидкості (L), як і самі волокна (L), тобто за схемою контакту NNLLLLR.

2. Фрикційні випробування без мащення. Зносостійкість композитного матеріалу під час тертя та зношування без мащення або при мащенні рідинами: дистильованою водою, 40%-вою та 98%-вою оцтовою кислотою, досліджували на трибомері ХТІ-72 за 3-ма схемами контакту під час тертя та зношування:

• **[I-1]**, де I – вид контакту, 1 – форма зразка: торець пальчика діаметром $10 \pm 0,05$ мм і висотою $15 \pm 0,1$ мм ковзав по площині металевого контртіла; тертя без мащення; контртіло було виконано порожнистим діаметром $60 \pm 0,15$ мм, висотою $35 \pm 0,2$ мм, товщиною робочої частини поверхні тертя $5 \pm 0,2$ мм або у вигляді диску діаметром $60 \pm 0,1$ мм і висотою $(10-15) \pm 0,1$ мм, яке розміщали у відповідне гніздо порожнинного тіла. Через порожнину контртіла проходила холодна вода, або розміщувався термонагрівач, завдяки яким підтримувався заданий тепловий режим поверхні тертя вуглецевої сталі 45, термообробленої до НВ $4,5 \pm 0,2$ ГПа, з вихідним середнім арифметичним відхиленням профілю поверхні (табл. 2): $Ra_0 = 0,085$ мкм (дослід №70); $Ra_0 = 0,22$ мкм (дослід №72); $Ra_0 = 0,49$ мкм (дослід №73); $Ra_0 = 0,85$ мкм (дослід №74); $Ra_0 = 1,42$ мкм (дослід №75); питоме навантаження на 3 зразки складало $p = 3$ МПа (нормальне навантаження на 1 зразок $N_i = 235,62$ Н); швидкість ковзання $v = 1,1$ м/с; температура поверхні сталі $T = 373 \pm 1$ К, яка була визначена термопарою ХК на відстані $1 \pm 0,05$ мм від поверхні тертя контртіла, а величини (в mV) записувались на стрічку потенціометра КСП-4, шлях тертя складав $S \leq 1000-3200$ км (сумарний час тертя $\tau = 253-808$ год.) із заміром величини зносу через 50-200 км ($\tau_i = 12,6-50,4$ год.) (при випробуванні композиту флубон-15(20) на основі ПТФЕ + 20% карбонізованого за $T = 1123$ К вуглецевого волокна УТМ-8) (рис. 1) та $p = 3$ МПа, $v = 1,3$ м/с; температура $T = 423 \pm 1$ К (при випробуванні композиту графелон-(20) на основі АПА + 20% графітованого за $T = 2673$ К вуглецевого волокна ТГН-2м) (рис. 1).

• **[I-1]** (рис. 4а) тертя по сталі 45 (НВ 4,5 ГПа) без мащення за умов: $p = 3$ МПа; $v = 1,1$ м/с; $T = 373 \pm 1$ К; $S_1(I_1) = 0 \dots 50$ км; $S_2(I_2) = 300-400$ км.

• **[II-2]** (рис. 2): сферична кінцівка (радіус сфери $r_c = 6,35$ мм) пальчика (діаметром $10 \pm 0,05$ мм, висотою $15 \pm 0,1$ мм) – плоске контртіло із полімерного композиту графелон-20 (НВ 0,32 ГПа) або металу:

електролітичної міді М-1 (НВ 0,66 ГПа);
спіжа (бронзи) Бр.ОФ 6,5-0,15 (НВ 0,86 ГПа);
сталі 10Х18Н9Т (НВ 1,37 ГПа);
сталі 10Х17Н13М3Т (НВ 1,45 ГПа);
сталі У8 (НВ 1,80 ГПа);
сталі 38ХМЮА (НВ 1,89 ГПа);
сталі 45 (НВ 4,60 ГПа).

Тертя в дистильованій воді за умов: $N_i = 100$ Н; $N = 300$ Н; $v = 0,3$ м/с; $T = 313 \pm 1$ К; шлях тертя першого етапу випробувань $S_1(I_1) = 0 \dots 2$ км (надграничне навантаження); другого етапу – $S_2(I_2) = 2 \dots 18$ км (граничне навантаження).

• **[II-2]** (рис. 4б) тертя по сталі 45 (НВ 4,6 ГПа) та по спіжув (бронзі) Бр. ОФ 6,5-0,15 (НВ 0,86 ГПа) в дистильованій воді за умов: надграничне навантаження $N_i = 100$ Н; $N = 300$ Н; $v = 0,3$ м/с; $T = 313 \pm 1$ К; $S_1 = 0 \dots 2$ км.

• **[IV-6]** (рис. 3): торець втулки з флубона-15(20) (внутрішній діаметр $d_b = 28,5 \pm 0,1$ мм, зовнішній діаметр $d_s = 41 \pm 0,1$ мм, висота $h = 22 \pm 0,1$ мм) – площа:

- 1) по сталі 10Х17Н13М3Т; $p = 3$ МПа; $v = 0,8$ м/с; $T = 323 \pm 1$ К; $S = 12$ км; 98%-ва оцтова кислота;
- 2) по спіжув (бронзі) Бр. ОФ 6,5-0,15; $p = 3$ МПа; $v = 0,5$ м/с; $T = 318 \pm 1$ К; $S = 12$ км; 40%-ва оцтова кислота;
- 3) по графелону-20; $p = 2$ МПа; $v = 0,3$ м/с; $T = 318 \pm 1$ К; $S = 12$ км; дистильована вода.

Знос полімерних зразків визначали за зміною їх висоти Δh до та після кожного етапу зношування (шляху тертя), вимірюючи висоту зразка разом із гніздовою головкою, після 1 год. релаксації за кімнатної температури, на вертикальному оптиметрі з точністю $\pm 0,5$ мкм. За лінійним зносом Δh [мм] розраховували:

• лінійну інтенсивність зношування:

$$I_h = \frac{\Delta h}{S} \left[\frac{\text{мм}}{\text{мм}} \right]; \quad (1)$$

• об'ємний знос ΔV [мм³], за яким розраховували об'ємну інтенсивність зношування:

$$I_i = \frac{\Delta V_i}{S} \left[\frac{\text{мм}^3}{\text{мм}} \right], \quad (2)$$

де S – шлях тертя [м], а потім об'ємну питому інтенсивність об'ємного зношування:

$$I = \frac{\Delta V_i}{N_i \cdot S} = \frac{\Delta V}{N \cdot S} \left[\frac{\text{мм}^3}{\text{Н} \cdot \text{мм}} \right], \quad (3)$$

де ΔV_i , ΔV – об'ємний знос [мм³] одного або трьох зразків відповідно;

N_i , N – нормальне навантаження [Н] на один (N_i) або три (N) зразки відповідно.

Або вимірювали на оптичному мікроскопі з поділками 0,002 мм діаметр плями зносу, за яким розраховували об'єм зносу.

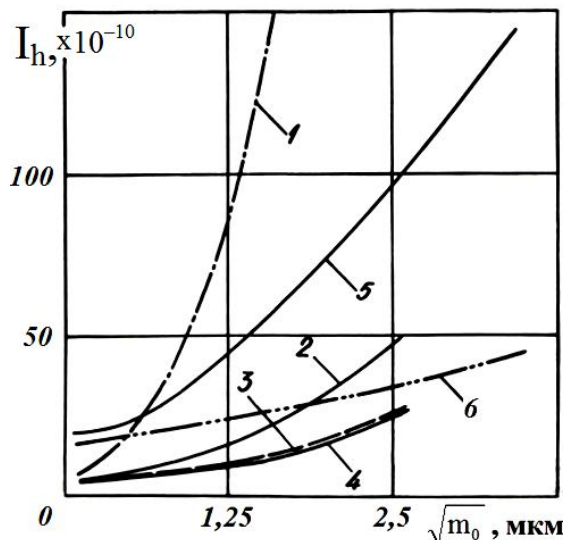


Рис. 1. Вплив вихідної шорсткості спряженої поверхні сталі 45 (НВ 4,5 ГПа) – моменту СЩ нульового порядку (m_0), пов'язаного з висотним параметром ізотропної поверхні – на середню лінійну інтенсивність зношування без мащення (вологе повітря) композиту на основі ПТФЕ + 20% карбонізованого волокна УТМ-8 [флубон-15(20)] (1-4) та композиту на основі ароматичного поліаміду фенілон С-2 + 20% графітованого волокна ТГН-2м (графелон-20) (5, 6) для шляху тертя (км): 1, 5 – 0...50; 2 – 50...100; 3, 6 – 100...200; 4 – 200...1100; [I-1]; $p=3$ МПа; $v=1,1$ м/с; $T=373$ К (1-4); $v=1,3$ м/с; $T=423$ К (5, 6); схема контакту [I-1].

3. Методика експериментального дослідження шорсткої поверхні тертя.

Математичний опис анізотропної та ізотропної шорсткої поверхні на основі теорії випадкового поля приведений у [23, 27, 36-41, 52-60].

Знаходили статистичні характеристики поверхні тертя за відповідними параметрами профілограм за методом [27, 51, 63]. Для цього знімали п'ять профілограм поверхні, виміряних у непаралельних довільних напрямках. Для розрахунків на ЕОМ підготовлених даних використовували методику [27, 63].

3.1. Вибіркова аналіза випадкових ізотропних поверхонь.

За Лонге-Гітінсом [77]:

1) розраховували щільність нулів $D_{zero, \theta}$ – число перетинів профілограми зі середньою арифметичною лінією, що припадає на одиницю довжини профілограми, та екстремумів (максимумів + мінімумів профілограми шорсткої випадкової поверхні), за формулами [77]:

$$D_{zero, \theta} = \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{m_2}{m_0}}; \quad (4)$$

$$D_{extr, \theta} = \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{m_4}{m_2}}, \quad (5)$$

де індекс « θ » вказує, що статистична характеристика відноситься до профілограми, а не

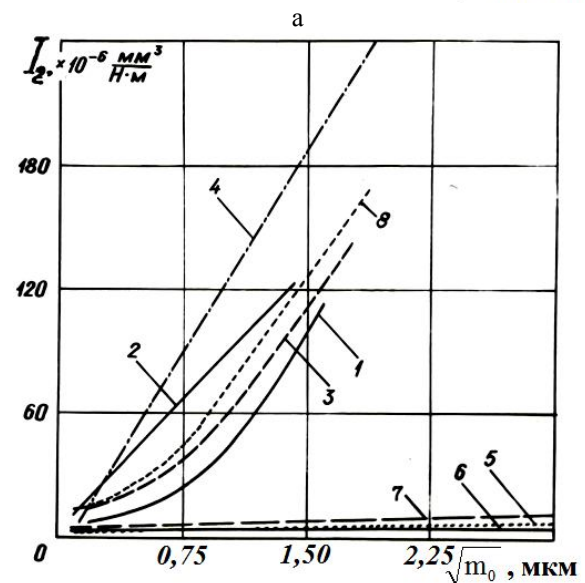
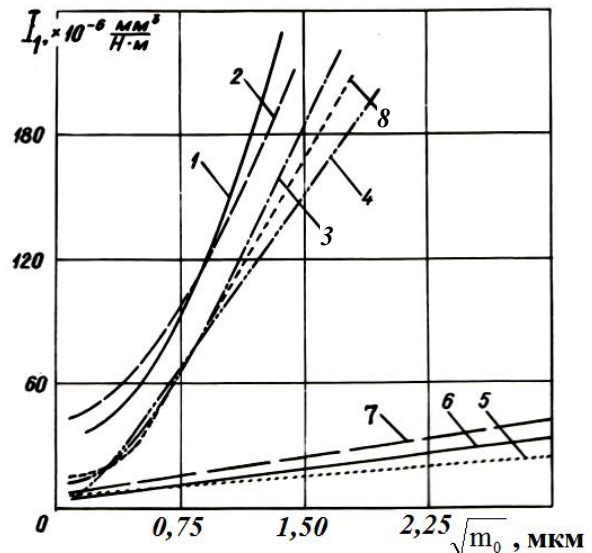


Рис. 2. Залежність питомої інтенсивності об'ємного зношування композиту на основі ПТФЕ + 20% карбонізованого волокна УТМ-8 [флубон-15(20)] від моменту СЩ нульового порядку, пов'язаного з висотним параметром ізотропної поверхні під час тертя в дистильованій воді по спряжених поверхнях: 1 – сталь 10X18H9T; 2 – сталь 38ХМЮА; 3 – сталь У8 (НВ 1,8 ГПа); 4 – сталь 45 (НВ 4,60 ГПа); 5 – спиж (брондза) Бр. ОФ 6,5-0,15; 6 – електролітична мідь М-1; 7 – карбопластик графелон-20; 8 – сталь 10X17Н13М3Т; схема контакту [II-2]; $N=100$ Н; $N_f=100$ Н; $v=0,3$ м/с; $T=313$ К; $S_1(J_1)=0...2$ км у режимі надграничних (а) та $S_2(J_2)=2...18$ км граничних (б) навантажень.

означає анізотропію (за профілограмою розраховують за МНК середнє квадратичне відхилення точок профілограми від середньої лінії $\sigma = \sqrt{m_0} = Rq = Ra\sqrt{\pi/2}$, коли профілограму записують на приладі профілометра-профілографа моделі ВЭИ «Калибр» та безпосередньо зчитують значення Ra на моделі «252»).

2) після цього визначали $\mathbf{m}_2$ за (4) та $\mathbf{m}_4$ за (5), підраховавши кількість «нулів» та «екстремумів» на одиницю базової довжини профілограми [27, 77]:

$$m_2 = \pi^2 \sigma^2 (D_{zero,\theta})^2 = \pi^2 m_0 (D_{zero,\theta})^2; \quad (6)$$

$$m_4 = \pi^4 \sigma^2 (D_{zero,\theta})^2 (D_{extr,\theta})^2 = \pi^4 m_0 (D_{zero,\theta})^2 (D_{extr,\theta})^2. \quad (7)$$

3.2. Параметр широкосмугаєстости спектру α визначається за [27]:

$$\alpha = \frac{m_0 m_4}{m_2^2} = \left(\frac{D_{extr,\theta}}{D_{zero,\theta}} \right)^2, \quad 1,5 \leq \alpha < +\infty. \quad (8)$$

Оцінку середнього квадратичного значення ширини спектру зробимо за виразом:

$$\Lambda = 1 - \frac{1}{\alpha} = \frac{m_0 m_4 - m_2^2}{m_0 m_4}. \quad (9)$$

3.3. 3-за симетрії щільність піків (максимумів) профілограми дорівнює половині відповідної щільності екстремумів [27]:

$$D_{peak,\theta} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{m_4}{m_2}}. \quad (10)$$

За (6), (7) отримаємо:

$$D_{peak,\theta} = \frac{1}{2} D_{extr,\theta}. \quad (11)$$

3.4. Для щільності вершин шорсткої випадкової поверхні маємо вираз [27]:

$$D_{sum} = \frac{1}{6\pi\sqrt{3}} \left(\frac{m_4}{m_2} \right), \quad (12)$$

тоді, порівнюючи (10) з (12), отримаємо співвідношення між щільностями вершин поверхні $\mathbf{D}_{sum}$ та її профілограми $\mathbf{D}_{peak}$:

$$D_{sum} = \frac{2\pi \cdot D_{peak}^2}{3\sqrt{3}} \approx 1,2092 D_{peak}^2 = \frac{\pi \cdot D_{extr}^2}{6\sqrt{3}} \approx 0,3023 \cdot D_{extr}^2. \quad (13)$$

Сучасні прилади дозволяють отримувати вихідний сигнал $\mathbf{m}_0$, $\mathbf{m}_2$, $\mathbf{m}_4$.

4. Вибіркова аналіза анізотропних випадкових поверхонь.

4.1. Для аналізу анізотропної поверхні необхідно визначити дев'ять моментів СЩ [27]:

нульового порядку – $\mathbf{m}_{00}$;

другого порядку – $\mathbf{m}_{20}$, $\mathbf{m}_{02}$, $\mathbf{m}_{11}$;

четвертого порядку – $\mathbf{m}_{13}$, $\mathbf{m}_{22}$, $\mathbf{m}_{31}$, $\mathbf{m}_{04}$, $\mathbf{m}_{40}$.

4.2. Моменти спектральної щільності профілограми шорсткої поверхні за [27] визначаються так:

$$m_{n\theta_i} = \int_{-\infty}^{\infty} \Phi_{\theta_i}(k') (k')^n dk'. \quad (14)$$

Моменти СЩ анізотропної поверхні $\mathbf{m}_{pq}$ та СЩ її профілограми пов'язані між собою такими залежностями [77]:

$$m_{n\theta_i} = m_{n0} \cos^n \theta_i + C_1^n m_{n-1,1} \cos^{n-1} \theta_i \sin \theta_i + C_2^n m_{n-2,2} \cos^{n-2} \theta_i \sin^2 \theta_i + \dots + m_{0n} \sin^n \theta_i, \quad (15)$$

$$\text{де } C_m^n = \frac{n!}{m!(n-m)!}.$$

4.3. З цією метою на поверхні тертя довільно вибирали нульовий напрямок, який не співпадав з напрямком слідів технологічної обробки, напрямком ковзання та інших напрямків технологічних чи природних впливів, і знімали профілограми в непаралельних перерізах $\theta_i = \theta_j$, $i \neq j$. Тоді можна записати для 3-х моментів СЩ профілограми $\mathbf{n}$ співвідношень (15):

• для моменту нульового порядку – $\mathbf{n}$ співвідношень виду: $m_{0\theta_i} = m_{00}$, де $i = 1, \dots, n$; (16)

• для моментів другого порядку – $\mathbf{n}$ співвідношень виду:

$$m_{2\theta_i} = m_{20} \cos^2 \theta_i + 2m_{11} \cos \theta_i \sin \theta_i + m_{02} \sin^2 \theta_i, \quad (17)$$

де $i = 1, \dots, n$, причому будь-які три із $\mathbf{n}$ рівнянь (17) лінійно незалежні;

• для моментів четвертого порядку – $\mathbf{n}$ співвідношень виду:

$$m_{4\theta_i} = m_{40} \cos^4 \theta_i + 4m_{31} \cos^3 \theta_i \times \sin \theta_i + 6m_{22} \cos^2 \theta_i \sin^2 \theta_i + 4m_{13} \times \cos \theta_i \sin^3 \theta_i + m_{04} \sin^4 \theta_i, \quad (18)$$

де $i = 1, \dots, n$, причому будь-які п'ять із $\mathbf{n}$ рівнянь (18) лінійно незалежні.

4.4. Таким чином, для визначення характеристик анізотропної поверхні необхідно зняти п'ять профілограм, вимірюючи в непаралельних напрямках, наприклад, $\theta_i = 0^\circ$; 30° ; 45° ; 60° ; 90° . Для кожного напрямку визначаємо три моменти $m_{0\theta_i}$, $m_{2\theta_i}$, $m_{4\theta_i}$, застосовуючи метод найменших квадратів (МНК) для обробки інформації, отримуємо формули:

$$m_{00} = \frac{1}{5} (m_{0,0^\circ} + m_{0,30^\circ} + m_{0,45^\circ} + m_{0,60^\circ} + m_{0,90^\circ}); \quad (19)$$

$$m_{20} = \frac{1}{10} \left[6m_{2,0^\circ} + \left(7 + \frac{5}{\sqrt{3}} \right) m_{2,30^\circ} - (1 + 2\sqrt{3}) \times m_{2,45^\circ} - (3 + \sqrt{3}) m_{2,60^\circ} + \left(1 + \frac{4}{\sqrt{3}} \right) m_{2,90^\circ} \right]; \quad (20)$$

$$m_{11} = \frac{1}{10} \left[-\left(\frac{3}{2} + 2\sqrt{3}\right)m_{2,0^0} - (2 - \sqrt{3})m_{2,30^0} + (7 + 2\sqrt{3})m_{2,45^0} - (2 - \sqrt{3})m_{2,60^0} - \left(\frac{3}{2} + 2\sqrt{3}\right)m_{2,90^0} \right]; \quad (21)$$

$$m_{02} = \frac{1}{10} \left[\left(1 + \frac{4}{\sqrt{3}}\right)m_{2,0^0} - (3 + \sqrt{3})m_{2,30^0} - (1 + 2\sqrt{3})m_{2,45^0} + \left(7 + \frac{5}{\sqrt{3}}\right)m_{2,60^0} + 6m_{2,90^0} \right]; \quad (22)$$

$$m_{40} = m_{4,0^0}; \quad (23)$$

$$m_{31} = -\left(\frac{1}{4} + \frac{1}{\sqrt{3}}\right)m_{4,0^0} + (1 + \sqrt{3})m_{4,30^0} - \left(\frac{3}{2} + \sqrt{3}\right)m_{4,45^0} + \left(1 + \frac{1}{\sqrt{3}}\right)m_{4,60^0} - \frac{1}{4}m_{4,90^0}; \quad (24)$$

$$m_{22} = \frac{4\sqrt{3} + 3}{18}m_{4,0^0} - \frac{8\sqrt{3} + 12}{9}m_{4,30^0} + \frac{8 + 4\sqrt{3}}{3}m_{4,45^0} - \frac{8\sqrt{3} + 12}{9}m_{4,60^0} + \frac{4\sqrt{3} + 3}{18}m_{4,90^0}; \quad (25)$$

$$m_{13} = -\frac{1}{4}m_{4,0^0} + (1 + \sqrt{3})m_{4,30^0} - \left(\frac{3}{2} + \sqrt{3}\right)m_{4,45^0} + (1 + \sqrt{3})m_{4,60^0} - \left(\frac{1}{4} + \frac{1}{\sqrt{3}}\right)m_{4,90^0}; \quad (26)$$

$$m_{04} = m_{4,90^0}. \quad (27)$$

4.5. Використовуючи метод [27, 77] визначали моменти СЩ профілограм:

$$m_{00} = \sigma^2 = \frac{1}{n} \frac{\pi}{2} \sum_{i=1}^n R_{a\theta_i}^2; \quad (28)$$

$$m_{2\theta_i} = m_{00} (\pi D_{0,\theta_i})^2; \quad (29)$$

$$m_{4\theta_i} = m_{00} (\pi^2 D_{0,\theta_i} D_{extr,\theta_i})^2, \quad (30)$$

що дозволяє розрахувати моменти СЩ поверхні.

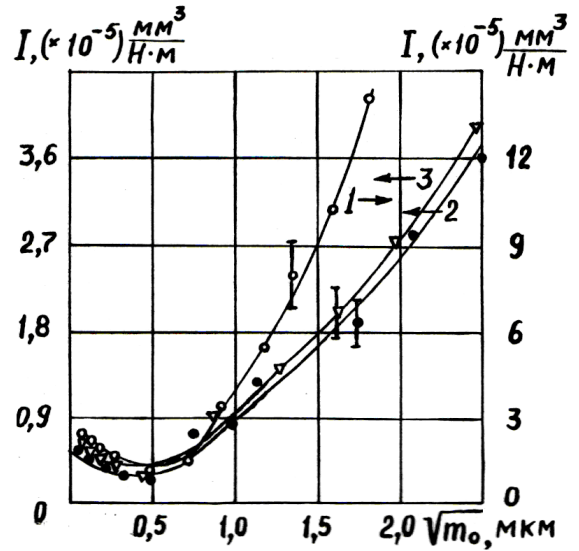


Рис. 3. Залежність питомої інтенсивності об'ємного зношування композиту на основі ПТФЕ + 20% карбонізованого волокна УТМ-8 [флубон-15(20)] від моменту спектральної щільності нульового порядку при терті по сталі 10Х17Н13М3Т (р=3 МПа; v=0,8 м/с; T=322 К) у 98%-вій оцтовій кислоті (1); по карбопластику графелон-20 (р=2 МПа; v=0,3 м/с; T=318 К) у дистильованій воді (2); по спичу (бронзді) Бр. ОФ 6,5-0,15 (р=3 МПа; v=0,5 м/с; T=318 К) у 40%-вій оцтовій кислоті (3); схема випробувань: [IV-6]; S = 12 км.

Полімерні зразки діаметром 10 мм і висотою 15 мм або із стороною квадрата 10 мм і висотою 15 мм після токарної обробки або фрезерування, послідовно припрацьовували на шліфувальній шкурці та металевому контртілі. Металеве контртіло шліфували, а потім обробляли на шліфувальній шкурці в одному напрямку (для того, щоб отримати анізотропну поверхню) і у випадкових напрямках (для того, щоб отримати поверхню, яка була б близькою до ізотропної поверхні). Після припрацювання полімерних зразків металеве контртіло знову припрацьовували на шліфувальній шкурці.

Профілограми мікросорсткості поверхонь знімали за допомогою профілометра-профілографа ВЭИ «Калибр» моделі «201» та моделі «252». Для одного напрямку знімали 50-60 базових довжин пофілограм для металевого контртіла і 10-15 базових довжин профілограм для полімерного зразка. Для ізотропної поверхні профілограму знімали під кутом ~45° до напрямку ковзання, для анізотропної поверхні знімали профілограми під кутом 0°, 30°, 45°, 60°, 90° під час довільної орієнтації системи координат на поверхні тертя. Ділянки зйомки поверхні були рівнорозподілені за слідом тертя. Статистичні характеристики різних ділянок поверхні були однаковими в статистичному відношенні.

Профілограми оброблялися за методом МНК: знаходили середньоарифметичне відхилення профілю поверхні R_a , щільність нулів D_0 і

щільність екстремумів D_{extr} . Виміряна R_a і розрахункова за профілограмами D_0 (для моделі «252» D_0 виміряна) були статистично рівні.

Великий об'єм виборки і рівномірний розподіл її по поверхні контртіла або зразка забезпечили рівень вмісту довгохвильових компонентів спектру, і, таким чином, показність моментів спектральної щільності. Границя дрібномасштабних мікронерівностей у ділянці малих довжин хвиль спектру була обмежена величиною, яка не перебільшувала у 2-3 рази похибку вимірювань. Параметр широкосмугастості α був більше 1,8, тобто тієї величини, яка характерна для «білого шуму».

Як буде показано далі, параметр широкосмугастості спектру α для поверхонь тертя металу і карбопластика не перевищував в основному 15-20, а максимальне викривлення поверхні профілограмою спостерігається при $\alpha = 1,5$ (при $\alpha \rightarrow \infty$ це викривлення відсутнє). Мінімальне значення α було в межах 1,69-12,52 (досліди №70, 72, 73, 75), а максимальне значення – в межах 23,79-91,77 (дослід №74). Таким чином, вивчення навіть ізотропних шорстких поверхонь тертя метал-карбопластик за допомогою параметрів профілограми або випадкових функцій неможливе.

II. Результати та обговорення

А. Ізотропна модель.

1. Вплив вихідної шорсткості поверхні контртіла за середнім квадратичним відхиленням профілю (R_{q0}) на середню лінійну інтенсивність зношування за трьома схемами контакту показано на рис. 1-3.

Як видно з рис. 1, для металополімерної пари для схеми випробувань [I-1] при терті без мащення спостерігається загальна закономірність: чим більше вихідна шорсткість поверхні металевго контртіла, тим більше зношування полімерного композиту. Для карбопластика на основі як твердого полімера ароматичного поліаміду (АПА), так і м'якої матриці ПТФЕ, із збільшенням R_{q0} від 0,025 до 3,52 мкм на початку шляху тертя (0...50 км) інтенсивність зношування сильно зростає і тим більше, чим менша твердість полімерної матриці. Із збільшенням шляху тертя до 200-1100 км інтенсивність зношування стає мало залежною від R_{q0} , при цьому інтенсивність зношування карбопластика на основі м'якої матриці ПТФЕ стає меншою від зношування карбопластика на основі твердої матриці АПА.

Як видно з рис. 2, при терті у дистильованій воді за схемою граничних навантажень [II-2] спостерігається мала залежність інтенсивності зношування композиту на основі ПТФЕ + 20% УТМ-8, по контртілах виготовлених з міді, бронзи та карбопластика графелон-20 в режимі випробувань при надграничних (рис. 2а) і граничних (рис. 2б) навантаженнях. І навпаки, для

вуглецевих і нержавіючих сталей ця залежність залишається значною для двох режимів навантажень і при даній схемі навантажень не змінюється при збільшенні шляху тертя.

Ймовірно при терті без мащення зменшення інтенсивності зношування із збільшенням шляху тертя пов'язане з формуванням переносних шарів на спряжених поверхнях, а у рідинах процеси масопереносу грають меншу роль, а більшу – процеси утворення захисних плівок металів і електрохімічні процеси, які активізуються у присутності вуглецево-волокнистого компонента композиту.

У табл. 1 приведені результати зміни шорсткості ізотропних поверхонь сталевго контртіла та спряженого з ним карбопластика на основі ароматичного поліаміду фенілон С-2, наповненого дисперсією 20 об.% вуглецевих волокон після 150 км тертя та зношування без мащення за температури поверхні сталі 45 (НВ 4,52±0,14 ГПа, вихідна шорсткість $R_{a0}=0,2151\pm0,0252$ мкм) $T=423\pm2$ К. Швидкість ковзання 3-х циліндричних зразків діаметром 10 мм по поверхні сталі 45 становила $v=1,1$ м/с, питоме навантаження – $p=3$ МПа, нормальне навантаження на 1 зразок – $N_f=235,6$ Н, коефіцієнт взаємного перекриття поверхонь 3-х зразків та контртіла дорівнювало $KBP=0,21$. Зразки попередньо припрацьовували (10 км) по сталі 45 ($R_{a0}=0,05\pm0,01$ мкм) за питомим навантаженням $p=0,5$ МПа та температурою 323 ± 1 К, тому отримували високу рівну (дзеркального вигляду) поверхню ($R_{a0}=0,0355\pm0,0052$ мкм) перед випробуваннями. У композитний матеріал вводили вуглецеві волокна: з температурою кінцевої термообробки 723, 1123, 1473, 1623, 1823, 2073, 2273, 2573, 2673, 2873 К; частково карбонізовані (УТ-4), карбонізовані (УТМ-8, ТГН-Т850, ТГН-Т1200, ТГН-Т1350, ТГН-Т1600); на основі гідратцелюлози (ГЦ), поліакрилонітрилу (ПАН) та кополімеру ГЦ+ПАН; з покриттями (ПК) графітованого волокна ТГН-2м: 12% піровуглецю (ТМП-3); 0,2-3,0% SiC (ТКК-1) або 0,8-4% ZrC (ТКЦ-1) та властивостями: низькомодульні низькоміцні (НМ-НТ); низькомодульні (LM); високомодульні (НМ), середньої (МТ) або високої міцності (НТ) та високомодульні високоміцні (НМ-НТ) тощо.

Як видно з табл. 1, у межах однієї технології отримання вуглецевих волокон спостерігаються такі закономірності зміни шорсткості поверхонь сталі 45 під час тертя та зношування у парі з композитом графелон-20:

• для волокон на основі ГЦ:

1) для вуглецевих волокон, які не зазнали видалення розчинниками продуктів піролізу та продуктів перетворення антипіренів за 723 К у середовищі CH_4 , зміна шорсткості (висотний параметр) поверхні композиту в процесі тертя та зношування для частинно карбонізованого волокна $\sqrt{m_0}$ зменшується на 0,113 мкм (УТ-4), карбонізованих – на 0,012 мкм (УТМ-8), а графіто-

ваних – зростає на 0,074 мкм (ТГН-2м);

2) у тому випадку, коли, після стадії частинної карбонізації за $T_k=723$ К у середовищі N_2 , проводили операцію видалення цих продуктів (технологія отримання ТГН-Т), для волокон термооброблених за $T_k=1123-1473$ К шорсткість поверхні зростає на 0,025-0,037 мкм, за температур карбонізації волокон $T_k=1623-1873$ К шорсткість поверхні зменшується на 0,051-0,063 мкм, а за $T_k=2273-2673$ К – зростає на 0,062-0,076 мкм;

3) будь-яке покриття графітованого волокна ТГН-2м (12%-им піровуглецем, 0,2-3,0% SiC, 0,8-2,0% ZrC) приводить, на відміну до непокритого волокна, до зменшення вихідної шорсткості

поверхні сталі 45 на 0,100-0,125 мкм;

• для волокон на основі ПАН та кополімеру ПАН+ГЦ:

1) для низькомодульних, низької міцності волокон, графітованих за $T_k=2873$ К (голково-пробивні повсті «Мтілон», «ГПП») вихідна шорсткість поверхні сталі 45 зменшується на 0,09-0,104 мкм у процесі тертя та зношування;

2) для високомодульних (ВМН-4, ВМН-4 фторованого) середньої («Евлан») та високої (ДЕА, ЛУ-2) міцності волокон та волокон високомодульних високоміцних (НМ-НТ), графітованих за $T_k=2073-2673$ К, вихідна шорсткість поверхні сталі 45 зменшується на 0,201-0,250 мкм.

Таблиця 1

Зміна шорсткості ізотропних поверхонь: контртіла із сталі 45 (НВ $4,52 \pm 0,14$ ГПа; $Ra_0=0,2151 \pm 0,0252$ мкм) та карбопластика графелон-20 на основі ароматичного поліаміду фенілон С-2 + 20% об.% вуглецевого волокна ($Ra_0=0,0355 \pm 0,0052$ мкм) до ($S_0=0$ км) та після ($S_1=150$ км) тертя та зношування {схема контакту [I-1]; $p=3$ МПа; $N_f=235,6$ Н; $v=1,1$ м/с; $T=423 \pm 2$ К; КВП=0,21}

Вуглецеве волокно				$\sqrt{m_0}$, мкм					
марка	вихід-не органічне волок-но	T_k , К	тип вугле-цевого волок-на	сталі 45			карбопластик		
				$(\sqrt{m_0})_1$ до випро-буван-ня (1)	$(\sqrt{m_0})_2$ після випро-бування (2)	зміна шорст-кості Δ_{2-1}	$(\sqrt{m_0})_1$ до випро-буван-ня (1)	$(\sqrt{m_0})_2$ після випро-буван-ня (2)	зміна шорст-кості за час тертя Δ_{2-1}
УТ-4	ГЦ	723	LM	0,251	0,138	-0,113	0,046	0,188	+0,142
УТМ-8	ГЦ	1123	LM	0,288	0,276	-0,012	0,045	0,100	+0,055
ТГН-2м	ГЦ	2673	LM	0,252	0,326	+0,074	0,038	0,138	+0,100
ТМП-3 (Пк: 12% піровуглецю)	ГЦ	2673	LM	0,238	0,138	-0,100	0,038	0,175	+0,137
ТКК-1 (Пк: 0,2-3,0% SiC)	ГЦ	2673	LM	0,254	0,134	-0,120	0,042	0,184	+0,142
ТКЦ-1 (Пк: 0,8-4,0% ZrC)	ГЦ	2673	LM	0,257	0,132	-0,125	0,044	0,187	+0,143
ТГН-Т850	ГЦ	1123	LM	0,276	0,313	+0,037	0,039	0,152	+0,113
ТГН-Т1200	ГЦ	1473	LM	0,301	0,326	+0,025	0,044	0,150	+0,106
ТГН-Т1350	ГЦ	1623	LM	0,252	0,201	-0,051	0,040	0,100	+0,060
ТГН-Т1600	ГЦ	1873	LM	0,276	0,213	-0,063	0,045	0,088	+0,043
ТГН-Т2000	ГЦ	2273	LM	0,276	0,338	+0,062	0,040	0,125	+0,085
ТГН-Т2300	ГЦ	2573	LM	0,250	0,326	+0,076	0,039	0,150	+0,111
ТГН-Т2400	ГЦ	2673	LM	0,248	0,320	+0,072	0,040	0,153	+0,113
«Мтілон»	ПАН+ГЦ	2873	LM-LT	0,253	0,163	-0,090	0,048	0,263	+0,215
«ГПП»	ПАН	2873	LM-LT	0,254	0,150	-0,104	0,049	0,251	+0,202
ЛУ-2	ПАН	2673	НТ	0,300	0,050	-0,250	0,048	1,003	+0,955
ВМН-4	ПАН	2673	НМ	0,276	0,056	-0,220	0,048	0,927	+0,879
ВМН-4Ф (Пк: 10% F)	ПАН	2673	НМ	0,286	0,050	-0,236	0,047	0,915	+0,868
ДЕА	ПАН	2073	НТ	0,255	0,054	-0,201	0,051	0,902	+0,851
«Евлан»	ПАН	2673	МТ	0,263	0,048	-0,215	0,047	0,982	+0,935
«Сатурн»	ПАН	2673	НМ-НТ	0,260	0,042	-0,218	0,048	0,998	+0,950

Вихідна шорсткість поверхонь зразків композитів графелон-20, наповнених низькомодульними вуглецевими волокнами УТ-4, УТМ-8, ТГН-2м, ММП-3, ТКК-1, ТКЦ-1, ТГН-Т850, ТГН-Т1200, ТГН-Т1350, ТГН-Т1600, ТГН-Т2000, ТГН-Т2300, ТГН-Т2400, термооброблених за 723-2673 К, незалежно від технології отримання вуглецевого волокна та поверхневого покриття піровуглецем, SiC чи ZrC, збільшується на $\sqrt{m_0}=0,043-0,143$ мкм, наповнених низькомодульними низької міцності волокнами, графітованих за $T_k=2873$ К із ПАН або ПАН-ГЦ («Мтілон», «ГПП») збільшується на $\sqrt{m_0}=0,202-0,215$ мкм, а наповнених високомодульними, середньої чи високої міцності, чи високомодульними високоміцними вуглецевими волокнами, графітованими за

$T_k=2673$ К з ПАН-волокон, зростає у більший ступені на $\sqrt{m_0}=0,851-0,955$ мкм.

Випробування за схемою [IV-6] (рис. 3) дозволило виявити вплив гідродинамічного ефекту на залежність $I \sim f(\sqrt{m_0})$, де m_0 – спектральний момент нульового порядку, пов'язаного з висотами нерівностей. Порівняльна аналіза результатів дослідження (рис. 3) трьох комплексів параметрів, трьох рідких середовищ та трьох контртіл дозволила зробити висновок, що гідродинамічні ефекти впливають на інтенсивність зношування карбопластика на основі ПТФЕ + 20% УТМ-8 у межах $\sqrt{m_0}=0,02-0,75$ мкм: мінімальна інтенсивність зношування спостерігається за $\sqrt{m_0}=0,17$ мкм (графелон-20), 0,25 мкм (брондза),

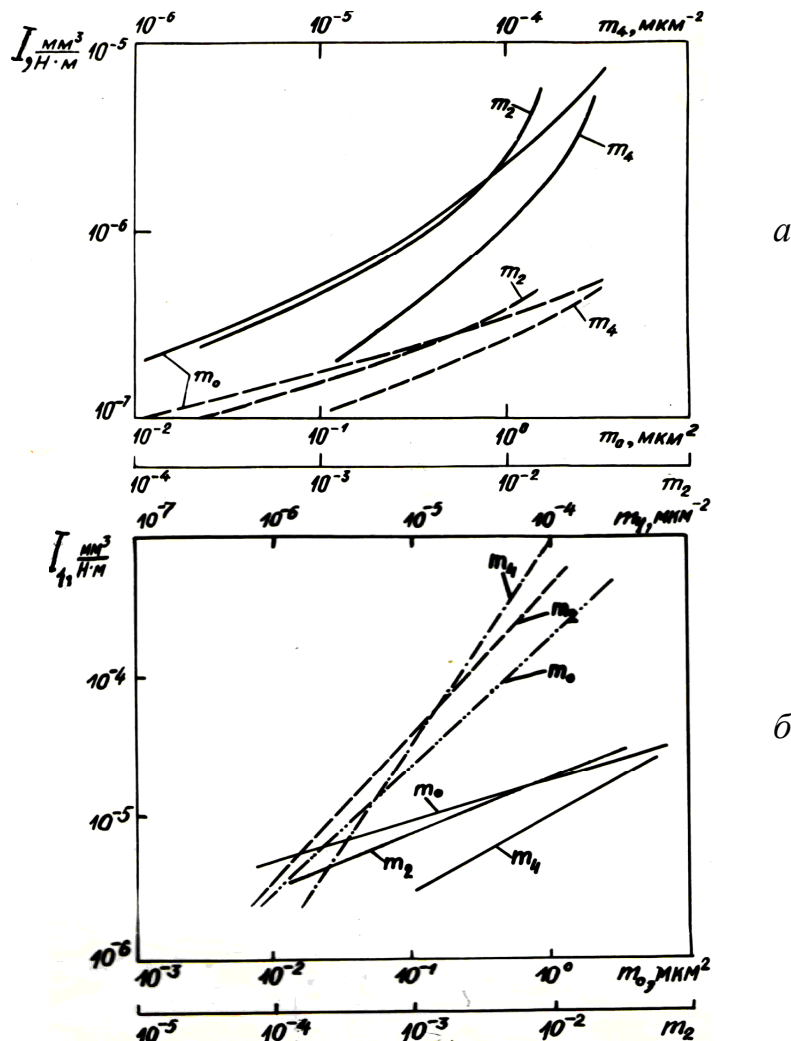


Рис. 4. Залежність інтенсивності об'ємного зношування від моментів спектральної щільності вихідної поверхні сталі 45 (НВ 4,5 ГПа) при терті без мащення (вологе повітря) карбопластика на основі ПТФЕ + 20% карбонізованого волокна УТМ-8 [флубон-15(20)] на шляху тертя 0...50 км (суцільні лінії) та 300-400 км (крисковані лінії) (а) у режимі поміркованих питомих навантажень та вихідної поверхні сплижа (брондзи) Бр. ОФ 6,5-0,15 (суцільні лінії) і сталі 45 (НВ 4,5 ГПа) (крисковані лінії) при терті цього ж карбопластика в дистильованій воді ($S_1 = 2$ км) у режимі надграничних питомих навантажень (б); m_0 – спектральний момент нульового порядку (висотний параметр), m_2 – спектральний момент другого порядку (параметр, що пов'язаний з градієнтом шорсткої поверхні), m_4 – спектральний момент четвертого порядку (параметр, що пов'язаний із середньою кривиною у вершині мікронерівностей).

0,33 мкм (сталь), а за $\sqrt{m_0} > 0,75$ мкм інтенсивність зношування різко зростає так, як це спостерігається за мінімальних гідродинамічних ефектів та відсутності проміжних плівок.

Як видно з рис. 4, інтенсивність зношування карбопластика на основі ПТФЕ + 20% УТМ-8 збільшується із зростанням m_0 , m_2 , m_4 вихідної поверхні. На шляху тертя без мащення 0...50 км це збільшення відбувається інтенсивніше, ніж на шляху 300-400 км (рис. 4а) і залежить від природи спряженої поверхні (рис. 4б).

Топографія поверхні спряженого металу є домінуючим фактором у визначенні величини зносу карбопластиків не тільки на початку тертя (тобто пов'язане з параметрами вихідної поверхні), але і в процесі тертя, коли спряжена поверхня створюється самим композитом.

2. Результати дослідження інтенсивності зношування (I) зразків полімерного композиту «флубон-15(20)» по контртілу із загартованої сталі 45 та моментів спектральної щільності шорсткої поверхні контртіла від шляху тертя $S = 0-1000$ км та шорсткості Ra_0 вихідної поверхні сталі 45 під час тертя без мащення зведені в табл. 2.

3. Дослідження топографії спряжених поверхонь ХМА – карбопластик – сталь

Досліджували карбопластики, які отримані за ХМА-технологією. На рис. 5-9 наведені зміни щільності ймовірності висот вершин спряжених поверхонь і середньої кривини поверхонь у вершині мікронерівностей при терті на лабораторній машині ХТІ-72 карбопластика на основі ПТФЕ + 20% КВ УТМ-8 по сталі 45 (НВ 4,5 ГПа) з вихідною шорсткістю поверхні $Ra_0 = 0,085$; 0,22; 0,49; 0,85; 1,42 мкм. Шорсткість поверхонь

сталі 45 і полімерного зразка вимірювали через 0; 50; 100; 200; 300; 400; 500; 600; 700; 800; 1000; 1200; 1400; 1600; ...; 3600 км тертя.

3.1. Для вихідних відносно рівних поверхонь сталі 45 ($Ra_0 < 0,35$ мкм) на початку ковзання розподіл висот вершин контртіла віддаляється від гавсовського, а потім наближається до нього. Цей процес коливань розподілу навколо вихідної поверхні носить хвильовий характер з періодом коливань 400-500 км для $Ra_0 = 0,085$ мкм (рис. 5а) та 1000-1200 км для $Ra_0 = 0,22$ мкм (рис. 6а).

3.2. Для зразка композиту навпаки: на початку ковзання розподіл висот вершин наближається до гавсовського, а потім віддаляється від нього (рис. 5в). Цей процес коливань розподілу навколо вихідної поверхні носить теж хвильовий характер з періодом коливань 150 км для $Ra_0 = 0,085$ (рис. 5в); 0,22 мкм (рис. 6а) контртіла на початку ковзання, 300-350 км на шляху тертя $S > 800$ км. При цьому висота хвилі зменшується із збільшенням шляху тертя.

3.3. Для вихідної поверхні сталі $Ra_0 < 0,35$ мкм на початку ковзання кривина поверхні контртіла збільшується і спектр розподілу стає вузьким, тобто містить хвилі близької довжини (рис. 5б і 6б). При подальшому ковзанні настає зменшення кривин. Таким чином, залежність розподілу кривин від шляху тертя носить також хвильовий характер навколо вихідної поверхні з періодом коливань 150-200 км на початку ковзання та 700-800 км після 200 км, при цьому висота хвилі зростає у 1,5-2 рази (рис. 5б і 6б).

Високі піки завжди мають більшу очікувану середню кривину, ніж низькі. Зі зменшенням параметра широкосмугастості проходить збільшення ймовірності появи високих піків.

Таблиця 2

Результати дослідження залежностей інтенсивності зношування (I) зразків полімерного композиту флубон-15(20) по сталі 45 та зміни параметрів шорсткості поверхні контртіла (m_0 , m_2 , m_4) від шляху тертя та вихідної шорсткості поверхні за Ra_0

S, км	$I, \times 10^7 \frac{\text{мм}^3}{\text{Н} \cdot \text{м}}$	$m_0, \text{мкм}^2$	m_2	$m_4, \text{мкм}^{-2}$	α	Λ
$Ra_0 = 0,085$ мкм (дослід №70)						
0	0	0,011301	0,0002309	0,00002147	4,550899	0,780263
50	2,14	0,017490	0,0003738	0,00003378	4,228349	0,763501
100	1,24	0,007712	0,0001702	0,00000869	2,313490	0,567753
200	2,38	0,011500	0,0002528	0,00002195	3,949828	0,746824
300	2,11	0,009625	0,0002915	0,00003063	3,469530	0,711777
400	0,97	0,006723	0,0002368	0,00005701	6,835193	0,853698
500	1,37	0,009753	0,0004727	0,00013932	6,081077	0,835555
600	1,47	0,017220	0,0005206	0,00005391	3,425265	0,708052
700	2,31	0,008728	0,0001078	0,00001236	9,283157	0,892278
800	0,70	0,013110	0,0000788	0,00000593	12,520020	0,920128
900	3,05	0,015860	0,0003121	0,00006753	10,995430	0,909053
1000	1,84	0,012060	0,0001524	0,00001404	7,290285	0,862831

Ra ₀ =0,22 мкм (дослід №72)						
0	0	0,053360	0,0003492	0,00001198	5,242328	0,809245
50	3,60	0,012178	0,0001126	0,00000417	4,005302	0,750331
100	2,07	0,061022	0,0004435	0,00001498	4,647410	0,784826
200	2,73	0,057614	0,0003605	0,00001114	4,938587	0,797513
300	3,83	0,061716	0,0004616	0,00001101	3,188992	0,686421
400	1,63	0,074445	0,0014758	0,00009749	3,332273	0,699905
500	1,70	0,059589	0,0001444	0,00000194	5,544130	0,819629
600	1,83	0,036553	0,0002337	0,00000458	3,065287	0,673766
700	1,63	0,044434	0,0002070	0,00000567	5,879735	0,829924
800	1,07	0,045120	0,0001390	0,00000295	6,889084	0,854843
900	1,63	0,046281	0,0001268	0,00000329	9,470221	0,894406
1000	2,17	0,044685	0,0001576	0,00000668	12,017823	0,916790
Ra ₀ =0,49 мкм (дослід №73)						
0	0	0,373363	0,0037697	0,00009350	2,456571	0,592929
50	8,53	0,181631	0,0009309	0,00001285	2,693314	0,628710
100	3,00	0,272209	0,0009657	0,00001437	4,194448	0,761590
200	1,83	0,296093	0,0010464	0,00001226	3,315302	0,698368
300	3,36	0,215600	0,0004321	0,00000282	3,256337	0,692906
400	2,50	0,093830	0,0004773	0,00000749	3,084897	0,675840
500	3,12	0,059555	0,0003875	0,00001332	5,282981	0,810713
600	2,64	0,058638	0,0003944	0,00001248	4,704570	0,787441
700	1,95	0,049754	0,0002573	0,00000967	7,267330	0,862398
800	2,74	0,068332	0,0003258	0,00000879	5,658624	0,823279
900	2,15	0,055481	0,0003112	0,00001085	6,215769	0,839119
1000	1,98	0,061226	0,0002504	0,00000965	9,423116	0,893878
Ra ₀ =0,85 мкм (дослід №74)						
0	0	0,688124	0,0094013	0,0030556	23,789613	0,957965
50	21,4	0,441975	0,0091864	0,0049251	25,794199	0,961232
100	3,60	0,453603	0,0049997	0,0018954	34,394492	0,970926
200	4,03	0,277977	0,0022508	0,0005449	29,898669	0,966554
300	4,27	0,271635	0,0019342	0,0005616	40,776512	0,975476
400	5,13	0,201744	0,0014471	0,0003060	29,479829	0,966079
500	2,93	0,220691	0,0015783	0,0003146	27,871749	0,964121
600	3,53	0,095866	0,0004918	0,0001009	39,992516	0,974995
700	2,60	0,113902	0,0002131	0,0000233	58,441368	0,982889
800	2,24	0,129203	0,0002578	0,0000326	63,375934	0,984221
900	2,15	0,109305	0,0002475	0,0000445	79,405326	0,987406
1000	2,43	0,098982	0,0002656	0,0000654	91,765161	0,989103
Ra ₀ =1,42 мкм (дослід №75)						
0	0	3,189049	0,0137365	0,0001935	3,270318	0,694219
50	49,93	1,336082	0,0023406	0,00000693	1,690098	0,408318
100	7,67	0,986542	0,0012404	0,00000536	3,436821	0,709033
200	2,47	0,235362	0,0008864	0,00001089	3,262156	0,693454
300	5,00	0,312807	0,0012212	0,00002005	4,205496	0,762216
400	2,80	0,362825	0,0003567	0,00000217	6,188006	0,838397
500	3,20	0,510053	0,0005029	0,00000259	5,223382	0,808553
600	2,27	0,785134	0,0011900	0,00000465	2,578118	0,612120
700	2,27	0,430828	0,0007116	0,00000373	3,173517	0,684892
800	3,02	0,475262	0,0006761	0,00000452	4,699478	0,787210
900	2,42	0,449981	0,0005867	0,00000316	4,130942	0,757924
1000	2,11	0,505112	0,0006315	0,00000405	5,129748	0,805059

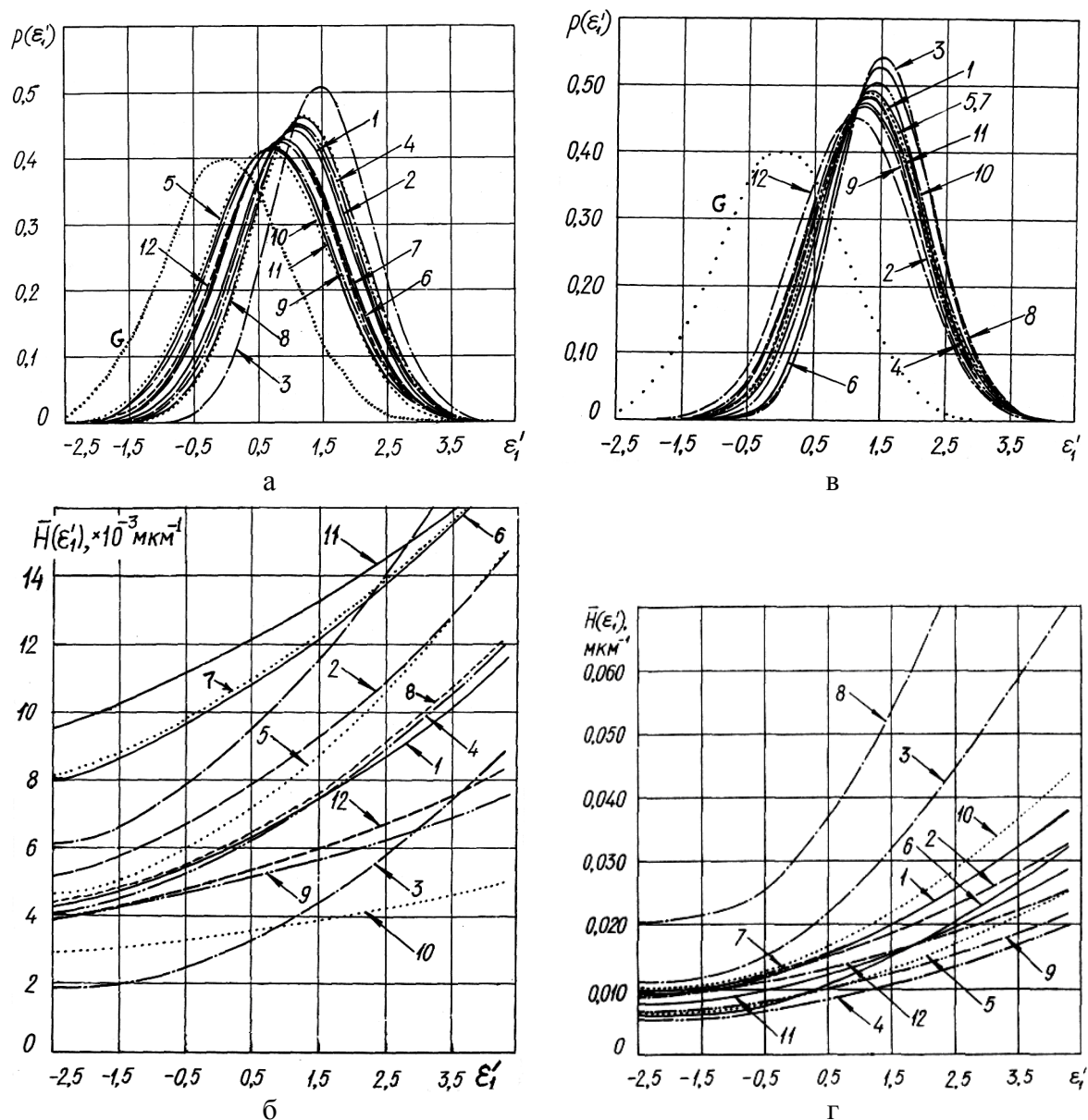


Рис. 5. Щільність ймовірностей висот вершин поверхні сталі 45 (вихідне $Ra_0=0,085 \text{ мкм}$) (а) і зразка композиту на основі ПТФЕ + 20% КВ УТМ-8 (в) та середня кривина поверхні у вершині мікронерівностей сталі 45 (б) та зразка (г) після шляху тертя (км): 1 – 0; 2 – 50; 3 – 100; 4 – 200; 5 – 300; 6 – 400; 7 – 500; 8 – 600; 9 – 700; 10 – 800; 11 – 1000; 12 – 1200; G – розподіл Гавса.

3.4. Для зразків карбопластиків на початку тертя по сталі 45 ($Ra_0 < 0,35 \text{ мкм}$) кривини зменшуються, амплітуда коливань розподілу кривин навколо вихідної поверхні має період 150-200 км до $S \leq 200 \text{ км}$, 300-400 км за $S > 200 \text{ км}$ та 800-1000 км за $S > 800 \text{ км}$ (рис. 5г).

3.5. Для сильно нерівних вихідних поверхонь сталі 45 ($Ra_0 > 0,4 \text{ мкм}$) при терті на шляху тертя до 600-800 км розподіл висот вершин поверхні контртіла поступово наближається до гавсовського, параметр широкосмугастості зростає і спектр містить значний діапазон довжин хвиль, кривина поверхні значно зменшується. Після цього спостерігається коливання розподілу

висот вершин (рис. 7а, 8а, 9а) і кривин (рис. 7б, 8б, 9б) поверхні навколо поверхні, яка утворилася після 600-800 км тертя. Тобто, після утворення достатньо товстої проміжної плівки на поверхні контртіла і заповнення нею впадин мікронерівностей, спостерігаються закономірності зміни розподілу висот вершин і кривин контртіла, які виявлені для рівних поверхонь. Для зразків спостерігаються закономірності зміни розподілу висот вершин (рис. 7в та рис. 9в) та кривин (рис. 7г та рис. 9г) для всього шляху тертя, які виявлені у разі контакту зразків карбопластиків з рівними поверхнями контртіла.

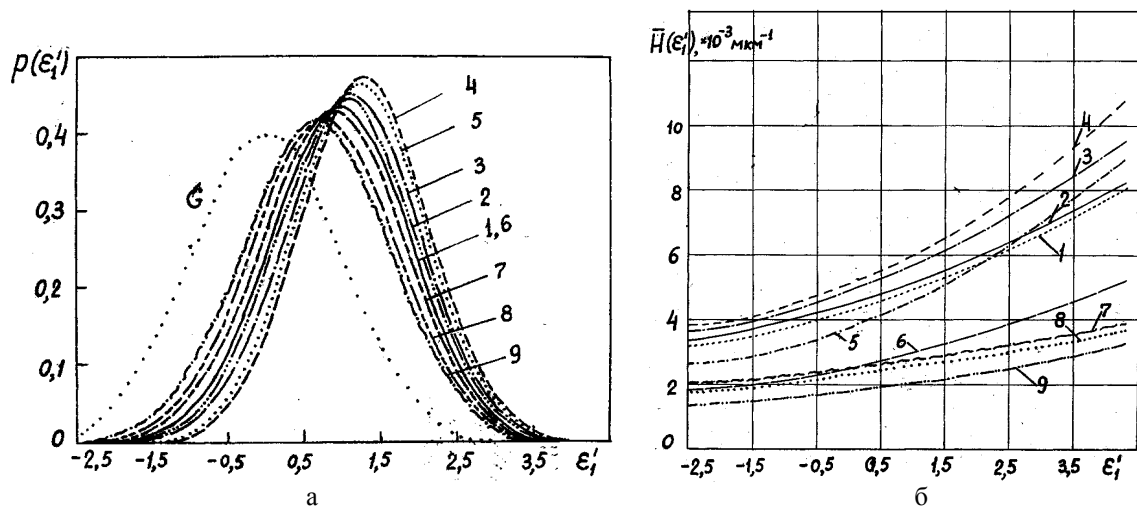


Рис. 6. Щільність ймовірностей висот вершин поверхні сталі 45 (вихідне $Ra_0=0,22$ мкм) (а) та середня кривина поверхні у вершині мікронерівностей сталі 45 (б) після шляху тертя (км): 1 – 0; 2 – 50; 3 – 100; 4 – 200; 5 – 300; 6 – 400; 7 – 500; 8 – 600; 9 – 700; G – розподіл Гавса.

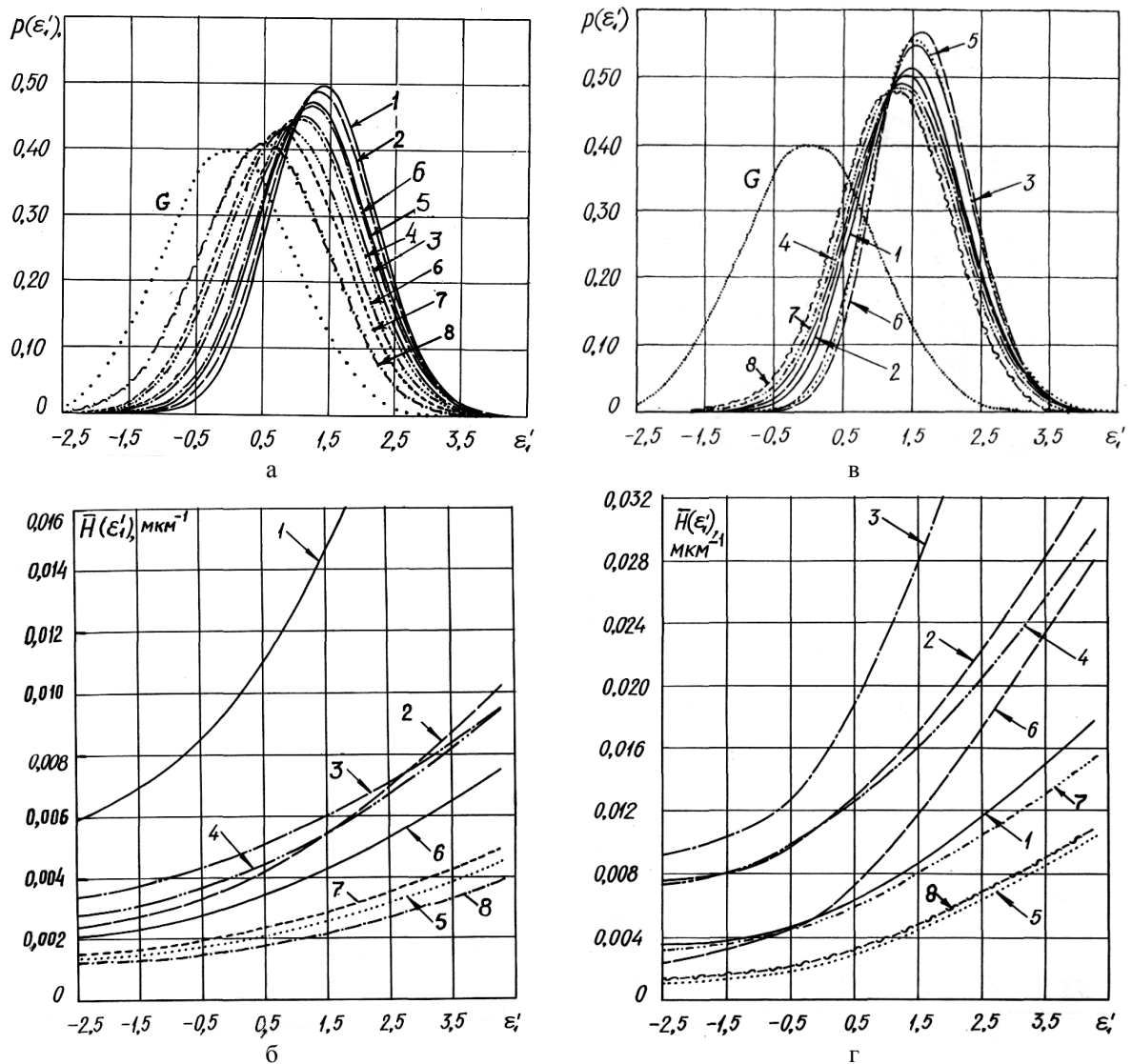


Рис. 7. Щільність ймовірностей висот вершин поверхні сталі 45 (вихідне $Ra_0=0,49$ мкм) (а) і зразка композиту на основі ПТФЕ + 20% КВ УТМ-8 (в) та середня кривина поверхні у вершині мікронерівностей сталі 45 (б) та зразка (г) після шляху тертя (км): 1 – 0; 2 – 50; 3 – 100; 4 – 200; 5 – 300; 6 – 400; 7 – 500; 8 – 600; G – розподіл Гавса.

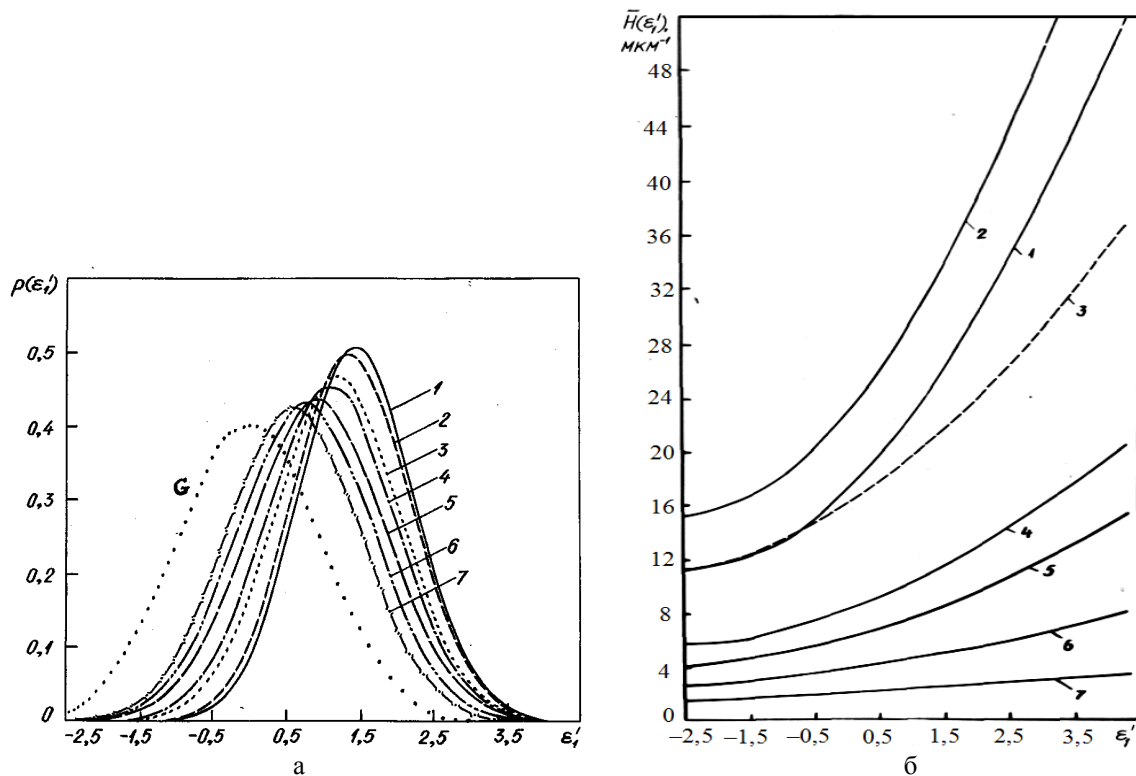


Рис. 8. Щільність ймовірностей висот вершин поверхні сталі 45 (вихідне $Ra_0=0,85$ мкм) (а) та середня кривина поверхні у вершині мікронерівностей сталі 45 (б) після шляху тертя (км): 1 – 0; 2 – 50; 3 – 100; 4 – 200; 5 – 300; 6 – 400; 7 – 500; G – розподіл Гавса.

3.6. Для всіх випробувань з вихідною поверхнею контртіла із сталі 45 $Ra_0=0,085; 0,22; 0,49; 1,42$ мкм параметр широкосмугаєстості спектру α змінюється в межах 1,690-12,521 (лише для вихідної поверхні контртіла із сталі 45 з $Ra_0=0,85$ мкм – 23,79-91,765) для контртіла та 1,85-5,2 для полімерних зразків. Аналогічно для всіх випробувань з вихідною поверхнею контртіла із сталі 45 $Ra_0=0,085; 0,22; 0,49; 1,42$ мкм середнє квадратичне значення ширини спектру Λ змінюється в межах 0,408-0,920 (лише для вихідної поверхні контртіла із сталі 45 з $Ra_0=0,85$ мкм – 0,958-0,989).

4. Результати дослідження інтенсивності зношування (I) зразків полімерного композиту флубон-15(20) по контртілу із загартованої сталі 45 та моментів спектральної щільності шорсткої поверхні контртіла від шляху тертя $S=0-1000$ км та шорсткості Ra_0 вихідної поверхні сталі 45 зведені в табл. 2.

4.1. За результатами табл. 1 розраховані вибіркові коефіцієнти кореляцій і дана статистична оцінка їх значущості за критичним значенням цих коефіцієнтів:

1) для всіх досліджених волокон ($N=21$), які були введені в полімерну матрицю (полімерний композит) кореляційний зв'язок між абсолютними величинами шорсткості вихідної поверхні $(\sqrt{m_0})_в$ та поверхнею, що утворилася внаслідок процесів тертя та зношування $(\sqrt{m_0})_т$, дорівнював:

• для металевого контртіла:

$r_{1,2}=0,0253 < r_{кр}\{q=1-\alpha/2=0,975 (\alpha=0,05); f=N-2=19\}=0,4329$ [78], тобто між величинами шорсткості поверхонь вихідної та після тертя існує надійний ($p=0,95$) нелінійний зв'язок зі

ступенем нелінійності $\xi_2(r) = \frac{r_{кр}}{|r_{1,2}|} = 17,11$ та за-

лишками ступеня лінійності $\xi_1(r) = \frac{|r_{1,2}|}{r_{кр}} = 0,058$;

• для полімерного композиту:

$r_{3,4}=0,6762 > r_{кр}\{q=0,975; f=19\}=0,4329$ [78], тобто між величинами шорсткості поверхонь вихідної та після тертя існує надійний ($p=0,95$) лінійний зв'язок зі ступенем лінійності

$\xi_1(r) = \frac{|r_{3,4}|}{r_{кр}} = 1,562$ та залишками ступеня

нелінійності $\xi_2(r) = \frac{r_{кр}}{|r_{3,4}|} = 0,640$;

2) для полімерних композитів, наповнених вуглецевими волокнами ТГН-Т, отриманих за однією технологією з ГЦ за температури кінцевої термообробки $T_k=1123-2673$ К ($N=7$) між температурою термообробки та зміною вихідної шорсткості поверхні складових пари полімерний композит – металеве контртіло у наслідок тертя та зношування існує кореляційний зв'язок:

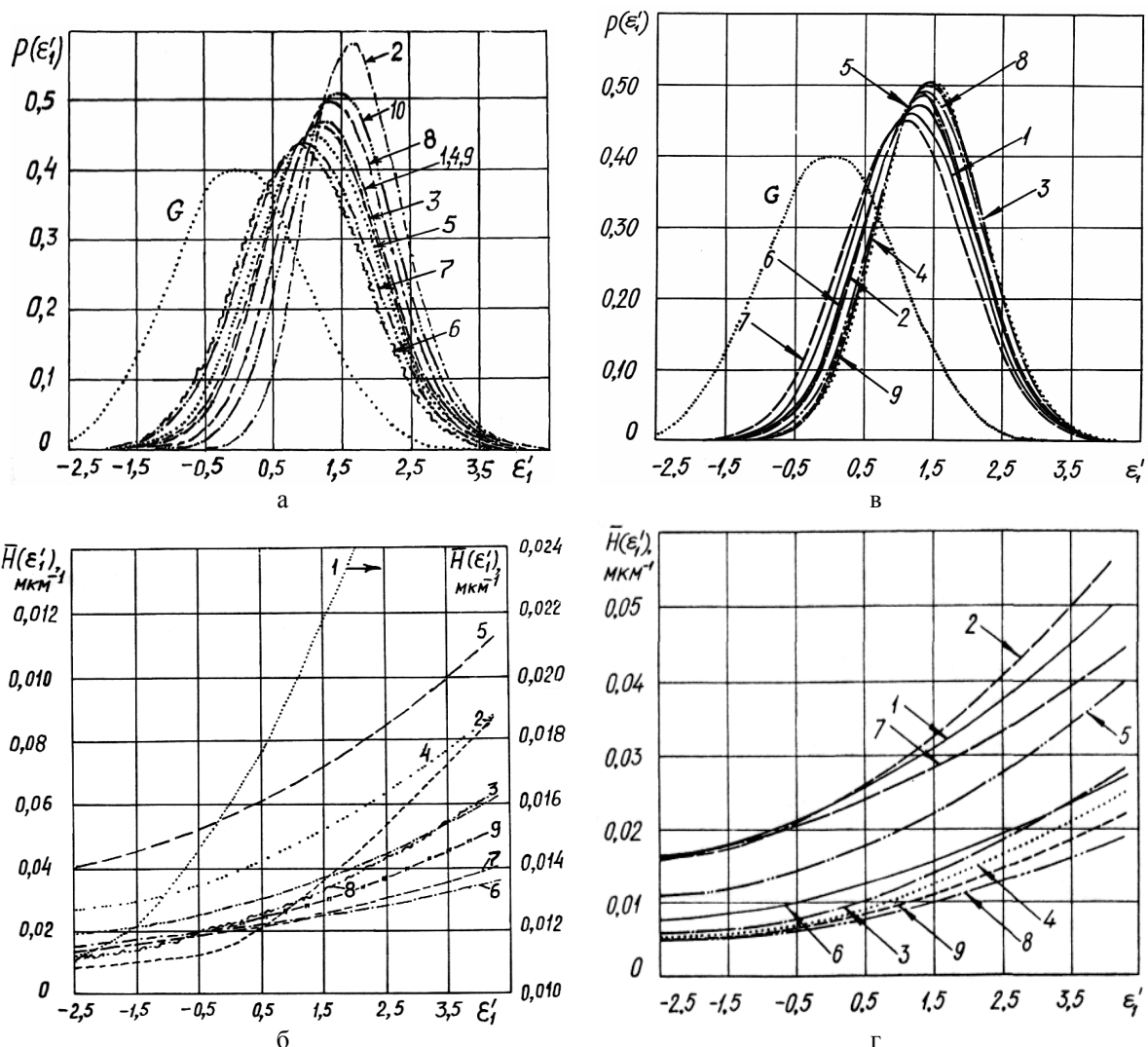


Рис. 9. Щільність ймовірностей висот вершин поверхні сталі 45 (вихідне $Ra_0=1,42$ мкм) (а) і зразка композиту на основі ПТФЕ + 20% КВ УТМ-8 (в) та середня кривина поверхні у вершині мікронерівностей сталі 45 (б) та зразка (г) після шляху тертя (км): 1 – 0; 2 – 50; 3 – 100; 4 – 200; 5 – 300; 6 – 400; 7 – 500; 8 – 600; 9 – 700; 10 – 800; G – розподіл Гауса.

• для металевого контртіла:

$r_{5,6}=0,4942 < r_{кр}\{q=0,975; f=N-2=5\}=0,7545$ [78], тобто між величинами зміни шорсткості вихідної поверхні сталі 45 після тертя і температурою кінцевої термообробки вуглецевих волокон існує надійний ($p=0,95$) нелінійний кореляційний зв'язок зі ступенем нелінійності $\xi_2(r)=1,527$ та залишками ступеня лінійності $\xi_1(r)=0,655$;

• для полімерного композиту:

$r_{5,6}=0,1490 < r_{кр}\{q=0,975; f=5\}=0,7545$ [78], тобто між величинами зміни шорсткості поверхонь вихідної та після тертя та температурою кінцевої термообробки вуглецевих волокон існує надійний ($p=0,95$) нелінійний кореляційний зв'язок зі ступенем нелінійності $\xi_2(r)=5,064$ та залишками ступеня лінійності $\xi_1(r)=0,197$;

3) для полімерних композицій, наповнених вуглецевими волокнами, представленими у табл. 1, між змінами шорсткості поверхні металевого

контртіла $[(\Delta\sqrt{m_0})_B - (\Delta\sqrt{m_0})_T]Me$ та полімерного композиту $[(\Delta\sqrt{m_0})_B - (\Delta\sqrt{m_0})_T]_{ПК}$ в процесі тертя та зношування існує надійний ($p=0,95$) лінійний кореляційний зв'язок $r_{5,7}=-0,8275 > r_{кр}\{q=0,975; f=5\}=0,7545$ зі ступенем лінійності $\xi_1(r)=1,097$ та залишками ступеня нелінійності $\xi_2(r)=0,912$.

4.2. Встановимо лінійний кореляційний зв'язок і, відповідно, за абсолютною величиною коефіцієнта кореляції, складемо мінорантні ряди за силою впливу спектральних моментів СЩ на питому інтенсивність об'ємного зношування за такими співвідношеннями:

1) сили впливу величин вихідних ($S=0$ км) моментів СЩ (m_0, m_2, m_4) ізотропної шорсткої поверхні контртіла зі сталі 45 на питому інтенсивність об'ємного зношування (I_j) полімерного композиту флубон-15(20) на шляху тертя ΔS_j , де $j=1, 2, \dots, 11$ (табл. 3);

2) сили впливу величин моментів СЩ (m_0', m_2', m_4') ізотропної шорсткої поверхні контртіла зі сталі 45, визначених перед j -етапом випробувань ($\Delta S_j' = S_{j+1}' - S_j'$) на питому інтенсивність об'ємного зношування (I_{j+1}') полімерного композиту на $\Delta S_j'$ етапі тертя (табл. 4);

3) сили впливу післядії процесів тертя та зношування полімерного композиту на інтервалі шляху тертя ΔS_j за оцінкою величини моментів СЩ шорсткої ізотропної поверхні контртіла зі сталі 45 на шляху тертя S_j , де $j=0, 1, 2, \dots, 10$, на питому інтенсивність об'ємного зношування полімерного композиту на інтервалі шляху тертя $\Delta S_{11} = 900-1000$ (табл. 5);

4) сили впливу процесів тертя та зношування за оцінкою питомої інтенсивності об'ємного зношування (I_j') полімерного композиту на інтервалі шляху тертя $\Delta S_j'$ на шорсткості ізотропної поверхні за спектральними моментами m_0', m_2', m_4' поверхні контртіла зі сталі 45, визначених після j -етапу шляху тертя (табл. 6).

Як видно з табл. 3, вихідні параметри шорсткості поверхні сталі 45 – спектральні

моменти СЩ нульового порядку m_0 , пов'язаного з висотою мікронерівностей, другого порядку m_2 , пов'язаного з градієнтом поверхні та четвертого порядку m_4 , пов'язаного з кривиною у вершині мікронерівностей, впливають (за коефіцієнтом кореляції) на питому інтенсивність об'ємного зношування полімерного композиту за такими співвідношеннями у залежності від шляху тертя таким чином: 1) на початкову шляху тертя $S=0-100$ км привалює висотний параметер (m_0), потім градієнт поверхні (m_2) та кривина (m_4); 2) далі на шляху тертя 200-600 км привалюють (періодично через 200 км тертя) градієнт поверхні (m_2), потім висотний параметер (m_0) та кривина (m_4), змінюючи на параметер кривини (m_4), який перевищує за впливом параметер градієнта поверхні (m_2) та висотний параметер (m_0); 3) далі на шляху тертя $S_j \geq 600$ км найбільш впливовим параметером є кривина (m_4), друге місце посідає параметер або градієнта поверхні (m_2), або висотний (m_0). Ці зміни наймовірніше пов'язані з формуванням на поверхнях тертя проміжної плівки.

Таблиця 3

Вплив величин вихідних ($S=0$ км) моментів спектральної щільності (m_0, m_2, m_4) ізотропної шорсткої поверхні сталевго контртіла на питому інтенсивність об'ємного зношування (I_j) полімерного композиту флубон-15(20) на шляху тертя ΔS_j (де $j=1, 2, \dots, 11$)

Шлях тертя, на якому визначені m_0, m_2, m_4	Шлях тертя ΔS_j (км), на якому визначена I_j	Коефіцієнт кореляцій між m_i та I_j			Мінорантний ряд за силою впливу m_i на I_j
		r_0	r_2	r_4	
$S_0=0$ км	$\Delta S_1=0\dots 50$	0,9810	0,9577	0,1714	$m_0 > m_2 \gg m_4$
$S_0=0$ км	$\Delta S_2=50\dots 100$	0,9831	0,9301	0,0713	$m_0 > m_2 \gg m_4$
$S_0=0$ км	$\Delta S_3=100\dots 200$	-0,0215	0,3264	0,9101	$m_4 > m_2 \gg m_0$
$S_0=0$ км	$\Delta S_4=200\dots 300$	0,7553	0,8288	0,3265	$m_2 > m_0 > m_4$
$S_0=0$ км	$\Delta S_5=300\dots 400$	0,2666	0,6731	0,9105	$m_4 > m_2 > m_0$
$S_0=0$ км	$\Delta S_6=400\dots 500$	0,6244	0,8055	0,3473	$m_2 > m_0 > m_4$
$S_0=0$ км	$\Delta S_7=500\dots 600$	0,1506	0,5712	0,8493	$m_4 > m_2 \gg m_0$
$S_0=0$ км	$\Delta S_8=600\dots 700$	0,2951	0,5591	0,6913	$m_4 > m_2 > m_0$
$S_0=0$ км	$\Delta S_9=700\dots 800$	0,7038	0,8122	0,2046	$m_2 > m_0 > m_4$
$S_0=0$ км	$\Delta S_{10}=800\dots 900$	0,1028	0,0132	-0,1356	$m_4 > m_0 \gg m_2$
$S_0=0$ км	$\Delta S_{11}=900\dots 1000$	0,1608	0,4936	0,8261	$m_4 > m_2 \gg m_0$

Як видно з табл. 4, аналогічний вплив на I_j полімерного композиту виявлений для параметрів ізотропної шорсткості поверхні зі сталі 45, значення яких безпосередньо виявлені перед j -етапом тертя: 1) на етапі тертя від 0 до 100 км привалює висотний параметер (m_0), потім параметер градієнта поверхні (m_2) та параметер кривини поверхні (m_4); 2) в межах шляху тертя від 100 до 600 км співвідношення параметрів через 100 км періодично змінюється від $m_0' > m_2' > m_4'$ до $m_2' > m_4' > m_0'$; 3) в межах шляху тертя $S_j \geq 600$ км співвідношення параметрів $m_2' > m_4' > m_0'$ через 100 км змінюється на співвідношення $m_4' > m_2' > m_0'$, чи $m_4' > m_0' > m_2'$, при цьому після $S_j \geq 800$ км впливи параметрів m_0 , m_2 , m_4 на I_j полімерного композиту значно послаблюються, ймовірно, що на стан проміжної плівки починають діяти інші чинники.

Як видно з табл. 5, віддалений вплив (післядія) параметрів j -го етапу шляху тертя, де $j=0, 1, 2, \dots, 10$, на інтенсивність зношування полімерного композиту (I_{j+1}) на $j=11$ етапі шляху тертя привалюють два параметри СЩ: 1) m_4 , m_2 в межах $S_j=0-500$ км; 2) в межах $S_j=600-800$ км – m_4 , m_0 ; 3) за $S_{10} \geq 900$ км впливи m_0 , m_2 , m_4 значно послаблюються, бо на перше місце виступають інші чинники.

Як видно з табл. 6, вплив процесів тертя та зношування (за оцінками I_j полімерного композиту) на формування шорсткості поверхні контртіла зі сталі 45 після j -етапу шляху тертя, пов'язаний з одним параметером СЩ: 1) в межах шляху тертя 0-100 км – m_0 ; 2) 200-500 км – чергуються через 100 км m_4 з m_0 ; 3) в межах 600-1000 км – переважно m_4 .

Б. Анізотропна модель.

Аналогічно були отримані рівняння під час дослідження анізотропної поверхні контртіла із сталі 45 (НВ $4,50 \pm 0,02$ ГПа) та композиту на основі ПТФЕ + 20% карбонізованого волокна УТМ-8.

Коефіцієнти кореляцій між питомими інтенсивностями об'ємного зношування композиту та інваріантами моментів спектральної щільності (СЩ) нульового порядку M_1 (мкм²), пов'язаного з висотами вершин мікро- та нанонерівностей, інваріантами моментів СЩ другого порядку M_2 і M_3 (безрозмірні величини), які пов'язані з градієнтом поверхні та інваріантами моментів СЩ четвертого порядку M_4 (мкм⁻²), M_5 і M_6 (мкм⁻⁴), M_7 (мкм⁻⁶), які пов'язані з кривиною у вершині мікро- та нанонерівностей вихідної поверхні або поверхні, що утворилася в процесі тертя та зношування в кінці шляху 300 км M_1' , M_2' , M_3' , M_4' , M_5' , M_6' , M_7' , наведені у табл. 7.

Таблиця 4

Вплив величин моментів спектральної щільності нульового (m_0'), другого (m_2') та четвертого (m_4') порядків ізотропної шорсткої поверхні, контртіла зі сталі 45, визначених перед j -етапом (S_j') шляху тертя ($\Delta S_j = S_{j+1}' - S_j'$), на питому інтенсивність об'ємного зношування (I_{j+1}') композиту

Шлях тертя, на якому визначені m_0' , m_2' , m_4'	Шлях тертя $\Delta S_j'$ (км), на якому визначена I_{j+1}'	Коефіцієнт кореляцій між m_i' та I_{j+1}'			Мінорантний ряд за силою впливу m_i' на I_j'
		r_0'	r_2'	r_4'	
$S_0=0$ км	$\Delta S_1=0 \dots 50$	0,9810	0,9577	0,1715	$m_0' > m_2' \gg m_4'$
$S_1=50$ км	$\Delta S_2=50 \dots 100$	0,9873	0,2386	0,0161	$m_0' \gg m_2' > m_4'$
$S_2=100$ км	$\Delta S_3=100 \dots 200$	0,1241	0,8660	0,9159	$m_4' > m_2' \gg m_0'$
$S_3=200$ км	$\Delta S_4=200 \dots 300$	0,5980	0,4811	0,2715	$m_0' > m_2' \gg m_4'$
$S_4=300$ км	$\Delta S_5=300 \dots 400$	0,7711	0,9368	0,8787	$m_2' > m_4' > m_0'$
$S_5=400$ км	$\Delta S_6=400 \dots 500$	0,7478	-0,0649	0,0285	$m_0' \gg m_2' \geq m_4'$
$S_6=500$ км	$\Delta S_7=500 \dots 600$	0,3052	0,8208	0,5829	$m_2' > m_4' > m_0'$
$S_7=600$ км	$\Delta S_8=600 \dots 700$	0,2194	0,4430	0,7904	$m_4' > m_2' > m_0'$
$S_8=700$ км	$\Delta S_9=700 \dots 800$	0,6802	0,7256	-0,0722	$m_2' > m_0' \gg m_4'$
$S_9=800$ км	$\Delta S_{10}=800 \dots 900$	0,0554	-0,0225	-0,0826	$m_4' > m_0' > m_2'$
$S_{10}=900$ км	$\Delta S_{11}=900 \dots 1000$	0,1828	-0,2116	-0,1836	$m_2' > m_4' > m_0'$

Таблиця 5

Вплив післядії процесів тертя та зношування полімерного композиту на шляху тертя ΔS_j за оцінкою величини моментів СЦ m_0' , m_2' , m_4' шорсткої ізотропної поверхні контртіла зі сталі 45 на шляху тертя S_j (де $j=0, 1, 2, \dots, 10$) на питому інтенсивність об'ємного зношування композиту на шляху тертя $\Delta S_{11}=900\dots 1000$

Процедура оцінки післядії процесів $S_j \rightarrow \Delta S_{11}=900-1000$ км	Коефіцієнти кореляцій між моментами СЦ ізотропної шорсткої поверхні сталевго контртіла m_0' , m_2' , m_4' та питомою інтенсивністю об'ємного зношування I_{11}' ($\Delta S_{11}=900\dots 1000$) композиту			Мінорантний ряд за силою впливу m_i' на I_{11}'
	r_0'	r_2'	r_4'	
$S_0=0$ км $\rightarrow \Delta S_{11}$	0,1608	0,4936	0,8261	$m_4' \gg m_2' > m_0'$
$S_1=50$ км $\rightarrow \Delta S_{11}$	0,2490	0,8285	0,8159	$m_2' \geq m_4' \gg m_0'$
$S_2=100$ км $\rightarrow \Delta S_{11}$	0,3394	0,8543	0,8193	$m_2' \geq m_4' \gg m_0'$
$S_3=200$ км $\rightarrow \Delta S_{11}$	0,4661	0,7899	0,8088	$m_4' \geq m_2' \gg m_0'$
$S_4=300$ км $\rightarrow \Delta S_{11}$	0,5418	0,8567	0,8065	$m_2' \geq m_4' \gg m_0'$
$S_5=400$ км $\rightarrow \Delta S_{11}$	0,4712	0,8169	0,8089	$m_2' \geq m_4' \gg m_0'$
$S_6=500$ км $\rightarrow \Delta S_{11}$	0,3706	0,7082	0,5260	$m_2' > m_4' > m_0'$
$S_7=600$ км $\rightarrow \Delta S_{11}$	0,0844	-0,0281	0,4600	$m_4' \gg m_0' > m_2'$
$S_8=700$ км $\rightarrow \Delta S_{11}$	0,2153	0,1147	0,5032	$m_4' \gg m_0' \geq m_2'$
$S_9=800$ км $\rightarrow \Delta S_{11}$	0,2069	0,1601	0,7436	$m_4' \gg m_0' \geq m_2'$
$S_{10}=900$ км $\rightarrow \Delta S_{11}$	0,1828	-0,2116	-0,1836	$m_2' \geq m_4' \geq m_0'$

Таблиця 6

Вплив процесів тертя та зношування за оцінкою питомої інтенсивності об'ємного зношування (I_j') композиту на j -шляху тертя ΔS_j на величини моментів спектральної щільності нульового (m_0'), другого (m_2') та четвертого (m_4') порядків ізотропної шорсткої поверхні сталевго контртіла, визначених після j -етапу шляху тертя

Шлях тертя ΔS_j (км), на якому визначена I_j'	Шлях тертя, на якому визначені m_0' , m_2' , m_4'	Коефіцієнт кореляцій між m_i' та I_j'			Мінорантний ряд за силою впливу m_i' на I_j'
		r_0'	r_2'	r_4'	
0...50	$S_1=50$ км	0,9966	0,3359	0,1183	$m_0' \gg m_2' > m_4'$
50...100	$S_2=100$ км	0,9901	0,2066	0,0158	$m_0' \gg m_2' \gg m_4'$
100...200	$S_3=200$ км	0,1543	0,7155	0,9158	$m_4' > m_2' \gg m_0'$
200...300	$S_4=300$ км	0,8184	0,6887	0,2739	$m_0' > m_2' > m_4'$
300...400	$S_5=400$ км	0,5513	0,4759	0,7379	$m_4' > m_0' > m_2'$
400...500	$S_6=500$ км	0,6523	0,3826	0,0071	$m_0' > m_2' \gg m_4'$
500...600	$S_7=600$ км	0,0336	0,0219	0,5455	$m_4' \gg m_0' \geq m_2'$
600...700	$S_8=700$ км	0,2726	0,1035	0,6930	$m_4' > m_0' > m_2'$
700...800	$S_9=800$ км	0,6999	0,8660	0,2188	$m_2' > m_0' > m_4'$
800...900	$S_{10}=900$ км	0,0640	0,4800	0,7221	$m_4' > m_2' \gg m_0'$
900...1000	$S_{11}=1000$ км	0,1442	0,1525	0,7345	$m_4' \gg m_2' \geq m_0'$

За принципом аналогії однакових за природою та механізмом явищ із означеннями інваріантних комбінацій M_i 9-ти спектральних моментів, які за Лонге-Гігінсом [23] описують анізотропну випадкову поверхню (нульового порядку – m_{00} ; другого

порядку – m_{20} , m_{02} , m_{11} ; четвертого порядку – m_{13} , m_{31} , m_{22} , m_{40} , m_{04}), та введеними нами [57] у науковий обіг 8-ми параметрів широкосмугастости спектральної щільності розподілу нерівностей анізотропної поверхні α_i :

$$\alpha_1 = \frac{M_0 M_4}{M_2^2} = \frac{m_{00}(m_{40} + 2m_{22} + m_{04})}{(m_{02} + m_{20})^2}; \quad (31)$$

$$\alpha_2 = \frac{M_0 M_5}{M_2^2} = \frac{m_{00}(m_{40}m_{04} - 4m_{13}m_{31} + 3m_{22}^2)}{(m_{02} + m_{20})^2}; \quad (32)$$

$$\alpha_3 = \frac{M_0 M_6}{M_2^2} = \frac{m_{00}[(m_{40} + m_{22})(m_{22} + m_{04}) - (m_{31} + m_{13})^2]}{(m_{02} + m_{20})^2}; \quad (33)$$

$$\alpha_4 = \frac{M_0 M_7}{M_2^2} = \frac{m_{00}[m_{40}(m_{22}m_{04} - m_{13}^2) - m_{31}(m_{31}m_{04} - m_{13}m_{22}) + m_{22}(m_{31}m_{13} - m_{22}^2)]}{(m_{02} + m_{20})^2}; \quad (34)$$

$$\alpha_5 = \frac{M_0 M_4}{M_3^2} = \frac{m_{00}(m_{40} + 2m_{22} + m_{04})}{(m_{20}m_{02} - m_{11}^2)^2}; \quad (35)$$

$$\alpha_6 = \frac{M_0 M_5}{M_3^2} = \frac{m_{00}(m_{40}m_{04} - 4m_{13}m_{31} + 3m_{22}^2)}{(m_{20}m_{02} - m_{11}^2)^2}; \quad (36)$$

$$\alpha_7 = \frac{M_0 M_6}{M_3^2} = \frac{m_{00}[(m_{40} + m_{22})(m_{22} + m_{04}) - (m_{31} + m_{13})^2]}{(m_{20}m_{02} - m_{11}^2)^2}; \quad (37)$$

$$\alpha_8 = \frac{M_0 M_7}{M_3^2} = \frac{m_{00}[m_{40}(m_{22}m_{04} - m_{13}^2) - m_{31}(m_{31}m_{04} - m_{13}m_{22}) + m_{22}(m_{31}m_{13} - m_{22}^2)]}{(m_{20}m_{02} - m_{11}^2)^2}; \quad (38)$$

розрахуємо частинні інваріантні комбінації коефіцієнтів кореляцій (R_i) лінійного зв'язку питомої інтенсивності об'ємного зношування (I_j) з інваріантними комбінаціями (α_i) спектральних моментів (M_i):

$$\alpha_1 = \frac{M_1 M_4}{M_2^2} [-] \Rightarrow R_1 = \frac{r_1 r_4}{r_2^2}; \quad (39)$$

$$\alpha_2 = \frac{M_1 M_5}{M_2^2} [\text{МКМ}^{-2}] \Rightarrow R_2 = \frac{r_1 r_5}{r_2^2}; \quad (40)$$

$$\alpha_3 = \frac{M_1 M_6}{M_2^2} [\text{МКМ}^{-2}] \Rightarrow R_3 = \frac{r_1 r_6}{r_2^2}; \quad (41)$$

$$\alpha_4 = \frac{M_1 M_7}{M_2^2} [\text{МКМ}^{-4}] \Rightarrow R_4 = \frac{r_1 r_7}{r_2^2}; \quad (42)$$

$$\alpha_5 = \frac{M_1 M_4}{M_3^2} [-] \Rightarrow R_5 = \frac{r_1 r_4}{r_3^2}; \quad (43)$$

$$\alpha_6 = \frac{M_1 M_5}{M_3^2} [\text{МКМ}^{-2}] \Rightarrow R_6 = \frac{r_1 r_5}{r_3^2}; \quad (44)$$

$$\alpha_7 = \frac{M_1 M_6}{M_3^2} [\text{МКМ}^{-2}] \Rightarrow R_7 = \frac{r_1 r_6}{r_3^2}; \quad (45)$$

$$\alpha_8 = \frac{M_1 M_7}{M_3^2} [\text{МКМ}^{-4}] \Rightarrow R_8 = \frac{r_1 r_7}{r_3^2}. \quad (46)$$

Результати розрахунків R_i занесені в табл. 7. Введемо у науковий обіг узагальнений параметер широкосмугастости (α_k , де $k \equiv Q, q, a, g, h$ – вид середньої) СЩ анізотропної поверхні i , відповідно, за принципом аналогії, узагальнений коефіцієнт кореляцій лінійного зв'язку $\bar{R}_k$ між питомою інтенсивністю об'ємного зношування I_j та α_k , розраховувавши:

• середню кубічну:

$$\alpha_Q = \sqrt[n]{\left(\sum_{i=1}^{n=8} \alpha_i^3\right)} \Rightarrow \bar{R}_Q = \sqrt[n]{\left(\sum_{i=1}^{n=8} R_i^3\right)}; \quad (47)$$

- середню квадратичну:

$$\alpha_q = \sqrt{\left(\sum_{i=1}^{n=8} \alpha_i^2\right)/n} \Rightarrow \bar{R}_q = \sqrt{\left(\sum_{i=1}^{n=8} R_i^2\right)/n}; \quad (48)$$

- середню арифметичну:

$$\alpha_a = \left(\sum_{i=1}^{n=8} \alpha_i\right)/n \Rightarrow \bar{R}_a = \left(\sum_{i=1}^{n=8} R_i\right)/n; \quad (49)$$

- середню геометричну:

$$\alpha_g = \sqrt[n]{\prod_{i=1}^{n=8} \alpha_i} \Rightarrow \bar{R}_g = \sqrt[n]{\prod_{i=1}^{n=8} R_i}; \quad (50)$$

- середню гармонійну:

$$\alpha_h = \frac{1}{\left[\sum_{i=1}^{n=8} \left(\frac{1}{\alpha_i}\right)\right]/n} \Rightarrow \bar{R}_h = \frac{1}{\left[\sum_{i=1}^{n=8} \left(\frac{1}{R_i}\right)\right]/n}. \quad (51)$$

Результати розрахунків $\bar{R}_Q$, $\bar{R}_q$, $\bar{R}_a$, $\bar{R}_g$,

$\bar{R}_h$ занесені у табл. 7.

Статистичну оцінку значущості коефіцієнтів кореляцій та їх інваріантних комбінацій, включаючи й узагальненого коефіцієнта кореляцій, лінійних зв'язків $I_j = f(M_i)$, $I_j = f(\alpha_i)$, $I_j = f(\alpha_k)$, дамо:

• **за критичним коефіцієнтом кореляцій** $r_{кр}\{q=1-(\alpha/2); f=n-2\}$ [78, 79], де $\alpha=0,05$ – рівень значущості, f – число вільностей, а $n=8$ – кількість варіантів, тоді за [78] $r_{кр}\{q=0,975; f=6\}=0,7067$, при цьому ступінь лінійності лінійного зв'язку визначали за співвідношеннями:

$$\xi_1(r) = \frac{|r_p|}{r_{кр}}; \quad \xi_1(R) = \frac{|R_p|}{r_{кр}}; \quad \xi_1(\bar{R}) = \frac{|\bar{R}_p|}{r_{кр}}, \quad (52)$$

де r_p , R_p , $\bar{R}_p$ – розрахункові значення коефіцієнтів кореляцій, частинних інваріантних комбінацій коефіцієнтів кореляції та середнього значення узагальненого коефіцієнта кореляцій, а ступінь нелінійності – за співвідношеннями:

$$\xi_2(r) = \frac{r_{кр}}{|r_p|}; \quad \xi_2(R) = \frac{r_{кр}}{|R_p|}; \quad \xi_2(\bar{R}) = \frac{r_{кр}}{|\bar{R}_p|}; \quad (53)$$

• **за теоретичним (табличним) значенням критерію Стюдента** [78] $t_T\{q=1-(\alpha/2); f=n-2\}=$

$t_T\{q=0,975; f=6\}=2,447$ (для $\alpha=0,05$), порівнюючи його з розрахованою t -статистикою t_p [79]:

$$|t'_p| = \frac{r_p}{\sqrt{1-r_p^2}} \sqrt{n-2}; \quad (54)$$

$$|t''_p| = \frac{R_p}{\sqrt{1-R_p^2}} \sqrt{n-2}; \quad (55)$$

$$|t'''_p| = \frac{\bar{R}_p}{\sqrt{1-\bar{R}_p^2}} \sqrt{n-2}, \quad (56)$$

визначаючи ступінь лінійності лінійного зв'язку за співвідношеннями:

$$\xi_1(t') = \frac{|t'_p|}{t_T}; \quad \xi_1(t'') = \frac{|t''_p|}{t_T}; \quad \xi_1(t''') = \frac{|t'''_p|}{t_T}, \quad (57)$$

а ступінь нелінійності – за співвідношеннями:

$$\xi_2(t') = \frac{t_T}{|t'_p|}; \quad \xi_2(t'') = \frac{t_T}{|t''_p|}; \quad \xi_2(t''') = \frac{t_T}{|t'''_p|}; \quad (58)$$

• **за добутком $\sigma_r \cdot z$ ($q=1-\alpha/2$)**, де $\sigma_r = \frac{1}{\sqrt{n-3}} = 0,4472$ – середнє квадратичне

відхилення нормального розподілу випадкової величини перетворення Фішера (z); $z_q = z_T$ ($q=1-\alpha/2$) $= z_{0,975} = 1,96$ [79] – квантиль нормованого нормального розподілу [79], тоді добуток $(z_T \cdot \sigma_r) = 0,8765$, розраховуючи значення випадкової величини z_p перетворення Фішера:

$$z'_p = \frac{1}{2} \ln \left(\frac{1+r_p}{1-r_p} \right); \quad (59)$$

$$z''_p = \frac{1}{2} \ln \left(\frac{1+R_p}{1-R_p} \right); \quad (60)$$

$$z'''_p = \frac{1}{2} \ln \left(\frac{1+\bar{R}_p}{1-\bar{R}_p} \right); \quad (61)$$

та визначаючи ступінь лінійності лінійного зв'язку за співвідношеннями:

$$\xi_1(z') = \frac{|z'_p|}{(\sigma_r \cdot z_q)}; \quad \xi_1(z'') = \frac{|z''_p|}{(\sigma_r \cdot z_q)}; \quad (62)$$

$$\xi_1(z''') = \frac{|z'''_p|}{(\sigma_r \cdot z_q)},$$

а ступінь нелінійності – за співвідношеннями:

Таблиця 7

Коефіцієнти кореляцій між питомими інтенсивностями об'ємного зношування композиту та інваріантними комбінаціями спектральних моментів, частинного та узагальненого параметрів широкосмугастости спектру анізотропної шорсткої поверхні металевго контртіла

Величина	Шлях тертя			
	0...50км (I ₁)	200...300км (I ₄)	300...400км (I ₅)	300-400км (I ₅ ')
Інваріантні комбінації спектральних моментів (M _i)	Коефіцієнти кореляцій зв'язків інтенсивностей зношування (I _i) та інваріантних комбінацій спектральних моментів M _i			
M ₁	0,943	0,708	0,252	0,749
M ₂	0,881	0,825	0,667	0,912
M ₃	0,834	0,785	0,622	0,893
M ₄	0,612	0,584	0,914	0,608
M ₅	0,675	0,621	0,797	0,637
M ₆	0,510	0,531	0,856	0,549
M ₇	0,582	0,488	0,831	0,520
Частинні параметри широкосмугастости спектру (α _i)	Частинні інваріантні комбінації коефіцієнтів кореляцій (R _i) зв'язків I _j = f(α _i)			
α ₁ (R ₁)	0,7436	0,6075	0,5177	0,5475
α ₂ (R ₂)	0,8201	0,6460	0,4514	0,5736
α ₃ (R ₃)	0,6196	0,5524	0,4849	0,4944
α ₄ (R ₄)	0,7071	0,5076	0,4707	0,4683
α ₅ (R ₅)	0,8297	0,6710	0,5953	0,5711
α ₆ (R ₆)	0,9151	0,7135	0,5191	0,5983
α ₇ (R ₇)	0,6914	0,6101	0,5576	0,5156
α ₈ (R ₈)	0,7890	0,5607	0,5413	0,4884
Узагальнений параметр широкосмугастости спектру (α)	Середні значення узагальненого коефіцієнта кореляцій R _k зв'язків I _j = f(α _k)			
α _Q ($\overline{R}_Q$)	0,7743	0,6151	0,5211	0,5358
α _q ($\overline{R}_q$)	0,7694	0,6119	0,5192	0,5340
α _a ($\overline{R}_a$)	0,7645	0,6086	0,5173	0,5322
α _g ($\overline{R}_g$)	0,7595	0,6053	0,5154	0,5303
α _h ($\overline{R}_h$)	0,7544	0,6020	0,5135	0,5285

$$\xi_2(Z') = \frac{(\sigma_r \cdot Z_q)}{|Z_p'|}; \quad \xi_2(Z'') = \frac{(\sigma_r \cdot Z_q)}{|Z_p''|}; \quad \xi_2(Z''') = \frac{(\sigma_r \cdot Z_q)}{|Z_p'''|}. \quad (63)$$

Результати розрахунків за (39) – (63) перевірки статистичних нульових гіпотез для генеральних коефіцієнтів кореляцій:

$$H_0: \rho' = 0; \quad H_0: \rho'' = 0; \quad H_0: \rho''' = 0$$

$$\begin{matrix} \uparrow \text{оцінка} & \uparrow \text{оцінка} & \uparrow \text{оцінка} \\ r_p \neq 0 & R_p \neq 0 & \overline{R}_p \neq 0 \end{matrix} \quad (64)$$

зведені в табл. 8.

Як видно з табл. 7, за оцінками значущости коефіцієнтів лінійних кореляцій лінійного зв'язку I_j = f(M_i) спостерігаються такі нерівності за I_i та шляхом тертя у мінорантному ряді впливу M_i на I_i:

$$S_1 = 0 \dots 50 \text{ км (I}_1\text{)}: \quad [(M_1) > (M_2, M_3)] > (M_4, M_5, M_6, M_7); \quad (65)$$

$$S_4=200\ldots 300 \text{ км } (I_4):$$

$$[(M_2, M_3) > (M_1)] > (M_4, M_5, M_6, M_7); \quad (66)$$

$$S_5=300\ldots 400 \text{ км } (I_5):$$

$$[(M_4, M_5, M_6, M_7)] > (M_2, M_3) > (M_1); \quad (67)$$

$$S_5'=300-400 \text{ км } (I_5'): \\ [(M_2, M_3) > (M_1)] > (M_4, M_5, M_6, M_7). \quad (68)$$

Таким чином, закономірності, що виявлені для ізотропних поверхонь, аналогічно проявляються і для анізотропних поверхонь за (65)-(68).

Результати (табл. 7) дозволили скласти мінорантні ряди за величиною щільності кореляційних зв'язків $I_j = f(\alpha_i)$ за частинними інваріантними комбінаціями коефіцієнтів лінійних кореляцій (R_i) для певних шляхів тертя S_j :

$$S_1=0\ldots 50 \text{ км } (I_1):$$

$$[\alpha_6 > \alpha_5 > \alpha_2 > \alpha_8 > \alpha_1 > \alpha_4] > \alpha_7 > \alpha_3; \quad (69)$$

$$S_4=200\ldots 300 \text{ км } (I_4):$$

$$[\alpha_6] > \alpha_5 > \alpha_2 > \alpha_7 > \alpha_1 > \alpha_8 > \alpha_3 > \alpha_4; \quad (70)$$

$$S_5=300\ldots 400 \text{ км } (I_5):$$

$$\alpha_5 > \alpha_7 > \alpha_8 > \alpha_6 > \alpha_1 > \alpha_3 > \alpha_4 > \alpha_2; \quad (71)$$

$$S_5'=300-400 \text{ км } (I_5'): \\ \alpha_6' > \alpha_2' > \alpha_5' > \alpha_1' > \alpha_7' > \alpha_3' > \alpha_8' > \alpha_4'. \quad (72)$$

Як видно з табл. 7, величини узагальненого параметра широкосмугастості СЩ анізотропної поверхні і його впливу на I_j для всіх шляхів тертя можна розташувати у мінорантний ряд:

$$\alpha_Q > \alpha_q > \alpha_a > \alpha_g > \alpha_h, \quad (73)$$

при цьому для шляху тертя $\Delta S_j=0\ldots 50$ км цей ряд відповідає значущим коефіцієнтам кореляцій.

Як видно з табл. 8 та вище наведеної аналізи, всі 3 методи перевірки нульової гіпотези та значущості вибірових коефіцієнтів кореляцій привели до однакових якісних результатів:

• **на початку тертя ($\Delta S_1=0\ldots 50$ км)** інтенсивність зношування композиту (I_1) лінійно залежить від інваріантних комбінацій моментів спектральної щільності (СЩ) шорсткої, анізотропної вихідної поверхні контртіла, в першу чергу від M_1 , яка пов'язана із нульовим моментом СЩ – з висотою нерівностей [ступінь лінійності кореляційного зв'язку $\xi_1=1,334$ за $r_{кр}$; $\xi_1=2,837$ за t_T ; $\xi_1=2,013$ за $(z_T \cdot \sigma_z)$], а потім – від інваріантних комбінацій M_2, M_3 , які пов'язані моментами СЩ другого порядку – із градієнтом вихідної поверхні [ступінь лінійності кореляційного зв'язку $\xi_1=1,247$ та $1,180$ відповідно M_2 та M_3 за $r_{кр}$; $\xi_1=1,864$ та $1,513$ відповідно за t_T ; $\xi_1=1,575$ та $1,370$ відповідно за $(z_T \cdot \sigma_z)$] і далі нелінійно залежить від інваріантних комбінацій M_4, M_5, M_6, M_7 , які пов'язані із кривиною вихідної поверхні у вершинах нерівностей – моментами СЩ четвертого порядку [ступінь нелінійності кореляційного зв'язку $\xi_2=1,047-1,386$ для M_4-M_7 за $r_{кр}$; $\xi_2=1,092-1,685$ для M_4-M_7 за t_T ; $\xi_2=1,069-1,558$ для M_4-M_7 за $(z_T \cdot \sigma_z)$];

• **на шляху тертя 200-300 км провідну роль** відіграє градієнт поверхні – інваріантні комбінації M_2, M_3 , які пов'язані з моментами другого порядку [ступінь лінійності кореляційного зв'язку $\xi_1=1,111-1,167$ за $r_{кр}$; $\xi_1=1,269-1,461$ за t_T ; $\xi_1=1,207-$

$1,337$ за $(z_T \cdot \sigma_z)$], а потім висота нерівностей – інваріантна комбінація M_1 , яка пов'язана з нульовим моментом СЩ [$\xi_1=1,002$ за $r_{кр}$; $\xi_1=1,004$ за t_T ; $\xi_1=1,008$ за $(z_T \cdot \sigma_z)$], а потім нелінійно I_4 залежить від M_4, M_5, M_6, M_7 , які пов'язані із моментами СЩ четвертого порядку – кривиною поверхні [ступінь нелінійності кореляційного зв'язку $\xi_2=1,138-1,448$ за $r_{кр}$; $\xi_2=1,261-1,787$ за t_T ; $\xi_2=1,206-1,643$ за $(z_T \cdot \sigma_z)$ для M_4-M_7];

• **при $\Delta S_j=300-400$ км головну роль** у зносостійкості композиту відіграє кривина поверхні контртіла – інваріантні комбінації моментів четвертого порядку СЩ вихідної поверхні M_4, M_5, M_6, M_7 [ступінь лінійності зв'язків $I_5=f(M_4, M_5, M_6, M_7)$ становить $\xi_1=1,128-1,293$ за $r_{кр}$; $\xi_1=1,321-2,255$ за t_T ; $\xi_1=1,244-1,770$ за $(z_T \cdot \sigma_z)$ для M_4-M_7], потім M_2, M_3 [$\xi_1=0,880-0,944$ за $r_{кр}$; $\xi_1=0,795-0,896$ за t_T ; $\xi_1=0,831-0,919$ за $(z_T \cdot \sigma_z)$], а після того – M_1 [$\xi_1=0,357$ за $r_{кр}$; $\xi_1=0,261$ за t_T ; $\xi_1=0,294$ за $(z_T \cdot \sigma_z)$]. При цьому між I_5 та інваріантними комбінаціями M_1 , пов'язаним з моментом нульового порядку – висотою нерівностей вихідної поверхні існує нелінійний зв'язок [ступінь нелінійності кореляційного зв'язку $I_5=f(M_1)$ становить $\xi_2=2,804$ за $r_{кр}$; $\xi_2=3,836$ за t_T ; $\xi_2=3,403$ за $(z_T \cdot \sigma_z)$], а між I_5 та інваріантними комбінаціями M_2, M_3 , що пов'язані з моментами СЩ другого порядку – градієнтом вихідної поверхні [ступінь нелінійності кореляційних зв'язків $I_5=f(M_2, M_3)$ становить $\xi_2=1,060-1,136$ за $r_{кр}$; $\xi_2=1,116-1,258$ за t_T ; $\xi_2=1,088-1,204$ за $(z_T \cdot \sigma_z)$ для M_2, M_3];

• **якщо при $\Delta S_5'=300-400$ км давати оцінку** сили зв'язку $I_5=f(M_1')$, де M_1' – інваріантні комбінації моментів СЩ не вихідної поверхні, а тієї, що утворилася у процесі тертя та зношування на момент $S=300$ км, то ми повертаємося до оцінок (більш значущих кількісно) кореляційних зв'язків $I_5'=f(M_1')$, що відповідають зв'язку $I_4=f(M_1)$ на шляху тертя $\Delta S_4=200\ldots 300$ км: інтенсивність зношування композиту лінійно залежить, в першу чергу, від інваріантних комбінацій M_2, M_3 , що пов'язані з моментами СЩ другого порядку шорсткої поверхні на початковий момент шляху тертя $S=300$ км [ступінь лінійності кореляційного зв'язку $I_5'=f(M_2, M_3)$ становить $\xi_1=1,264-1,291$ за $r_{кр}$; $\xi_1=1,986-2,226$ за t_T ; $\xi_1=1,639-1,756$ за $(z_T \cdot \sigma_z)$], а потім лінійно залежить від інваріантної комбінації M_1 , що пов'язана з моментом нульового порядку – висотою нерівностей шорсткої поверхні на початку тертя $S=300$ км [ступінь лінійності кореляційного зв'язку $I_5'=f(M_1')$ становить $\xi_1=1,060$ за $r_{кр}$; $\xi_1=1,132$ за t_T ; $\xi_1=1,107$ за $(z_T \cdot \sigma_z)$]. При цьому I_5' нелінійно залежить від інваріантних комбінацій M_4, M_5, M_6, M_7 , які пов'язані з моментами СЩ четвертого порядку шорсткої поверхні на момент шляху тертя $S=300$ км – кривиною поверхні [ступінь нелінійності кореляційного зв'язку $I_5'=f(M_4, M_5, M_6, M_7)$ становить $\xi_2=1,109-1,359$ за $r_{кр}$; $\xi_2=1,209-1,641$ за t_T ; $\xi_2=1,164-1,521$ за $(z_T \cdot \sigma_z)$].

Таблиця 8

Значущість і сила лінійних зв'язків (для $\alpha=0,05$) між питомою інтенсивністю об'ємного зношування (I_j) композиту на основі ПТФЕ + 20% карбонізованого волокна УТМ-8 та інваріантних комбінацій моментів (M_i) спектральної щільності (СП) анізотропної поверхні контртіла із сталі 45, параметрами широко-смуғастости (α_i) СП та узагальненого параметра широкосмуғастости СП цієї спряженої поверхні

Величина	Ступінь лінійности (ξ_1) та ступінь нелінійности (ξ_2) кореляційних зв'язків $I_j = f(M_i)$, $I_j = f(\alpha_i)$, $I_j = f(\alpha)$ на шляху тертя							
	0...50км (I_1)		200...300км (I_4)		300...400км (I_5)		300-400км (I_5')	
	ξ_1	ξ_2	ξ_1	ξ_2	ξ_1	ξ_2	ξ_1	ξ_2
А. За критичним коефіцієнтом кореляцій ($r_{кр}$)								
M_1	1,334	0,749	1,002	0,998	0,357	2,804	1,060	0,944
M_2	1,247	0,802	1,167	0,857	0,944	1,060	1,291	0,775
M_3	1,180	0,847	1,111	0,900	0,880	1,136	1,264	0,791
M_4	0,866	1,155	0,826	1,210	1,293	0,773	0,860	1,162
M_5	0,955	1,047	0,879	1,138	1,128	0,887	0,901	1,109
M_6	0,722	1,386	0,751	1,331	1,211	0,826	0,777	1,287
M_7	0,824	1,214	0,691	1,448	1,176	0,850	0,736	1,359
α_1	1,052	0,950	0,860	1,163	0,733	1,365	0,775	1,291
α_2	1,161	0,862	0,914	1,094	0,639	1,566	0,812	1,232
α_3	0,877	1,141	0,782	1,279	0,686	1,457	0,700	1,429
α_4	1,001	0,999	0,718	1,392	0,666	1,501	0,663	1,509
α_5	1,174	0,852	0,950	1,053	0,842	1,187	0,808	1,237
α_6	1,295	0,772	1,010	0,991	0,735	1,361	0,847	1,181
α_7	0,978	1,022	0,863	1,158	0,789	1,267	0,730	1,371
α_8	1,116	0,896	0,793	1,260	0,766	1,306	0,691	1,447
α_Q	1,096	0,913	0,870	1,149	0,737	1,356	0,758	1,319
α_q	1,089	0,919	0,866	1,155	0,735	1,361	0,756	1,323
α_a	1,082	0,924	0,861	1,161	0,732	1,366	0,753	1,328
α_g	1,075	0,931	0,857	1,168	0,729	1,371	0,750	1,333
α_h	1,068	0,937	0,852	1,174	0,727	1,376	0,748	1,337
Б. За критерієм Ст'юдента (t_T)								
M_1	2,837	0,353	1,004	0,997	0,261	3,836	1,132	0,884
M_2	1,864	0,537	1,461	0,684	0,896	1,116	2,226	0,449
M_3	1,513	0,661	1,269	0,788	0,795	1,258	1,986	0,504
M_4	0,775	1,291	0,720	1,389	2,255	0,443	0,767	1,305
M_5	0,916	1,092	0,793	1,261	1,321	0,757	0,827	1,209
M_6	0,594	1,685	0,627	1,594	1,658	0,603	0,658	1,521

Продовження табл. 8

M ₇	0,716	1,396	0,560	1,787	1,495	0,669	0,609	1,641
α_1	1,113	0,898	0,766	1,306	0,606	1,651	0,655	1,527
α_2	1,435	0,697	0,847	1,180	0,506	1,975	0,701	1,427
α_3	0,790	1,266	0,663	1,508	0,555	1,802	0,569	1,756
α_4	1,001	0,999	0,590	1,696	0,534	1,873	0,531	1,885
α_5	1,488	0,672	0,906	1,104	0,742	1,348	0,696	1,436
α_6	2,272	0,440	1,019	0,981	0,608	1,645	0,748	1,338
α_7	0,958	1,044	0,771	1,297	0,672	1,487	0,602	1,660
α_8	1,286	0,778	0,678	1,475	0,644	1,552	0,560	1,785
α_Q	1,225	0,816	0,781	1,281	0,611	1,636	0,635	1,574
α_q	1,206	0,829	0,774	1,291	0,608	1,644	0,632	1,582
α_a	1,187	0,842	0,768	1,302	0,605	1,653	0,629	1,589
α_g	1,169	0,856	0,761	1,314	0,602	1,661	0,626	1,597
α_h	1,150	0,869	0,755	1,325	0,599	1,669	0,623	1,605
В. За перетворенням Фішера та добутком ($z_T \cdot \sigma_z$)								
M ₁	2,013	0,497	1,008	0,993	0,294	3,403	1,107	0,903
M ₂	1,575	0,635	1,337	0,748	0,919	1,088	1,756	0,569
M ₃	1,370	0,730	1,207	0,828	0,831	1,204	1,639	0,610
M ₄	0,813	1,231	0,763	1,311	1,770	0,565	0,805	1,242
M ₅	0,935	1,069	0,829	1,206	1,244	0,804	0,859	1,164
M ₆	0,642	1,558	0,675	1,482	1,458	0,686	0,704	1,421
M ₇	0,759	1,317	0,609	1,643	1,359	0,736	0,658	1,521
α_1	1,094	0,915	0,804	1,243	0,654	1,529	0,701	1,426
α_2	1,320	0,758	0,877	1,141	0,555	1,802	0,745	1,343
α_3	0,826	1,210	0,709	1,410	0,604	1,656	0,618	1,618
α_4	1,006	0,995	0,638	1,567	0,583	1,715	0,580	1,726
α_5	1,354	0,738	0,927	1,079	0,783	1,278	0,741	1,350
α_6	1,778	0,563	1,020	0,980	0,656	1,524	0,788	1,269
α_7	0,971	1,030	0,809	1,236	0,718	1,393	0,651	1,537
α_8	1,219	0,820	0,723	1,383	0,691	1,446	0,609	1,642
α_Q	1,176	0,850	0,818	1,222	0,659	1,517	0,683	1,465
α_q	1,162	0,860	0,812	1,231	0,656	1,524	0,680	1,471
α_a	1,149	0,870	0,806	1,240	0,653	1,531	0,677	1,478
α_g	1,135	0,881	0,800	1,250	0,650	1,538	0,674	1,484
α_h	1,122	0,892	0,794	1,259	0,647	1,545	0,671	1,491

У табл. 8 жирним шрифтом відмічені значущі коефіцієнти кореляцій.

При оцінці (табл. 8) щільності кореляційних зв'язків між інтенсивністю зношування композиту (I_j) та частинними параметрами широко-смугастості спектрів (α_i) анізотропної поверхні контртіла, які пов'язані з інваріантними комбінаціями (M_i), знайдено, що для I_j лише з $\alpha_1=f(M_1, M_2, M_4)$, $\alpha_2=f(M_1, M_5, M_6)$, $\alpha_4=f(M_1, M_2, M_7)$, $\alpha_5=f(M_1, M_3, M_4)$, $\alpha_6=f(M_1, M_3, M_5)$, $\alpha_8=f(M_1, M_3, M_7)$ вихідної поверхні на шляху тертя $\Delta S_1=0\ldots 50$ км та з $\alpha_6=f(M_1, M_3, M_5)$ вихідної поверхні на шляху тертя $\Delta S_2=200\ldots 300$ км існує надійний лінійний зв'язок зі ступенем лінійності $\xi_1=1,001-1,295$ за $r_{кр}$; $\xi_1=1,001-2,272$ за t_T ; $\xi_1=1,006-1,778$ за $(z_T \cdot \sigma_z)$. Для решти випадків – кореляційні зв'язки нелінійні зі ступенями нелінійності $\xi_2=1,022-1,566$ за $r_{кр}$; $\xi_2=1,044-1,975$ за t_T ; $\xi_2=1,030-1,802$ за $(z_T \cdot \sigma_z)$.

Створення узагальненого параметра широко-смугастості α на основі частинних параметрів широко-смугастості спектру анізотропної поверхні за середніми величинами, дозволяє дати оцінку сили кореляційних зв'язків $I_j=f(\alpha)$, провівши розрахунки коефіцієнтів кореляцій для залежностей $I_j=f(\alpha_k)$, де k відноситься до кубічної (Q), квадратичної (q), арифметичної (a), геометричної (g) та гармонійної (h) середньої α [необхідність розрахунку α для k -середніх обґрунтовано неповною розкритою природою та механізмом процесу зношування на анізотропній поверхні під час використання одного (узагальненого) параметра широко-смугастості спектру)].

Як видно з табл. 8, спостерігається лінійна залежність $I_j=f(\alpha_k)$ (для всіх k) лише для початкового шляху тертя $\Delta S_j=0\ldots 50$ км зі ступенями лінійності $\xi_1=1,068-1,096$ за $r_{кр}$; $\xi_1=1,150-1,225$ за t_T ; $\xi_1=1,122-1,176$ за $(z_T \cdot \sigma_z)$. Для решти шляхів тертя та всіх k спостерігається нелінійна кореляція для залежностей $I_j=f(\alpha_k)$ зі ступенями нелінійності $\xi_2=1,149-1,376$ за $r_{кр}$; $\xi_2=1,281-1,669$ за t_T ; $\xi_2=1,222-1,545$ за $(z_T \cdot \sigma_z)$.

Висновки

1. Показано, що інтенсивність зношування полімерних композитів на основі відносно м'якої матриці – політетрафторетилену (ПТФЕ) і карбонізованого вуглецевого волокна та на основі жорстколанцюгової, твердої матриці – ароматичного поліаміду (АПА) і графітованого вуглецевого волокна під час динамічного контакту з металевими та полімернокомпозитними поверхнями в режимі помірних питомих навантажень та над-граничних і граничних навантажень у середовищі вологого повітря, дистильованій воді, 40%-вій та 98%-вій оцтовій кислоті сильно залежить від вихідного моменту нульового порядку спектральної щільності спряженої шорсткої поверхні лише на початку тертя та зношування, при цьому ця залежність: 1) зростає у 4,7-43,6 рази із збільшенням моменту нульового порядку від 0,014 до 6,25 мкм²

(зокрема, збільшення моменту нульового порядку у 434 рази приводить до зростання інтенсивності зношування лише у 9,2 рази); 2) зменшується у 1,8-15,3 рази під час зростання шляху (часу) випробувань від $\Delta S=0\ldots 50$ км до 200...1100 км для композиту на основі ПТФЕ та у 1,3-2,6 рази – від $\Delta S=0\ldots 50$ км до $\Delta S=100\ldots 200$ км для композиту на основі АПА; 3) малочутлива до виду контакту та коефіцієнта взаємного перекриття площина зразка – контртіло від мінімального до максимального (КВП=1,0); 4) максимальна – для м'яких (У8) та твердих (45) вуглецевих сталей, слабка (38ХМЮ) та сильна (10Х18Н9Т, 10Х17Н13М3Т) і мінімальна – для міді М1, мідних стопів та полімерного композиту графелон-20 на основі АПА. Такі результати вимагають ретельного дослідження залежностей інтенсивностей зношування від моментів СЩ не лише нульового, зв'язаного з висотним параметром, а й другого, зв'язаного з градієнтом поверхні та четвертого, зв'язаного з кривинами мікронерівностей у вершині, порядків.

2. Знайдено, що зміни моменту нульового порядку СЩ шорстких поверхонь пари сталь – карбопластик на основі ароматичного поліаміду та вуглецевих волокон у процесі динамічного контакту залежать від типу та властивостей вуглецевих волокон, а саме від природи вихідного органічного волокнистого матеріалу, його температури кінцевої термообробки, від міцності та модуля пружності вуглецевого волокна, типу покриття поверхні вуглецевого волокна тощо.

3. Питома інтенсивність об'ємного зношування карбопластика на основі ПТФЕ та карбонізованих волокон під час динамічного контакту з поверхнею контртіла сталі 45 залежить від вихідних моментів СЩ нульового, другого та четвертого порядків поверхні контртіла у більшій степені на початку шляху тертя та зношування $\Delta S=0\ldots 50$ км, ніж $\Delta S=300-400$ км під час випробувань у вологому повітрі в режимі поміркованих питомих навантажень, тобто топографія поверхні спряженого металу є домінуючим фактором у визначенні величини зносу карбопластиків не тільки на початку тертя (тобто пов'язане з параметрами вихідної поверхні), але і в процесі тертя, коли спряжена поверхня твориться самим композитом.

4. Питома інтенсивність об'ємного зношування карбопластика на основі ПТФЕ та карбонізованих волокон під час динамічного контакту з поверхнею контртіла залежить від вихідних моментів СЩ нульового, другого та четвертого порядків поверхні контртіла зі спада Бр. ОФ 6,5-0,15 у меншій степені, ніж для сталі 45 під час випробувань у дистильованій воді в режимі надграничних навантажень, тобто інтенсивність зношування карбопластиків у більшій степені залежить від параметрів шорсткості спряжених сталевих поверхонь, ніж для мідних стопів під час динамічного контакту у рідких середовищах у режимі високих навантажень.

5. За ізотропною моделлю у процесі динамічного контакту зразка полімерного композиту флубон-15(20) – сталі 45 від 0 до 1200 км розподіл висот вершин мікрошорсткості сталі прагне до нормального розподілу Гавса, не досягаючи його, а після певної тривалості контакту відбувається коливання розподілу біля визначеної кривої розподілу, а кривини на початку контакту збільшуються, а потім зменшуються і амплітуда цього коливального процесу залежить від вихідних параметрів шорсткості, а для характеристик шорсткості поверхонь зразків полімерного композиту спостерігаються аналогічні зміни, але з меншою амплітудою коливань.

6. Кореляційна аналіза залежностей інтенсивності зношування полімерного композиту флубон-15(20) від моментів СЩ нульового, другого і четвертого порядків ізотропної спряженої металевої поверхні дозволила виявити такі закономірності: 1) із збільшенням тривалості динамічного контакту домінування вихідного моменту нульового порядку змінюється на вихідні моменти другого, а потім четвертого порядку, тобто кривини визначають зношування полімерних композитів під час довготривалого динамічного контакту; 2) для моментів, що визначені перед певним етапом випробувань, моменти нульового порядку з часом контактування поступаються по чергово змінюючому лідерству другого та четвертого порядків; 3) післядія параметрів шорсткості поверхонь, що утворилася після динамічного контакту 0, 50, 100, ..., 900 км на інтенсивність зношування за 900-1000 км вираже-

на по чергово через моменти СЩ (частіше) четвертого, ніж другого чи (ще менше) нульового порядків, а самі процеси тертя та зношування визначають величину моментів СЩ нульового порядку на початку динамічного контакту і четвертого порядку під час довготривалого контакту.

7. У науковий обіг уперше введено означення частинних та узагальненого параметрів широко-смугастості СЩ анізотропної шорсткої поверхні та, за принципом аналогії, частинні та узагальнені коефіцієнти кореляцій, використовуючи які встановлено, що на початку динамічного контакту $\Delta S=0...50$ км інваріантні комбінації металевого контргіла, що зв'язані з нульовим моментом (з висотним параметром), у більшій степені лінійно впливають на інтенсивність зношування карбопластика, ніж інваріантні комбінації, що пов'язані із спектральними моментами другого порядку (градієнтом поверхні), а вплив інваріантних комбінацій, що пов'язані з моментами четвертого порядку, впливають нелінійно:

- під час динамічного контакту ($\Delta S=200-300$ км) цей вплив аналогічний, лише різниця полягає у тому, що лідером стають інваріанти, що пов'язані з градієнтом поверхні (лінійно), потім з висотою нерівностей (лінійно) і нелінійно із кривою;

- під час більш довгого динамічного контакту $\Delta S>300$ км лідером стають інваріанти, що пов'язані з кривою (лінійно), потім градієнтом поверхні (нелінійно) та значно менше висотою мікронерівностей (нелінійно).

Література

1. **Антифрикционная композиция:** А.с. 1078907 (СССР), МКИ С08L27/18; С 08J5/16/ Г.А. Сиренко, С.А. Назаров, В.Ф. Денисенков, В.П. Захаренко, И.И. Новиков, А.Ф. Будник. - №3494190. - Заявл. 25.06.82. - Зареестр. в Госреестре СССР 8.11.83. - Опубл. 1984. - Бюл. №9.
2. **Антифрикционная композиция:** А.с. 1400040 (СССР), МКИ С08J5/16; С08L77/08/ Г.А. Сиренко, Г.М. Сорокин, С.Н. Тараненко. - №4050632. - Заявл. 7.04.86. - Зареестр. в Госреестре изобр. СССР 1.02.88. - Бюл. №20.
3. **Антифрикционная композиция** графелон - 47: А.с. 1322664 (СССР), МКИ С08L77/10/ Г.А. Сиренко, Г.М. Сорокин, В.Ф. Вельбой, С.Н. Тараненко, С.С. Кононюк. - №3972560. - Заявл. 25.10.85. - Зареестр. в Госреестре изобр. СССР 8.03.87. - Бюл. №25.
4. **Антифрикционная композиция** флубон - 15: А.с. 1244933 (СССР), МКИ С08J5/16; С08L27/18/ Г.А. Сиренко, Н.И. Кретов, В.П. Сви́дeрський, Б.О. Таланкин, С.С. Кононюк. - №3697338. - Заявл. 30.11.83. - Зареестр. в Госреестре изобр. СССР 15.03.86. - Бюл. №26.
5. **Антифрикционная композиция** флубон - ПУ: А.с. 194601 (СССР), МКИ F16C33/12/ Г.А. Сиренко, В.Г. Морозов, А.Ф. Будник, С.А. Назаров, В.Ф. Денисенков. - №3047698. - Заявл. 2.08.82. - Зареестр. в Госреестре изобр. СССР 1.11.83.
6. **Антифрикционная самосмазывающаяся** композиция "Графелон - 4ДПТ": А. с. 526252 (СССР), МКИ С08L77/00; С08D5/16/ Г.А. Сиренко, И.И. Новиков, В.Д. Герасимов, В.П. Сви́дeрський, Н.Д. Журавлёв, Д.С. Фондаминский. - №2106074. - Заявл. 18.02.75. - Зареестр. в Госреестре изобр. СССР 28.04.76.
7. **Антифрикционный самосмазывающийся** материал: А. с. 110292 (СССР), МКИ С08J5/16; С08L27/18/ Г.А.Сиренко. - №2211791. - Заявл. 18.11.76. - Зареестр. в Госреестре изобр. СССР 3.11.77.
8. **Бартенев Г.М., Лаврентьев В.В.** Трение и износ полимеров. - Ленинград: Химия, 1972. - 240 с.
9. **Боуден Ф.П., Тейбор Д.** Трение и смазка твердых тел / Пер. с англ. Н.М. Михина, А.А. Силина. - Москва: Машиностроение, 1968. - 544 с.
10. **Буш А.В., Гибсон Р.Д., Кио Г.П.** Шероховатые поверхности с сильной анизотропией // Проблемы трения и смазки. - 1979. - Т. 101. - Сер. F. - №1. - С. 16.

11. Буше Н.А., Копытько В.В. Совместимость трущихся поверхностей. – Москва: Наука, 1981. – 127 с.
12. Гаркунов Д.Н. Триботехника. – Москва: Машиностроение, 1985. – 424 с.
13. Гупта П.К., Кук Н.Х. Статистический анализ механического взаимодействия шероховатых поверхностей // Проблемы трения и смазки. – 1972. – Т. 94, № 1. – С. 14.
14. Демкин Н.Б. Контактное взаимодействие шероховатых поверхностей. – Москва: Наука, 1970. – 227 с.
15. Евдокимов В.Д. Реверсивность трения и качество машин. – Київ: Техніка, 1977. – 148 с.
16. Композиция для получения антифрикционного материала флубон – ДМ: А.с. 181484 (СССР), МКИ F16C33/12/ Г.А.Сиренко, И.И. Новиков, В.П. Захаренко, В.Г. Морозов, А.К. Пугачев, С.А. Назаров. – №3014392. – Заявл. 20.03.81. – Зареестр. в Госреестре изобр. СССР 2.12.82.
17. Костецкий Б.И. Трение, смазка и износ в машинах. – Киев: Техніка, 1970. – 396 с.
18. Крагельский И.В., Добычин М.Н., Комбалов В.С. Основы расчетов на трение и износ. – Москва: Машиностроение, 1977. – 526 с.
19. Крагельский И.В. Трение и износ. – Москва: Машиностроение, 1968. – 480 с.
20. Крагельский И.В. Трение покоя двух шероховатых поверхностей // Известия АН СССР, ОТН. – 1948. – № 10. – С. 1621.
21. Крагельский И.В. Фрикционные взаимодействия твердых тел // Трение и износ. – 1980. – Т. 1, № 1. – С. 12-29.
22. Кузишин О.В., Сиренко О.Г., Мідак Л.Я., Сиренко Г.О. Критерії оцінки розподілу мікронеровностей на поверхні твердого тіла // Фізика і хімія твердого тіла. – 2008. – Т. 9, № 2. – С. 407-414.
23. Лонге-Хиггинс М.С. Статистическая геометрия случайных поверхностей // Гидродинамическая неустойчивость. – Москва: Мир, 1964. – С. 124-167.
24. Любарский И.М., Палатник Л.С. Металлофизика трения: Серия «Успехи современного материаловедения». – Москва: Металлургия, 1976. – 176 с.
25. Михин Н.М. Внешнее трение твердых тел. – Москва: Наука, 1977. – 222 с.
26. Мур Д. Трение и смазка эластомеров / Пер. с англ. Г.И. Бродского. – Москва: Химия, 1977. – 264 с.
27. Найяк П.Р. Применение модели случайного поля для исследования шероховатых поверхностей // Проблемы трения и смазки. – 1971. – Т. 93. – Сер. F. – № 3. – С. 85-95.
28. Полимерная композиция: А. с. 558518 (СССР), МКИ C08L77/06/ Г.А.Сиренко, В.Д. Герасимов, И.И. Новиков, В.П. Сви́дєрський, Н.Д. Журавлєв, Л.Б. Соколов, В.Г. Морозов, Н.М. Черненко, В.П. Захаренко, А.Т. Каверов, Г.Н. Багров. – №2037112. – Заявл. 17.06.74. – Зареестр. в Госреестре изобр. СССР 21.01.77.
29. Польшер Г., Майсснер Ф. Основы трения и изнашивание / Пер. с нем. О.Н. Озерского, В.Н. Пальянова. – Москва: Машиностроение, 1984. – 264 с.
30. Семенюк Н.Ф., Бачинская Н.К. Слияние пятен контакта при нагружении шероховатых, сильно анизотропных поверхностей // Проблемы трибологии. – 1998. – № 3. – С. 103-107.
31. Семенюк Н.Ф. Исследования топографии поверхностей методом случайного поля и разработка расчетных методов оценки фактической площади контакта при трении твердых тел: Дис. ... канд. техн. наук: 05.02.04. – Якутск: Ин-т физико-техн. проблем Севера СО ЯФ АН СРСР, 1983 – 149 с.
32. Семенюк Н.Ф., Калда Г.С., Соколан Е.С. Использование метода случайных полей при расчете параметров шероховатости, влияющих на тепловые процессы в трущихся телах // Проблемы трибологии. – 1996. – № 1.
33. Семенюк Н.Ф., Калмыкова Т.Ф. Фактическая площадь упругого контакта анизотропной шероховатой поверхности с гладкой // Трение и износ. – 1983. – Т. 4, № 3. – С. 467-475.
34. Семенюк Н.Ф., Романишина О.В. Предварительное смещение шероховатых изотропных поверхностей. I. // Проблемы трибологии. – 1997. – № 4. – С. 90-101.
35. Семенюк Н.Ф., Романишина О.В. Рассеяние энергии на единичном контакте в режиме предварительного смещения // Проблемы трибологии. – 1997. – № 2. – С. 52-56.
36. Семенюк М.Ф., Сиренко Г.О., Солтис Л.М. Градієнт анізотропної нано- та мікрошорсткої поверхні твердого тіла, змодельованої випадковим полем // Фізика і хімія твердого тіла. – 2011. – Т. 12, № 1. – С. 200-207.
37. Семенюк М.Ф., Сиренко Г.О., Солтис Л.М. Контактні явища на гавсовських анізотропних та ізотропних шорстких поверхнях, змодельованих випадковим полем // Фізика і хімія твердого тіла. – 2011. – Т. 12, № 3. – С. 795-808.
38. Семенюк М.Ф., Сиренко Г.О., Солтис Л.М. Означення ізотропності нано- та мікрошорстких поверхонь твердих тіл під час математичного опису контактних явищ // Вісник Прикарп. нац. ун-ту ім. Василя Стефаника. Серія Хімія. – Івано-Франківськ: 2010. – Вип. IX. – С. 62-70.
39. Семенюк Н.Ф., Сиренко Г.А. Описание топографии анизотропных шероховатых поверхностей трения с помощью модели случайного поля: 1. Распределение высот вершин, средняя кривизна в вершинах, градиент поверхности // Трение и износ. – 1980. – Т. 1, № 3. – С. 465-471.
40. Семенюк Н.Ф., Сиренко Г.А. Описание топографии анизотропных шероховатых поверхностей

- трения с помощью модели случайного поля: 2. Полная кривизна, главные кривизны и отношение главных кривизн в вершинах микронеровностей, удельная площадь гауссовской поверхности и удельный объем зазора // Трение и износ. – 1980. – Т. 1, № 5. – С. 815-823.
41. **Семенюк Н.Ф., Сиренко Г.А.** Описание топографии анизотропных шероховатых поверхностей трения с помощью модели случайного поля: 3. Фактическая площадь контакта, коэффициент трения, термическое сопротивление, адгезионное взаимодействие с учетом деформации в зоне контакта // Трение и износ. – 1980. – Т. 1, № 6. – С. 1010-1019.
 42. **Семенюк Н.Ф., Сиренко Г.А.** Топография и контактные явления анизотропных шероховатых поверхностей трения // Тез. докл. Всесоюз. науч.-техн. конфер. «Трибоника и антифрикционное материаловедение». – Новочеркасск. 27-29.05.1980. – Новочеркасск: Изд-во Новочеркас. политех. ин-та, 1980. – С. 22.
 43. **Семенюк Н.Ф., Соколан К.С.** Кривизна в вершинах выступів поверхонь тертя поршневих ущільнень // Проблеми трибології. – 2000. – № 2.
 44. **Семенюк Н.Ф., Соколан Е.С.** Основное уравнение контактирования элементов бессмазочных поршневых уплотнений // Проблемы трибологии. – 2002. – № 1.
 45. **Семенюк Н.Ф.** Средние значения полной и средней кривизны в вершинах, высоты неровностей анизотропной шероховатой поверхности // Трение и износ. – 1986. – Т. 7, № 5. – С. 830-840.
 46. **Семенюк Н.Ф.** Средняя высота выступов шероховатой поверхности и плотность пятен контакта при контактировании шероховатой поверхности с гладкой // Трение и износ. – 1986. – Т. 7, № 1. – С. 85-90.
 47. **Семенюк Н.Ф., Терлецкая Е.В.** Моделирование шероховатых изотропных поверхностей. Сообщение I // Проблемы трибологии. – 1998. – № 1. – С. 83-89.
 48. **Семенюк Н.Ф., Терлецкая Е.В.** Моделирование шероховатых изотропных поверхностей. Сообщение II // Проблемы трибологии. – 1998. – № 1. – С. 90-97.
 49. **Сіренко Г., Кедик М.** Вплив анізотропної шорсткості поверхонь, змодельованих випадковим полем, на контактні явища // Вісник Прикарп. ун-ту ім. В. Стефаника. Сер. Хімія. – 2004. – Вип. IV. – С. 50-53.
 50. **Сіренко Г., Семенюк М.** Адгезія з деформацією в зоні контакту анізотропних шорстких поверхонь, змодельованих випадковим полем // Вісник Прикарп. ун-ту ім. В. Стефаника. Сер. Хімія. – 2001. – Вип. I. – С. 66-85.
 51. **Сіренко Г.О., Семенюк М.Ф., Солтис Л.М.** Методика експериментального дослідження нано- та мікروشорсткості поверхні за допомогою моделі випадкового поля // Вісник Прикарп. нац. ун-ту ім. Василя Стефаника. Серія Хімія. – Івано-Франківськ: 2010. – Вип. X. – С. 123-140.
 52. **Сіренко Г.О., Семенюк М.Ф., Солтис Л.М.** Розподіл кривин у вершинах мікро- та нанонерівностей шорстких поверхонь твердих тіл, змодельованих випадковим полем // Фізика і хімія твердого тіла. – 2010. – Т. 11, № 4. – С. 914-927.
 53. **Сіренко Г.О., Семенюк М.Ф., Солтис Л.М.** Щільність ймовірностей розподілу висот вершин шорстких поверхонь твердих тіл, змодельованих випадковим полем // Фізика і хімія твердого тіла. – 2010. – Т. 11, № 3. – С. 768-779.
 54. **Сіренко Г.О., Солтис Л.М.** Антифрикційні властивості карбопластика під час тертя по шорсткій ізотропній металевій поверхні в дистильованій воді // Матеріали Шостої Міжнародної науково-практичної конференції «Наукові дослідження – теорія та експеримент 2010» – м. Полтава, 17-19 травня 2010 р. – Полтава: ІнтерГрафіка, 2010. – Т. 5. – С. 81-84.
 55. **Сіренко Г.О., Солтис Л.М.** Антифрикційні властивості карбопластика під час тертя по шорсткій ізотропній поверхні сталі 45 без мащення // Матеріали V Міжнародної науково-технічної Web-конференції «Композиційні матеріали» – м. Київ, травень 2010 р. – Київ, 2010. – С. 102-103.
 56. **Сіренко Г.О., Солтис Л.М., Базюк Л.В.** Утворення та властивості поверхневих плівок під час фрикційного контакту пари полімерний композит – метал // Матеріали XII Міжнародної конференції «Фізика і технологія тонких плівок та наносистем». – 18-23 травня 2009 року, м. Івано-Франківськ, Україна – Івано-Франківськ: Прикарп. нац. ун-т ім. В. Стефаника, 2009. – Т. II. – С. 261-264.
 57. **Сіренко Г.О., Солтис Л.М.** Моделі нанометричної та мікрометричної шорсткості поверхні твердих тіл (огляд) // Фізика і хімія твердого тіла. – 2010. – Т. 11, № 2. – С. 423-446.
 58. **Сіренко Г.О., Солтис Л.М., Семенюк М.Ф.** Питома площа гавсовської анізотропної та ізотропної шорстких поверхонь // Вісник Прикарп. нац. ун-ту ім. Василя Стефаника. Серія Хімія. – Івано-Франківськ: 2011. – Вип. XII. – С. 133-151.
 59. **Сіренко Г.О., Солтис Л.М.** Трибоповерхневі властивості карбопластика під час тертя по шорсткій ізотропній металевій поверхні в дистильованій воді // Вісник Прикарп. нац. ун-ту ім. В. Стефаника. Сер. Хімія. – 2009. – Вип. VIII. – С. 99-101.
 60. **Сіренко Г.О., Солтис Л.М.** Трибоповерхневі властивості карбопластика під час тертя по шорсткій ізотропній поверхні сталі 45 без мащення // Вісник Прикарп. нац. ун-ту ім. В. Стефаника. Сер. Хімія. – 2009. – Вип. VII. – С. 104-106.

61. **Сіренко Г.О.** Створення антифрикційних матеріалів на основі порошків термостійких полімерів та вуглецевих волокон: Дис. на здобуття наук. ступеня докт. технічних наук: спец. 05.16.06 – порошкова металургія та композиційні матеріали, Хмельницький технологічний ін-т. – Захищ. 8.12.1997 в Ін-ті проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАНУ. – Київ, 1997. – 537 с.: іл., табл. – Бібліогр.: с. 432-451 (275 назв).
62. **Сіренко Г.А.** Осложнение контактных явлений поверхности уплотнительных материалов анизотропной микрошероховатости // Тез. докл. 3-го Всесою. совещания по уплотнительной технике. – Сумы: ВНИИкомпрессормаш, 1982. – С. 44-45.
63. **Сіренко Г.А., Семенюк Н.Ф.** Методика определения моментов спектральной плотности шероховатых поверхностей уплотнительной пары // Тез. докл. 3-го Всесою. совещания по уплотнительной технике. – Сумы: ВНИИкомпрессормаш, 1982. – С. 46-47.
64. **Солтис Л.М., Сіренко Г.О.** Контактні явища на нано- та мікрошорстких поверхнях твердих тіл, змодельованих випадковим полем // Матеріали V Міжнародної конференції «Сучасні проблеми фізичної хімії». – Донецьк, 5-8 вересня 2011 р. – Донецьк: Дон. нац. ун-т, 2011. – С. 216-217.
65. **Солтис Л.М., Сіренко Г.О., Мідак Л.Я.** Вплив орієнтації волокнистих наповнювачів полімерного композиту на зношування та параметри мікрошорсткості поверхонь тертя // Вісник Прикарп. нац. ун-ту ім. Василя Стефаника. Серія Хімія. – Івано-Франківськ: 2011. – Вип. XI. – С. 95-104.
66. **Солтис Л.М., Сіренко Г.О.** Означення ізотропності нано- та мікрошорстких поверхонь твердих тіл // Матеріали Шостої Міжнародної науково-практичної конференції «Розвиток наукових досліджень 2010» – м. Полтава, 22-24 листопада 2010 р. – Полтава: ІнтерГрафіка, 2010. – Т. 6. – С. 92-93.
67. **Солтис Л.М., Сіренко Г.О.** Трибоповерхневі властивості карбопластика під час тертя та зношування по шорсткій ізотропній металевій поверхні без мащення та в середовищі дистильованої води // Фізика і хімія твердого тіла. – 2011. – Т. 12, № 2. – С. 508-516.
68. **Солтис Л.М., Складанюк М.Б.** Вплив металізації вуглецевих волокон на параметри шорсткості поверхні полімерного композиту та спряженого металу // Тези доп. X Всеукр. конф. студентів та аспірантів «Сучасні проблеми хімії». – Київ, 19-22 травня 2009 р. – Київ. – С. 207.
69. **Способ «бусико»** изготовления антифрикционного материала: А.с. 1723084 (СССР), МКИ С08J5/16; С08L27/18/ А.Ф. Будник, Г.А.Сиренко, С.И. Колесников. - №4779289. – Заявл. 9.01.90. – Опубл. 30.03.92. – Бюл. №12. – С. 123.
70. **Способ получения** антифрикционной композиции «флубон»: А.с. 1736171 (СССР), МКИ С08J5/16; С08L27/18/ Г.А. Сиренко, А.Ф. Будник. - №4741996. – Заявл. 03.10.89. – Зареестр. в Госреестре изобр. СССР 22.01.92.
71. **Тененбаум М.М.** Соппротивление абразивному изнашиванию. – Москва: Машиностроение, 1976. – 271 с.
72. **Трение и износ в вакууме** / И.В. Крагельский, И.М. Любарский, А.А. Гусляков, Г.И. Трояновская. – Москва: Машиностроение, 1973. – 216 с.
73. **Трение и износ полимеров** / В.А. Белый, А.И. Свириденко, М.И. Петроковец, В.Г. Савкин. – Минск: Наука и техника, 1976. – 432 с.
74. **Трение, изнашивание и смазки:** Справочник в 2-х кн. / Под ред. И.В. Крагельского, В.В. Алисина. – Москва: Машиностроение. – Кн. 1. – 1978. – 400 с. – Кн. 2. – 1979. – 358 с.
75. **Трение полимеров** / В.А. Белый, А.И. Свириденко, М.И. Петроковец, В.Г. Савкин. – Москва: Наука, 1972. – 204 с.
76. **Трибология** / М.В. Кіндрачук, В.Ф. Лабунець, М.І. Пашечко, Є.В. Корбут. – Київ: НАУ-друк, 2009. – 392 с. – ISBN 978-966-598-609-6.
77. **Longuet-Higgins M.S.** The Statistical Analysis of a Random Moving Surface // Philos. Trans. of the Royal Soc. – London, 1957. – Vol.249. – Ser. A. – P. 321-387.
78. **Мюллер П., Нойман П., Шторм Р.** Таблицы по математической статистике / Пер. с нем. и предисловие В.М. Ивановой. – Москва: Финансы и статистика, 1982. – 272 с.
79. **Степнов М.Н.** Статистическая обработка результатов механических испытаний. – Москва: Машиностроение, 1972. – 232 с.

Сіренко Геннадій Олександрович – доктор технічних наук, професор, завідувач кафедри неорганічної та фізичної хемії.

Солтис Любов Михайлівна – провідний інженер кафедри неорганічної та фізичної хемії.

Свідерський Владислав Петрович – кандидат технічних наук, доцент кафедри зносостійкості та надійності машин.

Таланкін Борис Олегович – старший науковий співробітник.

Рецензент

Мідак Л.Я. – кандидат хімічних наук, доцент кафедри неорганічної та фізичної хемії Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника.

МЕТОДОЛОГІЯ НАВЧАЛЬНОГО ПРОЦЕСУ

УДК 378.147 + 371.322

А.М. Дмитрів, А.О. Стецьків, О.В. Боднарчук

Методичні особливості викладання фізичної та колоїдної хемії за кредитно-модульною системою навчання

*Івано-Франківський національний медичний університет,
вул. Галицька, 2, м. Івано-Франківськ, 76018, Україна*

У статті подано методику викладання фізичної та колоїдної хемії за кредитно-модульною системою організації навчання. Використовуючи традиційну навчально-методичну базу на кафедрі внесено корективи до викладання дисципліни з метою активізації самостійної роботи студентів та стандартизації форм контролю. Запропонована методика викладання дисципліни повинна значно активізувати навчання студентів.

Ключові слова: кредитно-модульна система навчання, модуль, змістовий модуль, позааудиторна робота, форми контролю.

A.M. Dmytriv, A.O. Stetskiv, O.V. Bodnarchuk

Methodological Features of Teaching Physical and Colloid Chemistry for Credit-Modular System

*Ivano-Frankivsk' National Medical University,
2, Galytska Str., Ivano-Frankivsk, 76018, Ukraine*

The article presents methods of teaching physical and colloid chemistry for credit-modular system of training. Using traditional educational and methodological basis in the Department adjustments to teaching courses were made to enhance students' independent work and standardization of forms of control. The proposed method of teaching should greatly intensify teaching of students.

Key words: credit-modular system, the module, content module, outside of class participation, forms of control.

Стаття надійшла до редакції 12.10.2011; прийнята до друку 25.01.2012.

Вступ

Входження України до єдиного Європейського та світового освітнього простору вимагає модернізації системи вищої освіти України, яка є одним з найважливіших стратегічних завдань виховання національної еліти та забезпечення якості підготовки фахівців на рівні міжнародних вимог [1]. Відповідність національної освіти стандартам європейської системи освіти неможливе без застосування у вищих навчальних закладах України, в тому числі і медичних, інноваційних технологій організації навчального процесу [2]. Використання модульної технології навчання з 2009 р. на всіх факультетах у вищих медичних та фармацевтичних навчальних закладах III – IV рівнів акредитації вимагає нових підходів до ви-

кладання дисциплін з урахуванням особливостей цієї системи навчання [3, 4].

Метою даної розробки є створення методології викладання фізичної та колоїдної хемії за кредитно-модульною системою організації навчального процесу (КМСОНП).

I. Матеріали та методи

Фізична та колоїдна хемія як фундаментальна дисципліна у системі вищої фармацевтичної освіти є теоретичною базою спеціальних дисциплін: фармацевтичної, біологічної, токсикологічної хемії, технології фармацевтичних препаратів, технології парфумо-косметичних засобів, клінічної фармації, біотехнології та ін. Вивчення курсу фізичної та колоїдної хемії дозволить май-

бутньому фахівцю краще засвоїти певні знання у галузі виготовлення, контролю якості та зберігання ліків. Для оволодіння їх основами недостатньо тільки теоретичних знань, необхідне освоєння фізико-хімічних методів вивчення різноманітних систем, придбання навичок експериментального дослідження із застосуванням сучасних приладів і обладнання, вміння обробляти і узагальнювати результати експерименту.

При переході на нову методологію навчання перед викладачами катедри основним завданням було провести розподіл навчального матеріалу на частини за змістом (змістові модулі) і виразити їх у залікових кредитах – модулях та стандартизувати форми контролю за багатобальною шкалою оцінювання.

Під час структурування змісту навчальної дисципліни було визначено дидактичні цілі й завдання, перелік знань, умінь та навичок, навчальні елементи, основні питання самостійної роботи студентів (СРС), оцінку результатів засвоєння знань та умінь.

Корекція матеріалу проводилася відповідно до сьогодишньої кінцевої мети вивчення дисципліни, виходячи із стандартів навчання, представлених в освітньо-кваліфікаційних характеристиках (ОКХ) і освітньо професійних програмах.

Програму дисципліни «Фізична і колоїдна хімія» поділено на 2 модулі: модуль 1 «Фізична хімія», модуль 2 «Колоїдна хімія», які у свою чергу поділяються на 4 змістовні модулі:

1. Основи хімічної термодинаміки, термодинаміка фазових рівноваг та розчинів.
2. Електрохімія та хімічна кінетика.
3. Фізико-хімія поверхневих явищ.
4. Фізико-хімія дисперсних систем, високомолекулярних сполук (ВМС) та їх розчинів.

Вивчення модуля 1 проходить впродовж IV семестру (3 кредити – 20 год. лекцій, 40 год. практичних занять, 48 год. СРС), модуля 2 – V семестру (2,5 кредити – 20 год. лекцій, 40 год. практичних занять, 30 год. СРС). Всього на вивчення дисципліни відводиться 198 год. з них 78 год. СРС. Таким чином, самостійна позааудиторна робота студентів у контексті Болонського процесу значно активізується у порівнянні із традиційною системою навчання.

На даному етапі навчання важливим є забезпечення студентів навчальною літературою та методичними матеріалами. Для виконання цієї вимоги викладачами катедри впроваджено в навчання електронний і текстовий навчально-методичний посібник, який розроблений відповідно до кредитно-модульної системи навчання. Посібник містить теоретичний огляд матеріалу та приклади розв'язування типових завдань до кожної теми, методичні рекомендації до практичних занять відповідно до тематичного плану за модулями, завдання для аудиторної і позааудиторної роботи, алгоритми виконання лабораторних робіт. Зважаючи на те, що практичні заняття за змістом є

лабораторно-практичними, для цілісного засвоєння знань та успішного володіння відповідними вміннями й навичками, заняття необхідно проводити як чотиригодинні.

Організація практичного заняття за КМСОНП проходить наступним чином. На підготовчому етапі чотиригодинного заняття викладач називає тему заняття, актуальність і мету. Студент отримує варіант тестових завдань вхідного рівня знань, на розв'язання яких витрачається до 20 хв. Обговорення питань за темою практичного заняття займає 20-25 хв. Демонстрація виконання практичної навички викладачем – 10-15 хв. Самостійне опрацювання практичних навичок (виконання лабораторної роботи) студентами – 75-80 хв. Всього на основний етап заняття виділяється до 90 хв. На заключний етап заняття студент отримує варіант тестових завдань вихідного рівня знань та ситуаційне завдання або дає відповіді на поставлені запитання викладачем. Контроль кінцевого рівня знань та оцінювання успішності студентів займає 30-45 хв.

Особливості оцінювання знань студентів за багатобальною шкалою розглядаються у наступному розділі.

II. Результати та обговорення

У модульній технології навчання важливе значення має самостійна позааудиторна робота студента. На позааудиторну роботу виносяться теоретичні та практичні завдання, які студент виконує самостійно під час підготовки до практичного заняття. Відповіді на поставлені завдання студент дає індивідуально у письмовій формі. Для полегшення виконання практичних завдань у методичних рекомендаціях приводиться алгоритм розв'язування типових завдань. За правильно виконання завдання студент одержує додаткові бали на занятті, що стимулює його до виконання такої роботи. Питання і завдання, які наведені у методичних рекомендаціях, для самостійної позааудиторної роботи повинні допомогти студенту перевірити засвоєння навчального матеріалу. Також для перевірки рівня засвоєння знань для кожної теми додається банк тестових завдань різного рівня складності включно із питаннями ліцензійного іспиту Крок 1.

Ефективність самостійної роботи студента суттєво залежить і від організації контролю за її виконанням з боку викладача. Тому удосконалення методів самостійної роботи та контролю за нею стає актуальною роботою викладача в сучасній вищій школі.

Важливим у вивченні будь-якої дисципліни є діяльність з оцінювання рівня знань, умінь та навичок студентів. Згідно з принципами Болонської системи проводять такі форми контролю: поточний, періодичний, підсумковий контроль. Поточна контролі знань здійснюється на кожному практичному занятті, відповідно до конкретних цілей теми.

Вага кожної теми практичного заняття в межах одного модуля має бути однаковою, але може бути різною для різних модулів однієї дисципліни і визначається кількістю тем практичних занять у модулі. Максимальна кількість балів, яку може набрати студент за поточну діяльність при вивченні модуля становить 120 балів (9 занять по 13 балів, 3 бали студент може набрати за виконання індивідуальної роботи).

Контроль засвоєння теми (поточний контроль) проводиться на практичних (лабораторних) заняттях відповідно до конкретних цілей, контролю засвоєння змістових модулів (проміжна контроль) – на практичних підсумкових заняттях.

Для оцінки рівня знань студентів на кожному занятті виставляються бали за кожен вид діяльності. Зокрема, за виконання тестових завдань різного рівня ставиться 0 – 4 бали, індивідуальне опитування оцінюється 0 – 5 балами, виконання лабораторної роботи, практичні навички, захист протоколу, розв'язування індивідуальних ситуаційних завдань оцінюється 0 – 4 балами. Сума балів за тему становить 13. Самостійна робота студентів, яка передбачена у темі поряд з аудиторною роботою, оцінюється під час поточної контролі теми на відповідному занятті. Мінімальна кількість балів, яку повинен набрати студент під час вивчення модуля, для допуску до підсумкової модульної контролі становить не менше 50% від загальної кількості балів за поточну діяльність, тобто не менше 59 балів.

Модульна підсумкова контроль здійснюється по завершенню модуля. До підсумкової контролі допускаються студенти, які виконали всі види робіт, що передбачені навчальною програмою та під час вивчення модуля набрали кількість балів, не меншу за мінімальну.

Форма підсумкової контролі стандартизована та включає контроль теоретичної та практичної підготовки. На підсумкову модульну контроль виділяється 4 год. Перші дві години відводяться на письмову роботу, другі дві години – на інди-

відуальне опитування. Письмова робота включає тестову контроль 1 і 2 рівня – 50 тестових завдань і ситуаційне завдання для розв'язання третього рівня. Тестові завдання оцінюються 50 балами, завдання для розв'язання – 10 балами, 20 балів виставляється за усну відповідь на два теоретичні питання. Максимальна кількість балів підсумкової контролі дорівнює 80 балів. Підсумкова модульна контроль вважається зарахованою, якщо студент набрав не менш ніж 50 балів.

Оцінка з дисципліни виставляється лише студентам, яким зараховані всі модулі з дисципліни і визначається як середнє арифметичне кількості балів з модулів дисципліни. Загальний рейтинг з дисципліни не повинен перевищувати 200 балів. По завершенню вивчення дисципліни студенти усього факультету приймають участь у рейтинговому ранжуванні за системою ECTS, рейтингова оцінка в балах (A, B, C, D, E).

Висновки

Таким чином, використання кредитно-модульної системи навчання значно підвищує мотивацію студентів до навчання та виконання самостійної позааудиторної роботи. Структурування матеріалу дисципліни на модулі та змістовні модулі з перевіркою засвоєння кожного розділу дає можливість посилити контроль за рівнем знань та умінь студентів.

Перевагою є також використання більш гнучкої багатобальної рейтингової шкали оцінювання успішності студентів у системі ECTS та постійна контроль успішності студентів на кожному практичному занятті, що значно підвищує мотивацію студента до покращення показників успішності та акумуляції балів.

Широкий діапазон оцінювання допомагає викладачу об'єктивно контролювати навчальний процес, коригувати глибину вивчення дисципліни, створювати умови оптимального розвитку здібностей кожного студента.

Література

1. **Підаєв А.В., Передерій В.Г.** Болонський процес в Європі. – Одеса: Одес. держ. мед. ун-т, 2004. – 190 с.
2. **Вища освіта України і Болонський процес.** Навч. посіб. / За ред. В.Г. Кременя. – Тернопіль: Навчальна книга – Богдан, 2004. – 384 с.
3. **Кредитно-модульна система** організації навчання у контексті Болонського процесу в Національному фармацевтичному університеті. Навч.-метод. посіб. / Укл. В. П. Черних та ін. – Харків: Вид-во НФаУ, 2004. – 68 с.
4. **Інноваційні методики викладання в сучасній вищій освіті:** тез. доп. навч.-метод. конф. (квіт. 2011) / відп. ред. В.М. Мороз. – Вінниця: Він. нац. мед. ун-т ім. М. І. Пирогова, 2011. – 106 с.

Дмитрів Анжела Миколаївна – кандидат хімічних наук, доцент кафедри хемії фармацевтичного факультету.

Стецьків Андрій Остапович – кандидат хімічних наук, доцент, завідувач кафедри хемії фармацевтичного факультету.

Боднарчук Олеся Василівна – кандидат хімічних наук, доцент кафедри хемії фарм. факультету.

Рецензент

Тарас Т.М. – кандидат хімічних наук, доцент кафедри неорганічної та фізичної хемії Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника.

НАВЧАЛЬНІ ПРОГРАМИ З ХЕМІЇ

УДК 54(075.8); 546(075); 544(075.8)

Т.Р. Татарчук, І.В. Мазепа

Навчальна програма поглибленого вивчення курсу «Неорганічна хемія» для студентів спеціальности «агрохемія та ґрунтознавство»

*Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,
вул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, 76025, Україна*

Репрезентовано навчальну програму курсу «неорганічна хемія» для підготовки студентів за спеціальністю «агрохемія та ґрунтознавство» в університетах класичного типу. Програма містить наступні розділи: основи теорії будови речовини і тіла (атомно-молекулярне вчення; будова атома; Періодичний закон та Періодична система хемічних первнів; ступінь оксидації як фундаментальна величина в неорганічній хемії; основні закони неорганічної хемії; хемічний зв'язок); систематика неорганічних сполук, їх розчини та хемічні реакції в розчинах (найважливіші класи неорганічних сполук; властивости розчинів та йонообмінні реакції в розчинах електролітів; комплексні сполуки; оксидаційно-відновні процеси); закономірности перебігу хемічних реакцій (енергетика хемічних реакцій та термохемічні розрахунки; швидкість та рівновага хемічних реакцій); хемія первнів та їхніх сполук (хемія неметалів; хемія металів; неорганічна хемія і навколишнє середовище) тощо. Літ. джерел 65.

Ключові слова: хемія, атом, орбіталь, хемічний первень, моль, атомна маса, еквівалент, Періодичний закон, Періодична система первнів, електронегативність, валентність, ступінь оксидації, оксид, гідроксид, сіль, хемічний зв'язок, гібридизація, комплексна сполука, хемічна термодинаміка, розчин, гідроліз, метал, неметал.

Програма постуила до редакції 11.09.2011; прийнята до друку 25.01.2012.

Вступ

Предмет хемії та її місце серед наук про Природу. Фізичні та хемічні явища. Методи хемії та їхні основні завдання. Хемія та науки про Землю. Роль хемії в науково-технічному прогресі. Хемія у вирішенні проблеми охорони навколишнього середовища. Роль хемізації у підвищенні продуктивности сільськогосподарського виробництва. Основні напрямки хемізації та завдання агрохемічної і агроекологічної служб.

I. Основи теорії будови речовини і тіла

1. Атомно-молекулярне вчення. Будова атома.

1.1. Атом. Масове число. Ізотопи. Ізобари. Ізотони. Хемічний первень. Молекула. Проста речовина. Хемічна сполука. Валентність первня. Відносна атомна маса хемічного первня. Відносна молекулярна маса. Моль. Молярна маса.

1.2. Подвійна природа електрона і характеристики його стану в атомі. Хвильова функція. Рівняння Шрьодінгера. Електронна густина. Характеристика стану електрона квантовими числами. Головне квантове число. Енергетичний рівень. Орбітальне квантове число. Енергетичний підрівень (s-, p-, d-, f-підрівень). Магнітне квантове число. Енергетична чарунка. Вузлові поверхні та символи орбіталей. Форми атомних орбіталей та їх орієнтація у просторі. Спінове квантове число. Спін електрона.

1.3. Розподіл електронів на енергетичних рівнях і підрівнях. Принцип мінімуму енергії. Принцип Паулі та ємність електронних рівнів та підрівнів. Проникнення та екранування. Правило Гунда і послідовність заповнення атомних орбіталей електронами. Правило найменшого запасу енергії Клечковського. Способи зображення електронних структур атомів. Електронні формули атомів у збудженому стані. Електронні формули йонів. Стабільні і нестабільні електронні конфігурації.

2. Періодичний закон та Періодична система хімічних первнів.

2.1. Періодичний закон і Періодична система хімічних первнів. Перші спроби класифікації хімічних первнів. Тріади Деберейнера, спіраль Шанкуртуа, октави Ньюлендса, схема Мейєра тощо. Періодичний закон як основа хімічної систематики і подальшого розвитку неорганічної хемії. Різні формулювання Періодичного закону. Варіанти зображення Періодичної системи первнів: короткий, напівдовгий, довгий і східчастий. Структура Періодичної системи первнів: малі й великі періоди, групи, А- та В-підгрупи, родини первнів.

2.2. Хімічний первень як основа будови Всесвіту, як об'єкт дослідження Періодичного закону і Періодичної системи. Означення хімічного первня. Хімічний первень як тип атомів з однаковою електронною будовою. Місце хімічного первня у Періодичній системі, його порядковий номер. Класифікація хімічних первнів за будовою електронної оболонки (s-, p-, d-, f-первні) і за властивостями ізолюваних атомів хімічних первнів (метали, неметали, інертні первні тощо).

2.3. Електронні формули s-, p-, d-, f-пернів: скорочені та повні електронні формули. Особливості електронних конфігурацій атомів первнів А- і В-підгруп. Явище «провалу» електрону. Екранування ядра. Розміри атомів та йонів. Орбітальні та ефективні радіуси. Ковалентні, йонні, металеві та вандервалсові радіуси. Зміна атомних та йонних радіусів у періодах та групах. Лантанодне стиснення.

2.4. Енергетичні характеристики атомів. Енергія йонізації атомів. Енергія відриву першого та наступних електронів. Чинники, які впливають на величину енергії йонізації. Зміна величин енергії йонізації атомів за періодами та групами. Енергія електронної спорідненості. Чинники, що визначають її величину. Зміна величин енергії електронної спорідненості за періодами та групами. Означення електронегативності первнів.

3. Ступінь оксидації як фундаментальна величина в неорганічній хемії.

3.1. Ступінь оксидації як фундаментальна величина в неорганічній хемії, її фізичний смисл. Знак та величина ступеня оксидації, його визначення за електронегативністю та електронною будовою.

3.2. Ступінь оксидації ізолюваних атомів хімічних первнів та у сполуках; принципова відмінність. Ступінь оксидації хімічних первнів за періодами і підгрупами Періодичної системи первнів. Ступені оксидації з позицій стійких електронних конфігурацій; їх значення для лантанодів та актиноідів.

4. Основні закони неорганічної хемії.

4.1. Закон збереження маси та енергії. Рівняння Айнштайна. Особливості закону

збереження маси та енергії в ядерних процесах.

4.2. Стехіометрія. Закон сталості складу Пруста. Речовини з молекулярною та немоллекулярною структурою. Сполуки постійного і змінного складу. Дальтоніди і бертоліди. Хімічний еквівалент. Чинник еквівалентності. Еквівалентне число. Молярна маса та молярний об'єм еквівалентної речовини. Визначення молярних мас еквівалентів хімічних первнів та їх сполук (оксидів, кислот, основ, солей). Залежність молярної маси еквівалента від умов хімічної реакції. Закон еквівалентів. Закон кратних співвідношень Дальтона. Сучасне трактування стехіометричних законів.

4.3. Закон Авогадро та висновки з нього. Густина газу. Відносна густина газу. Розрахунок молярної маси газових речовин (за молярним об'ємом та за відносною густиною тощо). Рівняння Карно-Клапейрона. Універсальна газова стала.

5. Хімічний зв'язок.

5.1. Ковалентний зв'язок. Напрявленість хімічних зв'язків та просторова будова молекул. Метод валентних зв'язків. Гібридизація валентних орбіталей атомів, що утворюють молекулу (sp^1 , sp^2 , sp^3). Просторова орієнтація гібридних атомних орбіталей. Причини відхилення валентних кутів, зумовлених певним типом гібридизації, від реальних кутів. σ - та π -зв'язки. Полярність зв'язку, електричний момент диполя μ . Полярність окремого зв'язку і молекул, утворених кількома зв'язками з одним центральним атомом. Метод молекулярних орбіталей. Поняття зв'язувальної та розпушувальної молекулярних орбіталей. Розподіл електронів на молекулярних орбіталях за трьома принципами (найнижчою енергією, принципом Паулі, правилом Гунда). Енергетичні діаграми найпростіших молекул (діамагнітна молекула N_2 , парамагнітна молекула O_2 , молекули H_2 та CO). Розрахунок порядку (кратності) зв'язку.

5.2. Йонний зв'язок. Умови утворення йонного зв'язку. Ненапрявленість і ненасиченість йонного зв'язку. Розміри позитивно і негативно заряджених йонів. Координаційне число йону в кристалі. Поляризуюча дія і здатність до поляризації йонів; чинники, які впливають на них. Властивості молекул з йонним зв'язком.

5.3. Водневий зв'язок. Природа і особливості водневого зв'язку. Напрявленість водневого зв'язку. Енергія і довжина водневого зв'язку. Види водневого зв'язку: міжмолекулярний і внутрішньомолекулярний. Вплив водневого зв'язку на властивості речовин. Водневий зв'язок у білках.

5.4. Міжмолекулярна взаємодія (вандервалсовий зв'язок). Сили ван дер Валса. Орієнтаційна, індукційна та дисперсійна взаємодії. Енергія вандервалсового зв'язку. Ненасиченість та ненапрявленість вандервалсового зв'язку. Вплив вандервалсових взаємодій на властивості речовин.

5.5. Металічний зв'язок. Зонна теорія твердого тіла. Утворення енергетичних зон під час перекривання орбіталей, їх типи і характер заповнення. Зона провідності, заборонена зона, валентна зона. Типи твердих тіл з позиції зонної теорії: метали, напівпровідники (p- і n-напівпровідники), ізолятори (діелектрики).

II. Систематика неорганічних сполук, їх розчини та хемічні реакції у розчинах

6. Найважливіші класи неорганічних сполук.

6.1. Класифікація неорганічних сполук за їх складом, хемічними та функціональними ознаками. Класифікація неорганічних сполук за числом первнів, що входять у сполуку (одно-, дво- та багатопервнєві). Гомосполуки (прості речовини), бінарні і складні гетеросполуки. Традиційна класифікація неорганічних сполук: оксиди, кислоти, основи, солі. Номенклатура неорганічних сполук.

6.2. Прості речовини та бінарні сполуки. Метали і неметали в Періодичній системі первнів. Зміна металічного і неметалічного характеру первнів, фізичних властивостей та хемічної активності у групах і періодах. Сполуки Гідрогену. Класи сполук Гідрогену. Гідриди. Сполуки з Оксигеном: оксиди, пероксиди, супероксиди, озоніди. Особливості будови. Галогеніди. Халькогеніди. Нітриди, фосфіди. Карбіди, силіциди, германіди. Бориди. Металіди.

6.3. Оксиди. Типи оксидів: солетвірні і несолетвірні; основні, кислотні, амфотерні. Залежність хемічного характеру оксидів від положення первня у Періодичній системі та від ступеня оксидації первня. Способи добування оксидів: окиснення первнів киснем; взаємодією первнів з солями оксигенвмісних кислот; розкладанням оксигенвмісних солей; дегідратацією кислот, гідроксидів і солей; анодним окисненням металів; випаленням сульфідів (арсенідів). Хемічні властивості оксидів: взаємодія з водою; взаємодія кислотних оксидів з лугами; взаємодія основних оксидів з кислотами; взаємодія амфотерних оксидів з кислотами і лугами; оксидаційно-відновні властивості оксидів.

6.4. Кислоти. Означення. Основність кислот. Кислотний залишок. Класифікація кислот: безоксигенові, оксигенвмісні, пероксокислоти, сульфурвмісні, галогенвмісні; сильні, слабкі; одноосновні, двоосновні, багатоосновні; оксидники, неоксидники; нейтральні, заряджені; спряжені; оксокислоти, ізополікислоти, гетерополікислоти. Номенклатура кислот: спеціальні назви деяких кислот; безоксигенові кислоти; оксигенвмісні кислоти; залежність назв оксигенвмісних кислот від ступеня оксидації «центрального атома» анійону; пероксокислоти; тіокислоти та інші заміщені кислоти. Отримання безоксигенових кислот (з первнів; за реакціями

обміну; за реакціями гідролізу). Хемічні властивості безоксигенових кислот: шкала кислотності безоксигенових кислот: сильні, середні, слабкі; реакції нейтралізації; реакції з активними металами; реакції з оксидами; реакції з солями; оксидаційно-відновні властивості; самойонізація. Отримання оксигенвмісних кислот. Хемічні властивості оксигенвмісних кислот: шкала кислотності: сильні, середні, слабкі кислоти; орто-, мета-, піро-кислоти; прототропні перегрупування оксигенвмісних кислот (на прикладі фосфітної кислоти); реакції з металами, оксидами, гідроксидами, солями; оксидаційно-відновні властивості. Концепції кислот-основ. Кислотно-основна теорія Арреніуса. Протолітична теорія Бренстеда-Лоурі. Теорія сольвотерм (Франклін, Кеді). Електронна теорія Льюїса. Теорія жорстких та м'яких кислот і основ Пірсона.

6.5. Основи. Означення. Кислотність основи. Номенклатура основ. Сильні основи (луги) і слабкі основи. Добування основ: реакції нейтралізації; реакції основних оксидів з водою; реакції пероксидів металів з водою; реакції солей з гідроксидами лужних металів; електрохемічне отримання основ. Хемічні властивості основ: реакції гідроксидів металів з кислотами, кислотними оксидами, неметалами; комплексні гідроксиди металів. Основи Льюїса – ліганди в хемії координаційних сполук.

6.6. Амфотерні гідроксиди. Означення. Номенклатура. Добування амфотерних гідроксидів: взаємодія солей з лугами; взаємодія солей з кислотами тощо. Хемічні властивості амфотерних гідроксидів: взаємодія з кислотами та кислотними оксидами, взаємодія з основами та основними оксидами, утворення комплексних сполук в розчинах.

6.7. Солі. Солі оксигенвмісних і безоксигенових кислот. Типи солей: середні, кислі, основні (гідроксо- і оксосолі), подвійні, змішані та комплексні. Особливості будови солей. Існування солей в твердій фазі і в розчинах. Номенклатура солей: солі безоксигенових кислот; середні солі оксокислот; кислі солі (гідроксолі) оксокислот; основні солі (гідроксосолі) оксокислот; солі пероксокислот; солі тіокислот і інших заміщених оксокислот; кристалогідрати солей. Отримання солей: реакції кислот з основами; реакції кислот з основними оксидами; реакції основ з кислотними оксидами; реакції кислотних оксидів з основними; реакції первнів з кислотами; реакції металів з неметалами. Термічне розкладання солей: реакції диспропорціонування; розкладання солей на оксиди металів і неметалів; розкладання солей як метод отримання кисню; розкладання солей як метод отримання безводних оксидів металів; розкладання солей як метод отримання піросполук. Реакції взаємодії кислих, середніх і основних солей між собою, а також з оксидами, кислотами та основами.

6.8. Генетичний зв'язок між основними класами неорганічних сполук.

7. Властивості розчинів та іонообмінні реакції в розчинах електролітів.

7.1. Основи фізико-хімічної теорії розчинів. Розчинність газів, рідин та твердих тіл у рідинах. Розчини ненасичені, насичені та пересичені. Класифікація розчинів за агрегатним станом. Поняття про сольватацію та гідратацію.

7.2. Способи вираження вмісту розчиненої речовини в розчині. Концентрації: масова, молярна концентрація, молярна частка, молярна концентрація, молярна концентрація еквівалента, атомна концентрація.

7.3. Електролітична дисоціація, її механізм. Ступінь дисоціації електролітів та їх поділ на слабкі і сильні. Чинники, які впливають на величину ступеня дисоціації електролітів. Кислотні, основні, амфотерні гідроксиди. Солі з точки зору теорії електролітичної дисоціації.

7.4. Рівновага в розчинах слабких електролітів. Константа дисоціації, зв'язок ступеня дисоціації з концентрацією розчину. Закон розбавлення Оствальда. Рівновага в розчинах малорозчинних електролітів і добуток їх розчинності.

7.5. Дисоціація води. Йонний добуток води. Водневий показник як кількісна характеристика кислотності-основності розчинів. Вимірювання рН, індикатори.

7.6. Іонообмінні реакції в розчинах електролітів. Молекулярні та йонно-молекулярні рівняння цих реакцій. Зміщення рівноваги у водних розчинах слабких електролітів. Умови практичної незворотності реакцій.

7.7. Гідроліз солей. Залежність гідролізу від природи солі. Вплив концентрації та температури на рівновагу гідролізу. Складання молекулярних і йонно-молекулярних рівнянь. Посилення та послаблення гідролізу. Ступінчастий гідроліз. Повний гідроліз.

7.8. Тиск пари над розчином. Температура кипіння та замерзання розчинів. Кріоскопія та ебуліоскопія. Осмотичний тиск. Осмос у природі. Грунтовий розчин. Грунтові та підземні води.

8. Комплексні (координаційні) сполуки.

8.1. Координаційна хімія як загальний розділ хемії. Основні поняття координаційної хемії: комплексна сполука, центральна частинка, ліганд, донорний атом, координаційна сфера, координаційне число, дентатність. Чинники, що визначають здатність атомів та йонів виступати в ролі комплексоутворювачів. Розташування типових комплексоутворювачів у Періодичній системі хімічних елементів. Зміна координаційних чисел атомів елементів за групами Періодичної системи.

8.2. Номенклатура та типи координаційних сполук. Сучасна номенклатура. Просторова будова координаційних сполук. Катионні, аніонні та нейтральні комплекси. Моноядерні та поліядерні

сполуки. Сполуки з негативною та нульовою ступенями окисації. Аквакомплекс. Амінокомплекс. Ацидокомплекс (галогеніди, псевдогалогеніди, нітрити, нітрати, сульфіти, сульфати тощо). Гідроксокомплекс.

8.3. Ліганди координаційних сполук: вода, гідроксил, амоніак, амід, імід, органічні аміни, гідроксиамін, гідразин, піридин, карбонові кислоти, комплексони класу амінополікарбонових кислот, перхлорат, сульфат, фосфат, нітрат, карбонат, нітрит, роданід, ціанід, галогеніди, гідрогенсульфід, карбону (II) оксид.

8.4. Фізико-хімічна характеристика комплексів у розчині. Хімічні та фізико-хімічні ознаки утворення комплексів у розчині. Дисоціація комплексів. Константа дисоціації та константа утворення. Ступінчастий характер утворення комплексів.

8.5. Хімічний зв'язок у координаційних сполуках. Розвиток поглядів на природу хімічного зв'язку в координаційних сполуках. Координаційна теорія Альфреда Вернера. Теорія валентних зв'язків. Пояснення просторової будови і магнітних властивостей комплексів. Гібридизація орбіталей центрального атома під час утворення октаедричних, тетраедричних і квадратних комплексів. Внутрішньоорбітальні та зовнішньоорбітальні комплекси. Теорія кристалічного поля (ТКП). Розщеплення d-орбіталей центрального атома в кристалічному полі октаедричного, тетраедричного і квадратного комплексів. Низько-спінові і високоспінові комплекси. Теорія поля лігандів як розвиток теорії кристалічного поля.

8.6. Ізомерія координаційних сполук. Геометрична та оптична ізомерія. Координаційна ізомерія. Сольватна (гідратна) ізомерія. Ізомерія зв'язку. Йонізаційна ізомерія. Структурна ізомерія.

8.7. Застосування координаційних сполук. Роль комплексних сполук у Природі (ферменти, хлорофіл, гемоглобін, комплексні сполуки мікропервнів у живленні рослин, ліки та отрути). Використання комплексних сполук у технології, сільському господарстві та медицині (розподіл і очищення сумішей неорганічних сполук, боротьба із хлорозом рослин, протипухлинна дія комплексів Платини та інших первнів). Застосування комплексних сполук в аналітичній хемії (комплексометричне титрування, маскування, екстракція, гравіметрична аналіза, іонообмінне розділення).

9. Оксидаційно-відновні процеси.

9.1. Оксидаційно-відновні реакції (ОВР). Валентність та ступінь окисації. Правила визначення ступеня окисації. Залежність оксидаційно-відновних властивостей атомів елементів від їх розташування в Періодичній системі. Оксидаційно-відновні властивості йонів. Відновники та окисники. Електронні рівняння процесів окисації та відновлення. Найголовніші сполуки в оксидаційно-відновних реакціях у лабораторіях та в промисловості. Оксидаційно-відновна двоїстість.

9.2. Відновники. Означення відновника. Група відновників: нейтральні атоми; негативно заряджені йони неметалів; позитивно заряджені йони металів у нижчому ступені окисації; складні йони та молекули, що містять атоми в проміжному валентному стані.

9.3. Оксидники. Означення оксидника. Група оксидників: нейтральні атоми; позитивно заряджені йони металів; складні йони та молекули, що містять атоми металів у стані найвищого ступеня окисації; складні йони та молекули, що містять атоми неметалів у позитивному ступені окисації.

9.4. Класифікація окисаційно-відновних реакцій. Реакції міжмолекулярної окисації-відновлення, що проходять зі зміною ступеня окисації атомів у різних молекулах. Реакції диспропорціонування, в яких молекули чи йони однієї і тієї ж речовини реагують одна з одною як відновник і оксидник. Реакції конмутації, в яких взаємодіють оксидник та відновник, що містять один і той самий первень з різними ступенями окисації. Реакції внутрішньомолекулярної окисації-відновлення.

9.5. Методи складання окисаційно-відновних реакцій: за формальним принципом (електронний баланс) та за принципом йонно-електронних напіврівнянь. Механізм окисаційно-відновних процесів. Чинники, які визначають напрям і глибину протікання окисаційно-відновних процесів: природа реагуючих речовин, концентрація реагентів, значення відновних потенціалів оксидників і відновників, характер середовища, активність всіх речовин, температура розчину, утворення малорозчинних речовин, утворення комплексних сполук, осадоутворення, природа розчинників.

9.6. Значення окисаційно-відновних процесів у Природі і життєдіяльності людини.

III. Закономірності перебігу хемічних реакцій

10. Енергетика хемічних реакцій і термохемічні розрахунки.

10.1. Основні поняття і визначення в термодинаміці (гомо- і гетерогенні системи, параметри стану, функції стану: внутрішня енергія, ентальпія, ентропія, ізохорно-ізотермний потенціал Гельмгольца, ізобарно-ізотермний потенціал Гіббса).

10.2. Внутрішня енергія та ентальпія. Перше начало термодинаміки. Теплота утворення хемічних сполук. Закони термохемії (закон Гесса і висліди з нього). Термохемічні рівняння і термохемічні розрахунки в хемічних процесах.

10.3. Друге начало термодинаміки. Ентропія як функція стану і міра неупорядкованості системи та процесів. Стандартна ентропія і характер зміни її для аналогічних простих та складних сполук.

10.4. Ізобарно-ізотермний потенціал Гіббса. Зміна цього потенціалу як критерій перебігу хемічних реакцій. Аналіза рівняння Гіббса за знаками зміни ентальпії та ентропії. Самовільні процеси. Потенціал Гіббса утворення речовини. Співвідношення між основними термодинамічними величинами. Потенціал Гіббса і хемічна рівновага, температура початку реакції.

11. Швидкість та рівновага хемічних реакцій.

11.1. Означення швидкості хемічних реакцій (абсолютна та відносна швидкості). Вплив концентрації реагуючих речовин на швидкість реакції. Закон дії мас. Поняття константи швидкості. Вплив температури на швидкість реакції. Правило Вант-Гоффа, температурний коефіцієнт швидкості. Рівняння Арреніуса. Енергія активації, її графічне визначення.

11.2. Каталіз і каталізатори. Механізм каталізу. Селективність каталітичної дії. Інгібітори.

11.3. Оборотні хемічні реакції та хемічна рівновага. Константа хемічної рівноваги та її залежність від температури. Кінетична та термодинамічна умови рівноваги. Вплив зовнішніх факторів на стан хемічної рівноваги. Принцип Ле-Шательє та його практичне значення.

IV. Хемія первнів та їхніх сполук

12. Загальна характеристика хемічних первнів.

12.1. Найважливіші принципи класифікації хемічних первнів. s-, p-, d-, f-первні. Метали та неметали.

12.2. Розповсюдження хемічних первнів на Землі. Класифікація хемічних первнів з точки зору їх локалізації у Природі: атмофільні, літофільні, халькофільні, сидерофільні. Хемічний склад гідросфери. Хемічний склад атмосфери. Хемічний склад літосфери. Геохемія. Закони геохемії. Вміст первнів у земній корі. Кларки. Рідкісні, розсіяні первні та мікропервні. Розповсюдження хемічних первнів у Всесвіті.

12.3. Класифікація первнів за біологічною роллю: макробіогенні, олігобіогенні, мікробіогенні. Вміст мікропернів у об'єктах біосфери. Токсичні первні. Функції мікропернів у живих організмах. Участь мікропернів у ґрунтоутворенні. Біогеохемічні цикли мікропернів. Хемічні первні в організмі Людини. Макро- та мікропервні. Концентрування хемічних первнів у внутрішніх органах, біорідинах, залозах та тканинах Людини. Характеристика біологічної активності хемічних первнів. Забруднення навколишнього середовища – основна причина порушення колообігу речовин у Природі.

13. Хемія неметалів.

13.1. Загальні властивості неметалів. Електронна будова атомів неметалів та їхне

положення в Періодичній системі. Ознаки неметалічності. Сполуки неметалів з металами, Гідро-
геном, Оксигеном та їхні загальні властивості.

13.2. Гідроген. Загальна характеристика Гі-
дрогену. Проблема розміщення Гідрогену в
Періодичній системі хемічних первнів. Властивос-
ти Гідрогену, характерні як для первнів-неметалів
(легкий аналог галогенів), так і для первнів-металів
(легкий аналог лужних первнів). Особливості
будови атома Гідрогену. Ізотопи Гідрогену –
Протій, Дейтерій і Тритій. Валентність і ступені
оксидзації атому. Розповсюдженість та форми
знаходження Гідрогену у Природі. Вміст Гідро-
гену у Всесвіті. Лабораторні і промислові способи
отримання водню. Фізичні властивості водню.
Хемічні властивості. Йонізовані форми Гідрогену
(H_2^+ , H^+ , H^-). Йон гідроксонію H_3O^+ . Гідроген як
відновник і як окисник. Взаємодія водню з
металами і неметалами. Вибух гримучого газу.
Вода як найважливіша сполука Гідрогену. Розпов-
сюдження води у Природі та її запаси. Роля води в
біосфері і в геосфері. Склад природної води.
Будова молекули води. Аномальні властивості
води. Фізичні і хемічні властивості води. Дефіцит
прісної води. Проблеми опріснення та очищення
води. Основні етапи водопідготовки. Гідроген
пероксиду. Фізичні властивості. Способи отри-
мання і застосування гідроген пероксиду у техніці,
технології, медицині. Оксидажно-відновні вла-
стивості. Застосування Гідрогену та його сполук.
Водень як перспективне пальне. Воднева
енергетика.

13.3. Бор. Загальна характеристика Бору.
Будова атома. Розповсюдженість та знаходження
у Природі. Боратні мінерали. Бор як біогенний
первень. Виділення та очищення простої речовини
бору з бури. Отримання бору високої чистоти
(напівпровідникового бору). Фізичні властивості,
кристалічна та аморфна модифікації та хемічні
властивості бору. Хемічна інертність кристаліч-
ного бору. Хемічна активність аморфного бору.
Відношення Бору до кисню, води, кислот, лугів.
Оксид і гідроксид Бору. Відношення Бору до води
та лугів. Орто-, мета-, поліборатні кислоти.
Особливості будови боратних кислот. Орто-,
мета- і поліборати. Склад водних розчинів боратів.
Бура, її гідроліз. Переробка бури в боратну
кислоту. «Перли» бури. Борида металів. Гідриди
бору. Застосування сполук Бору. Бор як
мікропервень у сільському господарстві.

13.4. Карбон. Особливості будови атома
Карбону, здатність утворювати зв'язки C-C різної
кратності. Розповсюдженість та форми знахо-
дження Карбону у Природі. Біологічна роля
Карбону. Карбон як найважливіший біогенний
первень, його природний колообіг. Технологія
одержання вуглецю. Виробництво графіту. Вироб-
ництво алмазів, коксу, чаді, активованого вугілля.
Отримання фулеренів та фулериту. Фізичні
властивості фулеренів. Алотропні модифікації

Карбону: алмаз, графіт, карбін, фулерит. Особли-
вості їх будови. Аморфні форми Карбону:
вугілля, чадь. Активоване вугілля. Хемічні власти-
вості простої речовини. Відношення Карбону до
кисню, металів, води, кислот і лугів. Взаємодія
Карбону з силіцієм, фосфором, сульфуром, хло-
ром. Гідриди типу C_nH_m . Будова молекул. Зміна
міцності зв'язку Карбон-Карбон у ряді вуглевод-
нів з одинарним, подвійним і потрійним зв'язками.
Карбиди металів. Оксиди Карбону: карбон (II)
оксид та карбон (IV) оксид. Будова молекул.
Фізичні і хемічні властивості. Відношення до
води та лугів. Отримання. Застосування. Вплив
вуглекислого газу на довкілля. Парниковий ефект.
Роль вуглекислого газу в живленні рослин. Кар-
бонатна кислота і її солі: карбонати, гідрокарбо-
нати, основні карбонати. Похідні карбонатної
кислоти: карбамати, сечовина, тіосечовина, дитіо-
карбамати. Отримання і застосування карбаміду
(сечовини). Застосування простої речовини та
сполук Карбону. Вугілля як паливо. Застосування
алмазів, графіту, чаді, коксу. Активоване вугілля
як поглинач газів, пари і розчинених речовин.

13.5. Силіцій. Будова атома. Розповсюдже-
ність та форми знаходження Силіцію у Природі.
Силіцій як один з основних первнів ґрунту. Роль
Силіцію в побудові земної кори. Силікатні міне-
рали. Алумосилікати. Біологічна роля Силіцію.
Отримання кристалічного та аморфного кремнію.
Фізичні властивості. Напівпровідникові власти-
вості кремнію. Хемічні властивості кристаліч-
ного та аморфного кремнію. Відношення до
кисню, металів, води, кислот і лугів. Гідриди
Силіцію (силани). Силіциди. Оксиди Силіцію (II) і
(IV). Силікатні кислоти та їх солі. Силікагель.
Орто-, мета- і полісилікати. Природні силікати та
алумосилікати. Скло. Застосування простої речо-
вини та сполук Силіцію. Силіцій – як напівпровід-
никовий матеріал. Роля силікатів як будівельних
матеріалів. Токсичність сполук Силіцію.

13.6. Нітроген. Будова атома. Розповсюдже-
ність та форми знаходження Нітрогену у Природі.
Селітри – мінерали Нітрогену. Нітрогенний цикл.
Біологічна роля Нітрогену. Лабораторні та
промислові способи добування азоту. Біологічна
фіксація азоту. Фізичні властивості азоту. Хемічні
властивості простої речовини. Відношення до
неметалів, металів, води, кислот і лугів. Амоніак.
Будова молекули. Промислове виробництво син-
тетичного амоніаку (метод Габера-Боша). Лабора-
торні способи отримання NH_3 . Термодинамічна
характеристика реакції синтезу амоніаку. Каталі-
затори синтезу амоніаку. Хемічні властивості
амоніаку. Продукти взаємодії амоніаку з водою.
Солі амонію, їх отримання і властивості. Будова
йону амонію. Реакції заміщення Гідрогену в
амоніаку. Аміді, іміді, нітриди. Застосування
амоніаку і солей амонію. Оксиди Нітрогену (I),
(II), (III), (IV), (V): отримання, фізичні і хемічні
властивості, будова молекул, застосування.

Токсичність оксидів Нітрогену. Вплив на довкілля. Нітритна кислота HNO_2 . Нітрити. Нітратна кислота HNO_3 . Лабораторні і промислові методи отримання нітратної кислоти. Оксидативні властивості концентрованої та розбавленої нітратної кислоти. Залежність складу продуктів взаємодії нітратної кислоти з металами від концентрації кислоти і природи металу. «Царська вода». Механізм її дії. Застосування нітратної кислоти. Нітруюча суміш (суміш HNO_3 та H_2SO_4). «Пекельна суміш» (суміш HNO_3 та HF). Солі нітратної кислоти – нітрати. Продукти термічного розкладання нітратів. Нітрат амоніаку. Відновлення нітратного йону в різних середовищах. Застосування. Нітратні добрива (селітри). Карбамід як нітрогенвмісне добриво. Токсичність нітриту і нітратів. Застосування азоту та сполук Нітрогену. Значення Нітрогену як біогенного первня, його колообіг у Природі.

13.7. Фосфор. Будова атома. Розповсюдженість та знаходження Фосфору у Природі. Фосфори. Апатити. Фосфатний цикл. Біологічна роль Фосфору. Отримання фосфору у промисловості. Фізичні властивості. Алотропні модифікації Фосфору та особливості їх будови. Структура білого, червоного і чорного фосфору. Хемічні властивості простої речовини. Відношення до неметалів, металів, води, кислот і лугів. Фосфін PH_3 . Порівняння властивостей фосфіну і амоніаку. Фосфіди металів: отримання, властивості. Інсектофунгіциди на основі фосфідів. Фосфору (III) оксид: будова молекули, властивості, способи одержання. Причина світіння білого фосфору. Фосфору (V) оксид: будова молекули, одержання, властивості. Оксигенвмісні кислоти Фосфору і їх солі. Мета-, ди(піро)-, поліфосфатні кислоти і їх солі. Ортофосфатна кислота. Фосфати середні і кислі. Фосфорні добрива. Простий суперфосфат. Подвійний суперфосфат. Преципітат. Фосфоритне борошно. Змішані добрива. Амофос. Азофоска. Отрутохімікати та їх вплив на навколишнє середовище. Миючі засоби на основі фосфатів. Роль похідних фосфатної кислоти в біологічних процесах. Застосування Фосфору та його сполук. Значення фосфору в сільському господарстві. Значення Фосфору як біогенного первня, його колообіг у Природі. Токсичність простої речовини і сполук Фосфору.

13.8. Оксиген. Будова атома Оксигену. Алотропні модифікації кисню. Форми знаходження Оксигену у Природі. Роль Оксигену як найпоширенішого первня у біологічних і мінеральних процесах на Землі. Процес фотосинтезу. Отримання кисню в лабораторії і промисловості. Фізичні властивості молекулярного кисню. Парамагнетизм молекули O_2 . Рідкий кисень. Хемічні властивості кисню як простої речовини. Відношення до металів і неметалів, води, кислот, лугів. Взаємодія кисню з воднем, механізм реакції. Флюориди Оксигену (OF_2 , O_2F_2 та ін.). Озон, його фізичні

властивості, будова молекули, отримання. Застосування для озонування води і повітря, як оксидника у синтезі. Роль озону у природі. Озоновий шар Землі. Вплив антропогенних домішок. Застосування кисню. Токсичність простої речовини та сполук Оксигену.

13.9. Сульфур. Будова атома. Характерні валентні стани. Катенація. Розповсюдженість та форми знаходження у Природі. Самородна сірка. Сульфідні і сульфатні мінерали. Біологічна роль Сульфору. Отримання Сульфору у вигляді простої речовини. Фізичні властивості вільної сірки. Поліморфні модифікації сірки: ромбічна, моноклінна і полімерна (пластична) сірка. Хемічні властивості простої речовини. Відношення до металів і неметалів, води, кислот, лугів. Гідриди Сульфору (сульфани). Гідрогенсульфід. Сульфіди металів. Гідросульфід і полісульфіди металів. Оксиди Сульфору (IV) та (VI). Відношення до води, кислот, лугів. Атмосферний SO_2 і забруднення навколишнього середовища. Сульфитна кислота. Кислотні і оксидативно-відновні властивості. Сульфіти і гідросульфіти. Сульфатна кислота. Кислотні і оксидативні властивості. Властивості розбавленої і концентрованої сульфатної кислоти. Олеум. Заходи безпеки під час роботи з концентрованою сульфатною кислотою, олеумом. Застосування Сульфору у вигляді простої речовини і сполук. Використання сполук Сульфору для виробництва сільськогосподарських препаратів. Токсичність простої речовини та сполук Сульфору.

13.10. Галогени. Будова атомів. Зміна атомних радіусів, енергій йонізації і спорідненості до електрону, електронегативності за підгрупою. Валентність та ступені оксидації атомів. Будова двоатомних молекул галогенів. Ознаки металічності у Йоду. Радіоактивність Астату. Розповсюдженість та форми знаходження галогенів у Природі, найважливіші мінерали. Біологічна роль галогенів. Лабораторні і промислові способи одержання галогенів. Фізичні властивості простих речовин. Хемічні властивості простих речовин. Відношення до лугів, металів і неметалів. Гідрогенгалогеніди. Будова молекул. Розчини гідрогенгалогенідів у воді. Кислотні властивості. Особливості флюоридної (плавикової) кислоти. Травлення скла плавиковою кислотою і газом HF . Хлоридна кислота як одна з найважливіших мінеральних кислот, її властивості. Оксигенвмісні кислоти Хлору, Брому, Йоду. Гіпогалогенітні, галогенітні, галогенатні, пергалогенатні кислоти. Застосування оксикислот та їх солей. Білильне вапно. Бертолетова сіль. Солі оксигенвмісних кислот Хлору: гіпохлорити, хлорити, хлорати, перхлорати. Застосування галогенів та їх сполук. Фізіологічна дія та екологічне значення галогенів та їхніх сполук. Роль галогенів у біології та агроекології. Застосування сполук Хлору в сільському господарстві. Йод як мікроперень.

13.11. Гелій та благородні гази. Особливості електронної будови атомів благородних газів. Валентність та ступені окисації. Розміри атомів та йонів. Причини хемічної інертності. Розповсюдження благородних газів у Природі. Радон – радіоактивний первень. Способи отримання та розділення благородних газів. Фракційне розділення зрідженого повітря. Фізичні властивості. Хемічні властивості благородних газів. Утворення клатратів. Застосування благородних газів та їх сполук.

14. Хемія металів.

14.1. Загальна характеристика металів. Розташування металів у Періодичній системі хемічних первнів. Кристалічні структури металів. Розповсюдженість та знаходження у Природі. Метали життя. Поняття про біогенні метали. Грунт як джерело надходження йонів металів у рослини. Промислові методи отримання металів з руд. Пірометалургія. Металотермія. Алюмотермія. Гідрометалургія. Фізичні властивості металів. Хемічні властивості металів. Відношення до кисню повітря, галогенів, сірки, водню, азоту. Взаємодія з водою. Ряд активності металів, реакції металів з кислотами та лугами. Дія на метали кислот-неоксидників та кислот-оксидників. Взаємодія з солями інших металів. Амальгами. Утворення металами комплексних сполук. Застосування металів. Метали як основа індустрії.

14.2. Лужні метали. Будова атомів. Валентність і ступені окисації атомів. Розповсюдженість та форми знаходження у Природі. Біологічна роль лужних первнів (калій-натрієвий "насос"). Методи отримання простих речовин. Фізичні властивості металів. Полум'яна фотометрія металів ІА групи. Хемічна активність. Відношення лужних металів до водню, кисню, галогенів, азоту, вуглецю, сірки, води, кислот. Гідриди. Сполуки з Оксигеном: оксиди, пероксиди, надпероксиди (супероксиди), озоніди. Гідроксиди. Солі. Хлориди Натрію і Калію. Карбонати. Сода: кальцинована, кристалічна, питна. Поташ. Кристалогідрати натрій сульфату і натрій карбонату. Застосування солей. Калійні добрива, їх основні форми. Натрій, Калій як важливі елементи ґрунту та біологічно активні первні. Застосування лужних металів у промисловості. Використання лужних первнів у металевому стані як теплоносії в ядерній енергетиці. Препарати Літію, Калію і Цезію в медицині. Літієві акумулятори.

14.3. Магній та лужноземельні метали (Кальцій, Стронцій, Барій). Загальна характеристика первнів. Будова атомів. Електронні конфігурації. Валентність і ступені окисації атомів. Розповсюдженість та форми знаходження у Природі. Мінерали Магнію і лужноземельних первнів. Геохемічна та біологічна роль лужноземельних первнів. Переробка і використання природних сполук Кальцію (вапно, мармур, крейда, гіпс), виробництво цементу. Небезпека радіоактивного

зараження Стронцієм-90. Біологічна роль первнів ІІА групи. Методи одержання простих речовин. Фізичні властивості металів. Хемічні властивості металів. Відношення до водню, кисню, води, кислот, галогенів, азоту. Гідриди. Сполуки з Оксигеном: оксиди, пероксиди, надпероксиди. Гідроксиди. Зміна сили основ за групою. Кальцію гідроксид (гашене вапно). Солі: карбонати, фосфати, сульфати. Гіпс, його властивості. Магній та рослини. Твердість води: тимчасова (карбонатна), постійна (некарбонатна). Одиниці твердості води. Способи пом'якшення води: термічна обробка, реагентний спосіб (хемічна обробка), йонний обмін. Сучасні методи очищення води. Вапнування та гіпсування ґрунтів. Застосування Магнію та лужноземельних металів. Стопи Магнію, їх значення. Промислове застосування вапняку та вапна.

14.4. Алюміній. Загальна характеристика Алюмінію. Розповсюдженість та форми знаходження Алюмінію у Природі. Мінерали Алюмінію. Стопи Алюмінію. Корунд. Сапфір. Рубін. Промисловий метод одержання алюмінію електролізом розтопу глинозему. Фізичні властивості. Хемічна активність. Відношення до кисню, води, кислот, лугів. Алюмотермія. Терміт. Алюмінію (ІІІ) оксид: α - і γ - Al_2O_3 . Штучні рубіни. Хемічні властивості. Отримання. Алюмогель. Алюмінію (ІІІ) гідроксид. Амфотерність алюміній гідроксиду. Відношення до кислот і лугів. Солі Алюмінію в катйонній і анійонній формах. Гідроліз солей алюмінію. Подвійні солі. Галуни. Застосування металічного алюмінію та його стопів (дуралюміну, силуміну та ін.). Алюміній як біогенний первень.

14.5. Перехідні метали. Особливості будови атомів первнів В-підгруп. Декади d-первнів (3d-, 4d-, 5d-). Ранні та пізні d-первні. Валентність та ступені окисації атомів перехідних металів у сполуках на прикладах Хрому, Мангану, Феруму, Кобальту, Ніколу, Купруму, Цинку, Молібдену, Аргентуму, Кадмію і Меркурію. Зміна за групами стійкості сполук у вищих ступенях окисації. Закономірності у зміні властивостей простих речовин та сполук перехідних металів у періодах та групах. Розповсюдженість металів В-підгруп. Приклади найбільш поширених мінералів. Основні принципи одержання d-металів. Фізичні властивості d-металів: температура топлення, густина, твердість, електропровідність. Хемічні властивості металів-мікропервнів. Їх взаємодія з водою за різних температур з утворенням гідроксидів та оксидів з одночасно різними ступенями окисації. Відношення d-металів до кислот: звичайні кислоти, кислоти-оксидники, суміші кислот. Взаємодія металів В-підгруп з хлоридною та розведеною сульфатною кислотами. Реакції металів з кислотами-оксидниками [нітратна та сульфатна (концентрована) кислоти]. Реакції взаємодії благородних та інших пасивних металів з "царською водою" (сумішшю концентрованих HCl та HNO_3) та з «пекельною сумішшю»

(сумішшю HF і HNO_3). Взаємодія d-металів з лугами, концентрованими розчинами лугів під час нагрівання. Оксиди і гідроксиди d-первнів. Перехідні метали як комплексоутворювачі. Комплексні сполуки Феруму, Кобальту, Ніколу (II, III) з неорганічними і органічними лігандами. Кров'яні солі: калію гексаціаноферат (II) (жовта кров'яна сіль) і гексаціаноферат (III) (червона кров'яна сіль). Турнбулева синь і берлінська блакить. Біологічна роль перехідних металів. Роль Феруму у біологічних процесах. Ферумвмісні білки (гемоглобін, міоглобін тощо). Біологічна роль Кобальту. Кобаламіни. Вітамін B_{12} . Біологічна роль Ніколу. Ніколевмісні ферменти. Біологічна роль Хрому, Молібдену, Вольфраму. Біологічна роль Мангану. Молібден як мікропервень. Меркурій та Кадмій як антропогенні забруднювачі ґрунтів та водойм. Типові мікродобрива та екологічна небезпека використання надлишку важких металів-мікропервнів (Мангану, Кобальту, Ніколу, Купруму, Цинку, Молібдену).

15. Неорганічна хімія навколишнього середовища.

15.1. Колообіг первнів (Оксигену, Нітрогену, Сульфуру, Карбону, Фосфору та ін.) у Природі. Чинники, які порушують цей колообіг. Біогеохімічні цикли. Біосфера. Означення. Історична інформація щодо формування вчення про біосферу. Фізико-хімічна характеристика біосфери. Поняття про ноосферу. Геологічний та біологічний колообіг речовин у біосфері. Закон біогенної міграції речовин. Типи біогенної міграції. Роль людини у зміні колообігу речовин у біосфері.

15.2. Хімічні процеси в атмосфері. Процеси фотойонізації та фотодисоціації. Забруднення атмосфери (оксиди Карбону, Нітрогену, Сульфуру; аерозолі), її охорона. Основні хімічні забруднювачі атмосфери. Добові ритми забруднення атмосфери. Хімічний склад чистого повітря. Хімічний склад повітря на урбанізованих територіях. Озоновий шар атмосфери. Парниковий ефект, парникові гази, основні джерела та поглиначі парникових газів. Наслідки глобального потепління. Міжнародні угоди про зміну клімату (Рамкова конвенція ООН, Кіотський протокол). Діяльність уряду України та міжнародне співробітництво України з питань глобальної зміни клімату. Викиди парникових газів у результаті хімічних промислових процесів (виробництво

соди, цементу, вапна, амоніяку, нітратної кислоти, чавуну та сталі). Утилізація CO_2 в хімічних виробництвах. Захоронення CO_2 . Кислотні дощі. Механізм утворення кислот в атмосфері. Вплив кислотних дощів на природні об'єкти. Заходи боротьби з природними кислотними опадами.

15.3. Хімічні процеси в гідросфері. Вода та її типи. Порівняльна характеристика прісної та морської води. Біохімічна потреба кисню у прісних водах. Антропогенне забруднення гідросфери. Основні хімічні забруднювачі води. Забруднення вод Світового океану, озерних і річкових вод хімічними первнями. Охорона гідросфери.

15.4. Хімічні процеси у ґрунтах. Фізико-хімічна характеристика літосфери. Градієнти літосфери. Хімічний склад літосфери. Ґрунт як природне тіло. Макро- та мікропервні ґрунту. Мінерали ґрунту. Класифікація мінералів ґрунту. Характеристика мінеральних речовин ґрунту. Характеристика оксидів ґрунту. Роль оксидів Феруму та Мангану в колообігу речовин у ґрунті. Ґрунти та специфіка хімічних процесів у них. Процеси вивітрювання – розчинення, гідратація, окиснення, відновлення, гідроліз, карбонатизація. Хімічні основи процесів ґрунтоутворення – перетворення органічних і мінеральних речовин в ґрунті. Динамічна рівновага між компонентами ґрунту. Процеси розчинення в ґрунті. Залежність процесів розчинення від типу ґрунту. Розчинність макро- та мікропервнів у ґрунті. Механізми переносу розчинних мінеральних речовин. Сорбційні процеси у ґрунтах. Йонний обмін та адсорбція. Форми знаходження мінеральних речовин у ґрунті. Загальна характеристика «ґрунтової» біоти. Геохімічні функції біоти. Органічні речовини ґрунту. Форми міграції хімічних речовин у ґрунті. Методи дослідження хімічних форм речовин та первнів у ґрунті. Загальні схеми дослідження форм міграції металів. Визначення загального (валового) вмісту металів у ґрунтах. Визначення вмісту суспендованих, колоїдно-дисперсних та розчинних форм металів. Джерела забруднення ґрунтів. Мікропервні та їх вплив на біологічні процеси. Радіонукліди в ґрунті. Виробничі та побутові відходи. Охорона літосфери.

15.5. Екологічні проблеми хімізації народного господарства. Рациональне використання природних ресурсів та охорона навколишнього середовища. Комплексне використання сировини, безвідходні технології.

Рекомендована література

1. **Ахметов Н.С.** Общая и неорганическая химия. Учеб. для вузов. – 4-е изд., испр. – Москва: Высш. шк., Изд. центр «Академия», 2001. – 743 с., ил.
2. **Загальна та біогеохімічна хімія:** Підручник [для студентів сільськогосподарських спеціальностей вищ. аграрн. навч. закл.] / О.І.Карнаухов, Д.О.Мельничук, Е.О.Чеботько, В.А.Копілевич. – Вінниця: Нова книга, 2003. – 544 с.
3. **Кириченко В.І.** Загальна хімія: Навчальний посібник. [для студ. інженер.-техн. спец. вищ. навч. закл.] / Віктор Іванович Кириченко; [Мін-во освіти і науки України; гриф: лист №14/18.2–1285 від

- 03.06.2005]. – Київ: Вища шк., 2005. – 639с.: іл., 83 рис., 80 табл. – Інформаційне середовище: на поч. розд. – Контрол. запитання: після розд. – Структурно-логічні схеми: після розд. – Бібліогр.: с. 635 (22 назви). – ISBN 966-642-182-8.
4. **Михалічко Б.М.** Курс загальної хімії. Теоретичні основи: Навчальний посібник / Михалічко Борис Миронович; [Мін-во освіти і науки України; гриф: лист № 1.4/18-Г-1180 від 22.11.2006]. – Київ: Знання, 2009. – 548 с. – Бібліогр.: с. 511 (21 назва). – Предм. покажч.: с. 543–548. – ISBN 978-966-346-712-2.
 5. **Романова Н.В.** Загальна та неорганічна хімія: Підручник [для студ. вищ. навч. закл.] / Неоніла Володимирівна Романова; [Мін-во освіти і науки України; гриф: лист №13710594 від 30.06.1995]. – Київ - Ірпінь: ВТФ «Перун», 2004. – 480с.: 54 рис., 30 табл. – Бібліогр.: с. 465 (25 назв). – Імен. покажч.: с. 466–467. – Предм. покажч.: с. 468–477. – ISBN 966-569-106-6.

Використані джерела інформації

1. **Аноганикум:** В 2-х т. Т.1. Пер с нем. / Под ред. Л.Кольдица. – Москва: Мир, 1984. – 672 с., ил.
2. **Аноганикум:** В 2-х т. Т.2. Пер с нем. / Под ред. Л.Кольдица. – Москва: Мир, 1984. – 632 с., ил.
3. **Ахметов Н.С.** Общая и неорганическая химия. Учеб. для вузов. – 4-е изд., испр. – Москва: Высш. шк., Изд. центр «Академия», 2001. – 743 с., ил.
4. **Басов В.П., Родіонов В.М.** Хімія: Навч. посіб. 5-е вид. – Київ: Каравела, 2005. – 320 с.: іл. (13 рис.). – Табл. 7. – Бібліогр.: с. 318 (12 назв).
5. **Биологическое и токсическое действие** химических элементов и их неорганических соединений на организм человека.: Учеб. пособие / Под ред. канд. хим. наук Т.И. Рыбкиной. – Новомосковск: НИ РХТУ им. Д.И. Менделеева, 1999. – 96 с.
6. **Боднарюк Ф.М.** Загальна та неорганічна хімія. Част. I. – Рівне: НУВГП, 2006. – 241 с.
7. **Боднарюк Ф.М.** Загальна та неорганічна хімія. Част. II. – Рівне: НУВГП, 2008. – 312 с.
8. **Вдовенко О.П.** Загальна хімія. – Вінниця: Нова книга, 2005. – 288 с.
9. **Волков А.И., Жарский И.М.** Большой химический справочник / А.И. Волков, И.М. Жарский. – Минск: Современная школа, 2005. – 608 с. ISBN 985-6751-04-7.
10. **Вольхин В.В.** Общая химия: Избранные главы: Учеб. пособие для вузов. – Пермь, 2002. – 352 с.
11. **Вредные химические вещества.** Неорганические соединения элементов I – IV групп: Справ. изд. / А.Л. Бандман, Н.В. Волкова, Т.Д. Грехова и др.; Под ред. В.А. Филова и др. – Ленинград: Химия, 1988. – 511 с.
12. **Вредные химические вещества.** Неорганические соединения элементов V – VIII групп: Справ. изд. / А.Л. Бандман, Н.В. Волкова, Т.Д. Грехова и др.; Под ред. В.А. Филова и др. – Ленинград: Химия, 1989. – 592 с. ISBN 5-7245-0264-X.
13. **Глінка Н.Л.** Загальна хімія / За ред. В.А. Рабіновича. – 5-е вид. – Київ: Вища шк., 1982. – 608 с.
14. **Григор'єва В.В.** Загальна хімія: Підручник. – Київ: Вища школа, 1991. – 431 с.
15. **Делимарский Ю.К.** Неорганическая химия. – Киев: Высш. шк., 1973. – 196 с.
16. **Джонсон Д.** Термодинамические аспекты неорганической химии. – Москва: Мир, 1985.
17. **Дикерсон Р., Грей Г., Хейт Дж.** Основные законы химии. Т.1. – Москва: Мир, 1982. – 652 с.
18. **Дикерсон Р., Грей Г., Хейт Дж.** Основные законы химии. Т.2. – Москва: Мир, 1982. – 620 с.
19. **Загальна та біонеорганічна хімія:** Підручник [для студентів сільськогосподарських спеціальностей вищ. аграрн. навч. закл.] / О.І. Карнаухов, Д.О. Мельничук, Е.О. Чеботько, В.А. Копілевич. – Вінниця: Нова книга, 2003. – 544 с.
20. **Загальна та неорганічна хімія** у двох частинах: Підручник. Частина II [для студ. вищ. навч. закл.] / О.М. Степаненко, Л.Г. Рейтер, В.М. Ледовських, С.В. Иванов; [Мін-во освіти і науки України; гриф: лист № 212 від 03.06.1999]. – Київ: Пед. преса, 2000. – 784с.: іл., 125 рис., 63 табл. – Бібліогр.: с. 771 (28 назв). – Імен. покажч.: с. 772–773. – Предметн. покажч.: с. 774–783. – ISBN 955-7320-13-8.
21. **Карапетьяниц М.Х., Дракин С.И.** Общая и неорганическая химия. - М.: Химия, 1981. – 345 с.
22. **Кемпбел Дж.** Современная общая химия. Т.1-3. – Москва: Мир, 1975.
23. **Кириченко В.І.** Загальна хімія: Навчальний посібник. [для студ. інженер.-техн. спец. вищ. навч. закл.] / Віктор Іванович Кириченко; [Мін-во освіти і науки України; гриф: лист №14/18.2–1285 від 03.06.2005]. – Київ: Вища шк., 2005. – 639с.: іл., 83 рис., 80 табл. – Інформаційне середовище: на поч. розд. – Контрол. запитання: після розд. – Структурно-логічні схеми: після розд. – Бібліогр.: с. 635 (22 назви). – ISBN 966-642-182-8.
24. **Коттон Ф., Уилкинсон Дж.** Основы современной химии. – Москва: Мир, 1979, Т.1. – 224 с., Т.2. – 494 с., Т.3. – 592 с.
25. **Левітін Є.Я.** Загальна та неорганічна хімія. Підручник. [для студ., аспір., виклад. і практ. працівн.] / Є.Я. Левітін, А.М. Бризицька, Р.Г. Ключова; [ЦМК Мін-во охорони здоров'я України]. – Вінниця: НОВА КНИГА, 2003. – Вінниця: НОВА КНИГА, 2003. – 468 с.: іл., 55 рис., 39 табл. – Предметн.

- покажч.: с.460–463. – ISBN 5-7766-0784-1.
26. **Лидин Р.А.** и др. Химические свойства неорганических веществ: Учеб. пособие для вузов. 3-е изд., испр. / Р.А.Лидин, В.А.Молочко, Л.Л.Андреева; Под ред.Р.А.Лидина. – Москва: Химия, 2000. – 480 с.: ил.
 27. **Луцевич Д.Д.** Довідник з хемії. – Львів: Українські технології, 2005. – 420 с.
 28. **Мингулина Э.И., Масленникова Г.Н., Коровин Н.В.** и др. Курс общей химии. – Москва: Высшая школа, 1990. – 446 с.
 29. **Михалічко Б.М.** Курс загальної хемії. Теоретичні основи: Навчальний посібник / Михалічко Борис Миронович; [Мін-во освіти і науки України; гриф: лист № 1.4/18-Г-1180 від 22.11.2006]. – Київ: Знання, 2009. – 548 с. - Бібліогр.: с. 511 (21 назва). – Предм. покажч.: с. 543–548. – ISBN 978-966-346-712-2.
 30. **Некрасов Б.В.** Основы общей химии. Т. 1. – Москва: Химия, 1973. – 656 с.; 160 табл.; 391 рис.
 31. **Некрасов Б.В.** Основы общей химии. Т. 2. – Москва: Химия, 1973. – 688 с.; 270 табл.; 426 рис.
 32. **Неорганическая химия:** В 3 т. /Под редакцией Ю.Д.Третьякова. Т.1: Физико-химические основы неорганической химии: Учебник для студ. высш. учеб. заведений / М.Е.Тамм, Ю.Д.Третьяков; – Москва: Издательский центр «Академия», 2004. – 240 с. – ISBN 5-7695-1446-9.
 33. **Неорганическая химия:** В 3 т. /Под редакцией Ю.Д.Третьякова. Т.2: Химия непереходных элементов: Учебник для студ. высш. учеб. заведений /А.А.Дроздов, В.П.Зломанов, Г.Н.Мазо, Ф.М.Спиридонов. – Москва: Издательский центр «Академия», 2004. –368 с. – ISBN 5-7695-1436-9.
 34. **Неорганическая химия:** В 3 т. /Под редакцией Ю.Д.Третьякова. Т.3: Химия переходных элементов. Кн.1: Учебник для студ. высш. учеб. заведений /А.А.Дроздов, В.П.Зломанов, Г.Н.Мазо, Ф.М.Спиридонов. – Москва: Издательский центр «Академия», 2007. –352 с. – ISBN 5-7695-2532-0.
 35. **Неорганическая химия:** В 3 т. /Под редакцией Ю.Д.Третьякова. Т.3: Химия переходных элементов. Кн.2: Учебник для студ. высш. учеб. заведений /А.А.Дроздов, В.П.Зломанов, Г.Н.Мазо, Ф.М.Спиридонов. – Москва: Издательский центр «Академия», 2007. –400 с. – ISBN 5-7695-2533-9.
 36. **Николаева Р. Б.** Неорганическая химия. Часть 1. Теоретические основы химии: учебное пособие / Сибирский федеральный университет. – Красноярск: Сибирский федеральный университет (3-е изд.), 2007. – 119 с., ил.
 37. **Николаева Р. Б., Сайкова С. В.** Неорганическая химия: учебное пособие. Часть 2. Химия элементов и их соединений / Сибирский федеральный университет. – Красноярск: Сибирский федеральный университет (3-е изд.), 2007 – 118., ил.
 38. **Никольский А.Б., Суворов А.В.** Химия: Учебник для вузов. – СПб: Химиздат, 2001. – 512 с.
 39. **Новоженков В.А.** Введение в неорганическую химию: Учебное пособие. – Барнаул: Изд-во Алт. госуд. ун-та, 2001. – 650 с.
 40. **Павлов Н.Н.** Неорганическая химия. Учебник для студ. вузов. – Москва: Высш. шк., 1986. – 336 с.
 41. **Ремиз Г.** Курс неорганической химии. – Москва: Мир, 1963, Т.1. – 920 с.; 1966, Т.2. – 836 с.
 42. **Рипан Р., Четяну И.** Неорганическая химия. – В 2-х т. – Т. 1. – Химия металлов / Пер. с рум. Д.Г. Батыра и Х.Ш. Харитона; под ред. В.И. Спицына и И.Д. Калли. – Москва: Мир, 1971. – 560с.
 43. **Рипан Р., Четяну И.** Неорганическая химия. – В 2-х т. – Т. 2. – Химия металлов / Пер. с рум. Д.Г. Батыра и Х.Ш. Харитона; под ред. В.И. Спицына и И.Д. Калли. – Москва: Мир, 1972. – 871с.: ил. (36 рис.). – Табл. 77. – Библиогр.: с.843 – 844 (66 назв). – Предм. указ.: с. 845 – 865.
 44. **Романова Н.В.** Загальна та неорганічна хімія: Підручник [для студ. вищ. навч. закл.] / Неоніла Володимирівна Романова; [Мін-во освіти і науки України; гриф: лист №13710594 від 30.06.1995]. – Київ: Ірпінь: ВТФ «Перун», 2004. – 480с.: 54 рис., 30 табл. – Бібліогр.: с. 465 (25 назв). – Імен. покажч.: с. 466–467. – Предм. покажч.: с. 468–477. – ISBN 966-569-106-6.
 45. **Рэмсен Э.Н.** Начала современной химии. Справ. изд. Пер с англ. / Под ред. В.И.Барановского, А.А. Белюстина, А.И.Ефимова, А.А.Потехина. – Ленинград: Химия, 1989. – 78 с.: ил. – Пер.изд.: Великобритания, 1985. – ISBN 5-7245-0127-9
 46. **Скопенко В.В.** Координационная химия: учеб.пособие / В.В.Скопенко, А.Ю.Цивадзе, Л.И.Савранский, А.Д.Гарновский. – Москва: ИКЦ «Академкнига», 2007. – 487 с.: ил.
 47. **Скопенко В.В., Григор'єва В.В.** Найважливіші класи неорганічних сполук. – Київ: Либідь, 1996. – 152с.
 48. **Слободяник М.С., Гордієнко О.В., Корнілов М.Ю., Павленко В.О., Пономарьова В.В.** Хімія: Навчальний посібник. – Київ: Либідь, 2003. – 352 с. – Табл. 19. – Бібліогр.: с. 340-341 (16 назв).
 49. **Спицын В.И., Мартыненко Л.И.** Неорганическая химия. Т. 1, 2. – Москва: Изд-во МГУ, 1991, 1994. – 480 с., 624 с.
 50. **Справочник химика.** Т.1-6 и дополнительный. – Ленинград: Химия, 1965-1968.
 51. **Суворов А.В., Никольский А.Б.** Общая химия. – Санкт-Петербург: Химия, 1997. – 623с.
 52. **Телегус В.С., Бодак О.І., Заречнюк О.С., Кінжибало В.В.** Основи загальної хемії / За ред. В.С. Телегуса: Підручник. – Львів: Світ, 2000. – 424 с.

53. **Турова Н.Я.** Неорганическая химия в таблицах. – Москва: ВХК РАН, 1997. – 140 с.
54. **Угай Я.А.** Общая и неорганическая химия. – Москва: Высш. шк., 1997. – 527 с.
55. **Химическая энциклопедия:** В 5 т.: т.1: А-Дарзана / Редкол.: Кнунянц И.Л. (гл.ред.) и др. – Москва: Сов. энцикл., 1988. – 623 с.: ил.
56. **Химическая энциклопедия:** В 5 т.: т.2: Даффа-Меди / Редкол.: Кнунянц И.Л. (гл.ред.) и др. – Москва: Сов. энцикл., 1990. – 671 с.: ил. – ISBN 5-85270-035-5.
57. **Химическая энциклопедия:** В 5 т.: т.3: Меди-Полимерные / Редкол.: Кнунянц И.Л. (гл.ред.) и др. – Москва: Большая Российская. энцикл., 1992. – 639 с.: ил. – ISBN 5-85270-039-8.
58. **Химическая энциклопедия:** В 5 т.: т.4: Полимерные-Трипсин / Редкол.: Зефилов Н.С. (гл.ред.) и др. – Москва: Большая Российская. энцикл., 1995. – 639 с.: ил. – ISBN 5-85270-092-4.
59. **Химическая энциклопедия:** В 5 т.: т.5: Три-Ятр / Редкол.: Зефилов Н.С. (гл.ред.) и др. – Москва: Большая Российская. энцикл., 1998. – 783 с.: ил.
60. **Химия и периодическая таблица:** Пер. с японск. /Под ред. Сайто К. – Москва: Мир, 1982. – 320 с., ил.
61. **Хьюи Дж.** Неорганическая химия. Строение вещества и реакционная способность. Пер с англ. / Под ред. Б.Д.Степина, Р.А.Лидина. – Москва: Химия, 1987. – 696 с.
62. **Цветкова Л.Б., Романюк О.П.** Неорганічна та органічна хімія: навчальний посібник. Ч. II. – Львів: «Магнолія-2006», 2007. – 358 с.: іл. (25 рис.). – Табл. 28. – Бібліогр.: с. 355-357 (42 назви).
63. **Шиманович И.Е., Павлович М.Л., Тикавий В.Ф.** и др. Общая химия в формулах, определениях, схемах. – Москва, 1990. – 528 с.
64. **Шрайвер Д., Эткинс П.** Неорганическая химия. В 2-х т. Т.1 / Пер. с англ. М.Г.Розовой, С.Я.Истомина, М.Е.Тамм. – Москва: Мир, 2004. – 679 с., ил. – (Лучший зарубежный учебник). – ISBN 5-03-003628-8.
65. **Шрайвер Д., Эткинс П.** Неорганическая химия. В 2-х т. Т.2 / Пер. с англ. А.И.Жирова, Д.О.Чаркина, М.Г.Розовой, С.Я.Истомина, М.Е.Тамм. – Москва: Мир, 2004. – 486 с., ил. – (Лучший зарубежный учебник). – ISBN 5-03-003629-6.

Укладачі:

Татарчук Тетяна Романівна – кандидат хімічних наук, доцент катедри неорганічної та фізичної хемії.

Мазепа Іван Віцентрович – доктор медичних наук, професор катедри біохемії та біотехнології.

Рецензент

Сіренко Г.О. – доктор технічних наук, професор, завідувач катедри неорганічної та фізичної хемії Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника.

Г.О. Сіренко, О.В. Кузишин

Навчальна програма поглибленого вивчення спеціального курсу «Харчова хемія»

*Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,
вул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, 76025, Україна*

Сіренко Г.О., Кузишин О.В. Навчальна програма поглибленого вивчення спеціального курсу «Харчова хемія». – Методична розробка. – Івано-Франківськ: Прикарп. нац. ун-т ім. В. Стефаника, 2012. – 8 с.

Репрезентовано навчальну програму поглибленого вивчення спеціального курсу «Харчова хемія». Програма містить розділи: білкові речовини, вуглеводи, ліпіди (жири та олії), мінеральні речовини, вітаміни, харчові кислоти, ферменти, харчові і біологічно активні добавки, ароматизатори, вода, хемічні джерела їжі, безпека харчових продуктів, основи раціонального харчування, українська народна та традиційна кухні, лікувальне харчування, лікувальні та лікарські рослини України, лікувальні властивості меду і бджолоїної отрути тощо. Затверджено на засіданні катедри неорганічної та фізичної хемії 15 грудня 2011 року (протокол № 5).

Навчальна програма призначена для підготовки студентів за спеціальністю «Хемія» в університетах класичного типу. Літ. джерел 120.

Ключові слова: білкові речовини, вуглеводи, ліпіди, мінеральні речовини, вітаміни, харчові кислоти, ферменти, харчові і біологічні активні добавки, вода, раціональне харчування, лікувальне харчування, лікувальні та лікарські рослини.

Програма поступила до редакції 15.12.2011; прийнята до друку 25.01.2012.

Теоретична частина

Вступ

Хемія харчових продуктів і харчування людини. Класифікація сучасних продуктів харчування. Основні напрямки харчової хемії. Харчування і життєдіяльність організму. Обмін речовин, енергії і життя. Ентропія, життя та харчування. Періодична система первнів, організм та їжа. Травлення та адаптація. Рефлекси і травлення. Мембранне травлення. Травна система та імунітет. Хемічний склад та харчова цінність продуктів харчування. Значення харчових речовин.

I. Білкові речовини

Білки у харчуванні людини. Проблема білкового дефіциту на Землі. Білково-калорійна недостатність і її наслідки. Харчові алергії. Амінокислоти та їх деякі функції в організмі. Незамінні амінокислоти. Харчова та біологічна цінність білків. Будова пептидів і білків. Фізіологічна роль пептидів. Білки харчової сировини. Білки злаків. Білки бобових культур. Білки олійних культур. Білки картоплі, овочів та плодів. Білки м'яса та молока. Нові форми білкового харчування. Проблема збагачення білків лімітуючими амінокислотами. Функціональні властивості білків. Перетворення білків у

технологічному потоці. Якісне та кількісне визначення білків.

II. Вуглеводи

Загальна характеристика вуглеводів. Моносахариди. Полісахариди. Фізіологічна роль вуглеводів. Засвоювані і незасвоювані вуглеводи. Вуглеводи у харчових продуктах. Перетворення вуглеводів при виробництві харчових продуктів. Гідроліз вуглеводів. Реакції дегідратації і термічної деградації вуглеводів. Реакції утворення коричневих продуктів. Окиснення в альдонові, дикарбонові і уонові кислоти. Процеси бродіння. Функції моносахаридів і олігосахаридів у харчових продуктах. Гідрофільність. Зв'язування ароматичних речовин. Утворення продуктів неферментативного потемніння і харчового аромату. Функції полісахаридів у харчових продуктах. Структурно-функціональні властивості полісахаридів. Крохмаль. Глікоген. Целюлоза. Геміцелюлози. Пектинові речовини. Методи визначення вуглеводів у харчових продуктах.

III. Ліпіди (жири та олії)

Будова та склад ліпідів. Жирнокислотний склад олій та жирів. Реакції ацилгліцеринів з участю естерних груп. Гідроліз триацилгліцеринів. Переестерифікація. Реакції ацилгліцеринів з

участю вуглеводневих радикалів. Приєднання водню (гідрування ацилгліцеринів). Окиснення ацилгліцеринів. Властивості та перетворення гліцерофосфоліпідів. Методи виділення ліпідів із сировини і харчових продуктів та їх аналізу. Харчова цінність олії та жирів. Перетворення ліпідів під час виробництва продуктів харчування. Калорійність харчових продуктів. Застосування закону Гесса та висновків з нього для практичних рекомендацій калорійності харчування.

IV. Мінеральні речовини

Роль мінеральних речовин в організмі людини. Роль окремих мінеральних первнів. Макропервні. Мікропервні. Вплив технологічної обробки на мінеральний склад харчових продуктів. Методи визначення мінеральних речовин. Спектральні методи аналізу. Електрохімічні методи аналізу.

V. Вітаміни

Водорозчинні вітаміни. Жиророзчинні вітаміни. Сполуки, що близькі до вітамінів. Вітамінізація продуктів харчування. Вітаміни та здоров'я.

VI. Харчові кислоти

Загальна характеристика кислот харчових об'єктів. Харчові кислоти та кислотність продуктів. Харчові кислоти та їх вплив на якість продуктів. Регулятори кислотності харчових систем. Харчові кислоти у харчуванні. Методи визначення кислот у харчових продуктах.

VII. Ферменти

Загальні властивості ферментів. Ферментативна кінетика. Механізм ферментативної реакції. Класифікація і номенклатура ферментів. Оксидоредуктази. Гідролітичні ферменти. Застосування ферментів у харчових технологіях. Борошно-мелльне виробництво та процеси випікання хліба. Склади та технології хлібовиробництва. Виробництво крохмалю і крохмалопродуктів. Кондитерське виробництво. Виробництво плодово-ягідних соків, безалкогольних напоїв та вин. Спиртні напої та пивоваріння. Історія броварництва в Україні. Сорти,клади пива та сучасні технології. Нефільтроване та безалкогольне пиво. Живе пиво. Імобілізовані ферменти. Ферментативні методи аналізу харчових продуктів.

VIII. Харчові та біологічні активні добавки, ароматизатори

Загальні відомості про харчові добавки. Визначення. Класифікація. Загальні підходи до підбору технологічних добавок. Безпека харчових добавок. Речовини, що покращують зовнішній вигляд харчових продуктів. Харчові барвники. Матеріали, які коректують колір. Речовини, що змінюють структуру та фізико-хімічні властивос-

ти харчових продуктів. Згущувачі та гелеутворювачі. Емульгатори. Речовини, які впливають на смак та аромат харчових продуктів. Підсолоджуючі речовини. Ароматизатори. Харчові добавки, що посилюють та модифікують смак та аромат. Харчові добавки, які сповільнюють мікробіологічне та окисне псування харчової сировини і готових продуктів. Консерванти. Технології консервування та зберігання продуктів харчування. Антибіотики. Харчові антиокисники. Біологічно активні добавки.

IX. Вода

Фізичні та хімічні властивості води та льоду. Фізичні властивості води та льоду. Діаграма стану води. Будова молекули та властивості води. Взаємодія вода – розчинена речовина. Структура та властивості льоду. Вільна та зв'язана волога у харчових продуктах. Активність води. Ізотерми сорбції. Активність води та стабільність харчових продуктів. Роль льоду у забезпеченні стабільності харчових продуктів. Методи визначення вологи у харчових продуктах. Визначення загального вмісту вологи. Визначення вільної та зв'язаної вологи. Вода і життя.

X. Хімічні джерела їжі

Підхід до нових джерел харчування. Альтернативні джерела їжі. Білок одноклітинний. 1. Основи біосинтезу їжі з хімічних речовин: якість їжі, вибір продуцентів і сировини (вибір мікроорганізмів, вибір субстрату). 2. Технологія ферментації: підготовка сировини (вимоги до складу живильного середовища; спеціальні біохімічні вимоги до сировини; енергія, що необхідна для росту мікроорганізмів; стерилізація), процес ферментації (розроблення та підтримування складу середовища для росту культур; неперервне вирощування мікроорганізмів); теоретичні та прикладні аспекти методу (склад клітин при неперервному вирощуванні; насичення повітрям та перемішування), теплотойом, зміна скалі виробництва, виділення продукту (сепарація клітин, центрифугування, фільтрація, промивка, сушка). 3. Економічні аспекти ферментації. 4. Перспектива біосинтезу їжі.

XI. Безпека харчових продуктів

Класифікація сторонніх речовин та шляхи їх поступлення в продукти. Навколишнє середовище – основне джерело забруднення сировини і харчових продуктів. Міра токсичності речовин. Токсичні первні. Радіоактивне забруднення. Діоксини та діоксинові сполуки. Поліциклічні ароматичні вуглеводні. Забруднення речовинами, які застосовуються в рослинництві. Забруднення продуктів харчування речовинами, які застосовуються у тваринництві. Природні токсиканти. Бактеріальні токсини. Мікотоксини. Методи

визначення мікотоксинів і контроль за забрудненням харчових продуктів. Антиаліментарні фактори харчування. Метаболізм сторонніх сполук. Загрози споживання харчових продуктів. Фальсифікація харчових продуктів. Фальсифікація: аспект безпеки. Генетично модифіковані продукти харчування. Невизначеність близької, дальньої та далекосяжної небезпек продуктів харчування з ГМО. Харчові алергії.

Причини псування харчових продуктів. Основні способи зберігання та консервування плодів та овочів. Зберігання овочів та плодів у свіжому вигляді. Принципи зберігання. Типи сховищ для овочів і плодів. Зберігання основних видів овочів. Зберігання в умовах активної вентиляції. Зберігання плодів. Тара для плодово-овочевих консервів. Загальні процеси консервування. Вимоги до технології консервування з врахуванням небезпеки ботулізму. Квашення та соління овочів, вимочування плодів і ягід. Маринування овочів та плодів. Виробництво плодово-ягідних соків.

Токсикологія харчових продуктів, забруднених мікроорганізмами. Ендотоксини та екзотоксини. Організація та молекулярний механізм дії токсичних молекул, продукованих бактеріями. Будова токсинів бактерій, молекулярний механізм їх дії. Максимально можлива токсичність. Токсоїда Антонова. Зараження харчових продуктів та інтоксикація людського організму стафілококами. Зараження харчових продуктів та інтоксикація людського організму стрептококами. Зараження харчових продуктів та інтоксикація людського організму бактеріями *Clostridium perfringens*. Зараження харчових продуктів та інтоксикація людського організму бактеріями роду *Proteus*. Зараження харчових продуктів та інтоксикація людського організму бактеріями роду *Escherichia*. Зараження харчових продуктів та інтоксикація людського організму бактеріями *Bacillus cereus*. Зараження харчових продуктів та інтоксикація людського організму бактеріями роду *Salmonella*. Сальмонельоз. Зараження харчових продуктів та інтоксикація людського організму бактеріями *Clostridium botulinum*. Ботулізм. Виявлення бактеріального забруднення продуктів харчування. Виявлення бактеріального забруднення молока методом редуктазної проби. Визначення домішки маститного молока.

Токсикологія харчових добавок. Токсикологія харчових барвників. Токсикологія ароматичних речовин. Токсикологія підсилювачів смаку та аромату. Токсикологія підсолоджувачів та цукрозамінників. Токсикологія харчових регуляторів кислотності та лужності. Токсикологія харчових стабілізаторів, загущувачів, комплексоутворювачів та желуючих агентів. Токсикологія харчових консервантів. Токсикологія харчових антиоксидантів. Визначення харчових добавок у продуктах харчування. Визначення бензойної і сорбінової

кислот у харчових продуктах методом тонкошарової хроматографії.

ХІІ. Основи раціонального харчування

Фізіологічні аспекти хемії харчових продуктів. Харчування і травлення. Основні процеси травлення. Схеми процесів травлення макронутрієнтів. Метаболізм макронутрієнтів. Теорії і концепції харчування. Перший принцип раціонального харчування. Другий принцип раціонального харчування. Третій принцип раціонального харчування. Рекомендовані норми споживання харчових речовин та енергії. Харчовий раціон сучасної людини. Основні групи харчових продуктів. Концепція збалансованого харчування. Концепції здорового харчування. Функціональні інгредієнти та продукти. Норми контролю харчування. Модні дієти та раціональне харчування. Харчування, маса тіла і гормональний статус організму. Мігрень та харчування. Харчування та інфекційні захворювання. Жири, стрес та харчування. Антиоксиданти. Солодка їжа.

ХІІІ. Українська народна та традиційна кухні. Лікувальне харчування

Історія української кухні. Традиційна кухня. Рецепти козацьких страв. Рецепти святкових страв і технології приготування їжі. Сучасна українська кухня. Основні способи приготування їжі. Смакові відчуття та інші показники якості їжі. Напої.

Лікувальне та профілактичне харчування. Їжа як фармакологічний фактор. Корисні мікроби. Спосіб харчування для забезпечення нормальної життєдіяльності організму. Роля харчування для попередження захворювань. Дієтичне харчування. Технологія приготування дієтичних страв у домашніх умовах. Попередження харчового отруєння. Лікувальне харчування при різних захворюваннях. Лікувальне харчування при гіпертонії. Вегетаріанський режим харчування. Режим сиров'ї їжі. Харчові продукти та їх роль у раціональному та лікувальному харчуванні. Лікування дисбактеріозу кишківника дієтою.

ХІV. Лікувальні та лікарські рослини України

Короткі відомості про історію використання лікарських рослин. Біологічна дія препаратів, одержаних з лікарських рослин. Правила збирання, сушіння та зберігання лікарської рослинної сировини. Фармакотерапевтичне використання лікарських рослин. Фітотерапія окремих соматичних та хірургічних захворювань. Спиртові композиції. Лініменти (композиції). Спиртові настоянки. Комплексні засоби, які застосовуються як найефективніші при лікуванні окремих недуг.

Фітотерапевтичний захист від дії радіації. Фітодіететика при підвищеній радіації. Лікувальна дія рослин, які використовуються в їжу: капусти; плодів; бульбоплоди; цибулинові, коренеплоди; листяні, десертні і делікатесні однорічні та багаторічні овочі; пряні овочі, дієтичні страви. Невідомі, маловідомі й незвідані овочі. Звичаєве право як основа формування спадкоємних традицій народної медицини та харчування праукраїнців та сучасних українців.

Дикі та їстівні рослини України. Загальна характеристика лісів і корисних лісових рослин. Запаси, збирання і переробка корисних лісових рослин. Охорона корисних лісових рослин. Опис рослин. Їстівні та отруйні гриби. Загальні відомості про гриби. Збирання грибів. Заготівля грибів про запас. Охорона та відтворення грибів. Їстівні та отруйні аскові гриби (клас Ascomycetes). Їстівні, умовно їстівні та отруйні базидіоміцети (клас Basidiomycetes). Пряно-духмяні рослини. Пряно-смакові рослини. Лісові делікатеси. Іванчай та інші. Олія з бур'янів.

XV. Лікувальні властивості меду та бджолої отрути

Сорти меду. Отруйний, або «п'яний», мед. Склад, харчова цінність і калорійність меду. Мед – продукт харчування з потенційною лужністю. Вміст вітамінів у меду. Кристалізація меду. Знезаражуючі властивості бджолої отрути. Антимікробні (протиплісневі) властивості бджолої отрути. Зберігання меду. Купажування медів. Медовий хліб. Лікувальне застосування меду. Погляди стародавніх мислителів на властивості меду. Мед – важливий лікувальний засіб народної медицини. Застосування меду при різних захворюваннях. Застосування меду при лікуванні ран. Застосування меду при захворюваннях верхніх дихальних шляхів. Застосування меду при простудних захворюваннях. Застосування меду при захворюванні легень. Застосування меду при захворюваннях серця. Застосування меду при захворюванні шлунково-кишківникового тракту.

Рекомендована література

1. **Голубев В.Н.** Основы пищевой химии. – Москва: Биоинформсервис, 1997. – 223 с.
2. **Пищевая химия** / Нечаев А.П., Траубенберг С.Е., Кочеткова А.А. и др. Под ред. А.П. Нечаева. Издание 4-е, испр. и доп. – Санкт-Петербург: ГИОРД, 2007. – 640 с.
3. **Химия пищи** / В 2 книгах / Книга 1. Белки: структура, функции, роль в питании / Рогов И.А., Антипова Л.В., Дунченко Н.И. и др. – Москва: Колос, 2000. – 384 с.

Використані джерела інформації

1. **Авцын А.М., Жаворонков А.А., Риш М.А., Страйкова Л.С.** Микроэлементозы человека. – Москва: Медицина, 1991.
2. **Аналитическая химия синтетических красителей** / Под ред. К. Венкатарамана. – Ленинград: Химия, 1979. – 574 с.
3. **Андреанова М.М.** Канцерогенные свойства красных пищевых красителей амаранта, пунцового SX и пунцового 4R // Вопросы питания, 1970. – № 5. – С. 61-65.
4. **Бабарин В.П. и др.** Справочник по стерилизации консервов. – Москва, 1996. – С. 5-33.
5. **Бакулов И.А., Смирнов А.М., Васильев Д.А.** Учебное пособие по курсу ветеринарно-санитарной экспертизы пищевых продуктов для студентов факультета ветеринарной медицины. – Ульяновск, 1997. – С. 9-12.
6. **Безвредность пищевых продуктов** // Пер. с англ.; под ред. Говарда Р. Робертса. – Москва: Агропромиздат, 1986.
7. **Буглович С.Ю., Дублецкая М.М.** Химические вещества и качество продуктов. – Минск: Ураджай, 1986.
8. **Вальтер А.И., Касаткина О.А., Петренко А.Е.** К методике анализа нитрозаминов в пищевых продуктах // Гигиена и санитария. – 1996. – № 6. – С. 49-50.
9. **Васильев В.П., Панченко Ю.В., Воронов С.А.** Снова о трансжирах // Продукты & ингредиенты. – 2006. – № 6(26). – С. 76-77.
10. **Войткевич С.А.** Эфирные масла, ароматизаторы, консерванты. Ограничение в использовании. – Москва: Пищевая промышленность, 2000. – 95 с.
11. **Воробьев Р.И.** Питание и здоровье. – Москва: Медицина, 1990. – 160 с.: ил. (Наук.-популяр. медицинская литература). – ISBN 5-225-00359-1.
12. **Габович Р.Д., Припутин Л.С.** Гигиенические основы охраны продуктов питания от вредных химических веществ. – Киев: Здоров'я, 1987. – С. 199-237.
13. **Гальперин Ю.М., Лазарев П.И.** Пищеварение и гомеостаз. – Москва: Наука, 1986. – 304 с.

14. **Гармаш Г.А.** Содержание свинца и кадмия в различных частях картофеля и овощей, выращенных на загрязненной этими металлами почве // Химические элементы в системе почва-растение. – Новосибирск, 1982. – С. 105-110.
15. **Гейвин О., Уэддинг Л.М.** Консервированные продукты. Принципы контроля термической обработки, подкисления и оценки герметичности тары // Институт переработчиков пищевой продукции. – Washington, 1995. – С. 7-14, 61-65, 107-117.
16. **Гигиенические критерии состояния окружающей среды.** Принципы оценки безопасности пищевых добавок и контаминантов в продуктах питания. – Женева: Всемирная организация здравоохранения, 1991. – 160 с.
17. **Голубев В.Н.** Основы пищевой химии. – Москва: Биоинформсервис, 1997. – 223 с.
18. **Дари лісів** / Ю.Я. Єлін, М.Я. Зерова, В.І. Лушпа, С.І. Шабарова. – Вид. 3-тє, доп. і перероб. – Київ: Урожай, 1983. – 352 с.
19. **Державний гігієнічний норматив ГН 6.6.1.1-130-2006** "Допустимі рівні вмісту радіонуклідів ^{137}Cs і ^{90}Sr у продуктах харчування та питній воді".
20. **Державні санітарні правила і норми захисту продовольчої сировини та продуктів харчування від забруднення нітрозосполуками.** – Київ, 2001.
21. **Димань Т.М., Гончаренко В.І.** Генетично модифіковані джерела харчових продуктів // Хлебопекарское и кондитерское дело. – 2007. – № 6. – С. 20-23.
22. **Домбровський А.В., Найдан В.М.** Органічна хімія. – Київ: Вища шк., 1992. – 503 с.
23. **Донченко Л.В.** Безопасность пищевой продукции: Учебник. – 2-е изд., перераб. и доп. / Л.В. Донченко, В.Д. Надикта. – Москва: ДеЛи принт, 2005. – 539 с.
24. **Дубініна А., Малюк Л., Селютіна та ін.** Токсичні речовини у харчових продуктах та методи їх визначення: Підручник. – Київ: ВД Професіонал, 2007. – 384 с.
25. **Дудченко Л.Г., Козьяков А.С., Кривенко В.В.** Пряно-ароматические и пряно-вкусовые растения: Справочник. – Киев: Наукова думка, 1989. – 304 с.: ил. – ISBN 5-12-000483-0.
26. **Дудченко Л.Г., Кривенко В.В.** Пищевые растения – целители. – Киев: Наукова думка, 1986. – 128 с.
27. **Екотрофологія.** Основи екологічно безпечного харчування: Навч. посібник // За ред. Т.М. Димань, М.М. Барановського, Г. О. Білявського. – Київ: Лібра, 2006. – 304 с.
28. **Закон України** "Про державну систему біобезпеки при створенні, випробуванні, транспортуванні генетично модифікованих організмів" від 21 травня 2007 р., № 1103-V, м. Київ.
29. **Златоцвіт: Травник-волховник Гарасима Просяника** / Відтворення та доп. І.Г. Просяник. – Ніжин: Аспект-Поліграф, 2008. – 360 с. – ISBN 978-966-340-311-3.
30. **Значення раціонального харчування для підтримки здоров'я молоді** / О.В. Кузьмінська, М.С. Червона. – Київ: Державний інститут проблем сім'ї та молоді, Український ін-т соціальних досліджень, 2004. – Кн. 4. – 128 с. – (Сер. "Формування здорового способу життя молоді").
31. **Зульфигаров О.С., Юрченко В.В., Каширина Н.В., Стадничук Н.А.** К вопросу определения N-нитрозаминов в пищевых продуктах // Проблемы харчування. – 2004. – № 2(3). – С. 64-67.
32. **Йойриш Н.П.** Лікувальні властивості меду і бджолоїної отрути. – Київ: Держмедвидав, 1960. – 192 с.
33. **Казаков Е.Д., Кретович В.Л.** Биохимия зерна и продуктов его переработки. – Москва: Агропромиздат, 1989.
34. **Карплюк И.А., Волкова Н.А., Окунева Л.А., Гоголь А.Т., Рыбакова К.Д.** Изучение мутагенного действия пищевых красителей тартразина и индигокармина // Вопросы питания. – 1984. – № 2. – С. 58-61.
35. **Квитницький М.Е., Мотлях М.М.** Лечебное питание. – Киев: Знание, 1978. – 48 с.
36. **Кишковский З.Н., Скурихин И.М.** Химия вина. – Москва: Агропромиздат, 1988.
37. **Книга о вкусной и здоровой пище** / Под ред. И.М. Скурихина. – Москва: Агропромиздат, 1990.
38. **Козацькі страви** / Упор. Ярослав Мельничук, Богдан Карабін. – Львів: Обл. управ. по пресі, 1991. – 102 с. – ISBN 5-7707-0150-1.
39. **Костржицький А.І., Тіщенко В.М., Калінков О.Ю., Берегова О.М.** Фізична і колоїдна хімія: Навч. Посібник / Під ред. А.І. Костржицького. – Київ: Центр учбової літ., 2008. – 496 с. – ISBN 978-966-364-572-8.
40. **Крутошикова А., Угер М.** Природные и синтетические сладкие вещества: Пер. со словацк. – Москва: Мир, 1988. – 120 с.
41. **Кудряшева А.М., Шокина Л.И.** Пищевые добавки и продовольственная безопасность // Пищевые ингредиенты. – 2000. – № 1. – С. 4-8.
42. **Кузубова Л.И.** Токсиканты в пищевых продуктах. – Новосибирск, 1990. – 126 с.
43. **Куни Ч.Л.** Химические источники пищи: подход к новым источникам питания // Химия окружающей среды / Под ред. Дж.О.М. Бокриса. – Пер. с англ. О.Г. Скотниковой, Э.Г. Тетерина; под ред. А.П. Цыганкова. – Москва: Химия, 1982. – с. 37-70.

44. **Лавров И.Е.** Генетически модифицированные продукты. – Москва: АСТ; Санкт-Петербург: Сова, 2007. – 156 с.
45. **Лавров Ю.А.** Напитки здоровья. – Киев: Техніка, 1989. – 144 с. – ISBN 5-335-00344-3.
46. **Ладанівський Р.І., Кокот В.Р., Мартинова О.С.** Медико-гігієнічні проблеми генної інженерії та модифікованої продукції. – Львів: Сполом, 2004. – 96 с.
47. **Ластухін Ю.О.** Хімія природних сполук: Навч. посібник. – Львів: Національний університет "Львівська політехніка", 2005. – 560 с.
48. **Ластухін Ю.О., Воронов С.А.** Органічна хімія. Підручник для вищих навчальних закладів. – Львів: Центр Європи, 2001. – 864 с.
49. **Лепіхова С.В., Голінько О.М., Стаднічук Н.О.** Визначення легких N-нітрозамінів методом тонкошарової хроматографії // Проблеми харчування. – 2005. – № 4 ([http:// medved.kiev.ua / arh_nutr / art_2005.htm](http://medved.kiev.ua/arh_nutr/art_2005.htm)).
50. **Мазохина-Поршнякова Н.Н.** Подавление возбудителей ботулизма в пищевых продуктах. – Москва, 1989. – С. 8-29, 35-66.
51. **Макаров В.А.** Ветеринарно-санитарная экспертиза. – Москва, 1992. – С. 9-23.
52. **Макарчук Т.Л., Подрушняк А.Е., Коваль А.В.** Проблемы качества и безопасности новых масло-жировых продуктов // Проблеми харчування. – 2003. – № 1 (www.medved.kiev.ua/arh_nutr/art_2003/n03_1_7.htm).
53. **Маркевич Николай.** Обычай, поверья, кухня и напитки малороссиян // Репринт. вид. 1860 г. – Киев: Добров. общ-во любителей книги, 1991. – 174 с. – ISBN 5-7707-0406-3.
54. **Махольц Р., Леверенц Х.Й.** Токсикология пищевых продуктов. – Берлин, 1989. – 664 с.
55. **Меламед Д.Б.** Определение N-нитрозаминов в пищевых продуктах, предназначенных для длительного хранения // Вопросы питания. – 1979. – № 5. – С. 57-61.
56. **Меламед Д.Б., Костюковский Я.Л.** N-нитрозамины в молочных продуктах // Вопросы питания. – 1980. – № 4. – С. 70-71.
57. **Меламед Д.Б., Костюковский Я.Л.** Анализ N-нитроаминов в продуктах растительного происхождения // Вопросы питания. – 1978. – № 6. – С. 64-68.
58. **Методические указания** по разработке режимов стерилизации и пастеризации консервов и консервированных полуфабрикатов, вырабатываемых предприятиями Украины. – Киев, 1998.
59. **Методы определения** микроколичеств пестицидов в продуктах питания, кормах, внешней среде: Справочное издание / Под ред. М.А. Клисенко. – Москва: Колос, 1983.
60. **Несмеянов А.Н., Беликов В.М.** Пища будущего. – Москва: Педагогика, 1985.
61. **Нечаев А.П., Сандлер Ж.Я.** Липиды зерна. – Москва: Колос, 1975.
62. **Нечаев А.П., Траубенберг С.Е., Кочеткова А.А. и др.** Пищевая химия. – Санкт-Петербург: ГИОРД, 2004. – 640с.
63. **Нечаев А.П., Траубенберг С.Е., Попов М.П. и др.** Пищевая химия: Курс лекций: В 2 ч. – Москва: МГУПП, 1998. – 258 с.
64. **Никифоров В.Н., Никифоров В.В.** Ботулизм. – Ленинград: Медицина, 1985. – С. 15-19, 37-41.
65. **Носаль Иван.** Від рослини до людини: Розповіді про лікувальні та лікарські рослини України. – Київ, Веселка, 1992-1995. – 606 с. – ISBN 5-301-01436-6.
66. **Обычай, поверья, кухня и напитки малороссиян / Состав. Маркевич Н.А.** – Репринт. – Киев: Добров. Общество любителей книги, 1991. – 173 с. – ISBN 5-7707-0406-3.
67. **Овчинников Ю.А.** Биоорганическая химия. – Москва: Просвещение, 1987. – 668 с.
68. **Опополь Н.И.** Об особенностях токсического воздействия нитратов, содержащихся в растительных пищевых продуктах // Вопросы питания. – 1991. – № 6. – С. 15-20.
69. **Органічна хімія:** Підручник для студ. вищ. навч. закл. / Л.Д. Бобрівник, В.М. Руденко, Г.О.Лезенко. – Київ; Ірпінь: ВТФ «Перун», 2002. – 544 с.
70. **Павлоцкая Л.Ф., Дуденко Н.В., Эдельман М.М.** Физиология питания. – Москва: Высшая школа, 1989.
71. **Панченко Ю.В., Стецишин Ю.Б., Воронов С.А., Васильев В.П.** Пищевые красители // Продукты & ингредиенты. – 2008. – № 10 (52), № 11 (53). – С. 92-94/96-97.
72. **Пересічний М.І., Пятницька Т.А., Якименко Д.М.** Рациональне харчування в умовах іонізуючої радіації. – Київ: Либідь, 1992. – 200 с.
73. **Пищевая химия / Нечаев А.П., Траубенберг С.Е., Кочеткова А.А. и др.** Под ред. А.П. Нечаева. Издание 4-е, испр. и доп. – Санкт-Петербург: ГИОРД, 2007. – 640 с.
74. **Пономарьов П.Х., Сирохман І.В.** Безпека харчових продуктів та продовольчої сировини: Навч. посібник. – Київ: Лібра, 1999. – 272 с.
75. **Популярно о питании / А.И. Столмакова, И.О. Мартынюк, Б.М. Штабский и др.** – Киев: Здоровье, 1989. – 271 с.: ил. – ISBN 5-311-00362-6.

76. **Постановление** Европейского Парламента и Совета 94/35 ЕЕС относительно подсластителей, применяемых в продуктах питания. Code of Federal Regulations / Food and Drugs / 21 parts 170 to 199 (параграф 189.135).
77. **Проект** единой позиции ЕЕС, принятой Советом с целью принятия Постановления 89/107 ЕЕС Европейского Парламента и Совета относительно тех пищевых добавок, которые не являются красителями и подсластителями.
78. **Присяник Іван.** Дивосил: Розповідь про чар-зілля. – Львів: Каменяр, 2001. – 224 с. – ISBN 966-7255-66-2.
79. **Присяник Іван.** Зело-таємниче: Травник-волховника. – Кн. 1. – Ніжин: Аспект-Поліграф, 2006. – 264 с. – ISBN 966-340-137-0 (повне зібрання); ISBN 966-340-152-4 (Книга 1).
80. **Присяник Іван.** Зело-таємниче: Травник-волховника. – Кн. 2. – Ніжин: Аспект-Поліграф, 2006. – 316 с. – ISBN 966-340-137-0 (повне зібрання); ISBN 966-340-153-2 (Книга 2).
81. **Пругар Я., Пругарова А.** Избыточный азот в овощах. – Москва, 1990. – 127 с.
82. **Пучеров Н.Н.** Все о кофе. – Киев: Наукова думка, 1988. – 105 с. – ISBN 5-12-000394-X.
83. **Расследование, диагностика и лечение** пищевых отравлений нитратами и нитритами: Метод. указания. – Москва, 1987. – 20 с.
84. **Рева М.Л., Рева Н.Н.** Дикі їстівні рослини України. – Київ: Наукова думка, 1976. – 167 с.
85. **Рубенчик Б.Л., Костюковский Я.Л., Меламед Д.Б.** Профилактика загрязнения пищевых продуктов канцерогенными веществами. – Киев: Здоров'я, 1983. – 158 с.
86. **Руководство** по ветеринарно-санитарной экспертизе и гигиене производства мяса и мясных продуктов // Под ред. профессоров М.П. Бутко, Ю.Г. Костенко. – Москва, 1994. – С. 24-35.
87. **Санитарные правила** по применению пищевых добавок, утв. 29.09.1978 № 1923-78.
88. **Санитарные правила** по применению пищевых добавок, утв. МЗ Украины 23.07.1996 г. №222.
89. **Силаева Г.П., Кочеткова А.А., Колеснов А.Ю.** Трансгенные пищевые продукты: риск и перспективы // Пищ. промышленность. – 1999. – №10. – С. 14-15.
90. **Скурихин И.М., Нечаев А.П.** Все о пище с точки зрения химика. – Москва: Высшая школа, 1991. – 287 с.
91. **Смоляр В.Е.** Ионизирующая радиация и питание. – Киев: Здоров'я, 1992. – 176 с.
92. **Смоляр В.И.** Гипо- и гипермикрорезлементозы. – Киев: Здоров'я, 1989. – 150 с.
93. **Смоляр В.І., Петрашенко Г.І.** Свинець в харчових продуктах та раціонах // Проблеми харчування. – 2007. – № 4. – С. 1-7.
94. **Смоляр В.І., Циганенко О.І., Петрашенко Г.І.** Нітрати, нітроти та нітросоаміни у харчових продуктах і раціонах // Проблеми харчування. – 2007. – № 3 (http://www.medved.kiev.ua/arh_nutr/art_2007/n07_3_5.htm).
95. **Соломина М.** Трансизомеры ненасыщенных жирных кислот в пищевых жирах / Продукты & ингредиенты. – 2006. – № 1 (21). – С. 60-61.
96. **Стецишин Ю.Б., Воронов С.А., Васильев В.П.** Визначення мікотоксинів у харчових продуктах: Методичні вказівки. – Львів: Вид.-во Нац. ун-ту "Львівська політехніка", 2009. – 28 с.
97. **Стецишин Ю.Б., Панченко Ю.В., Воронов С.А., Васильев В.П.** Гидроколлоиды в производстве майонезов, соусов и кетчупов // Продукты; & ингредиенты. – 2007. – № 10(41). – С. 8-10.
98. **Стецишин Ю.Б., Панченко Ю.В., Воронов С.А.** Ваниль, ванилин и этилванилин – применение в пищевом производстве // Продукты & ингредиенты. – 2006. – № 11 (31). – С. 24-27.
99. **Стецишин Ю.Б., Панченко Ю.В., Воронов С.А., Васильев В.П.** Микотоксины в пищевых продуктах и продовольственном сырье // Продукты & ингредиенты. – 2008. – № 8 (50), № 9 (51). – С. 112-114/110-112.
100. **Страви української кухні в піст** / Упор. Є.П. Степанович / Заг. наук. ред. П.П. Панченко. – Київ-Житомир: Книга пам'яті України; Львонок, 1998. – 104 с. – ISBN 5-88500-075-1.
101. **Тимченко В.К.** Маргарин. Современные требования // Продукты & ингредиенты. – 2006. – № 2 (22). – С. 38-39.
102. **Товстуха Є.С.** Українська народна медицина. – Вид. 2-ге. – Київ: Джерела М, 2001. – 456 с. – ISBN 966-7831-06X.
103. **Товстуха Є.С.** Фітотерапія. – Вид. 2-ге, перероб. і доп. – Київ: Здоров'я, 1995. – 368 с. – ISBN 5-311-02531-X.
104. **Тутельян В.А.** Генетически модифицированный источник пищи: оценка безопасности и контроль. – Москва: РАМН, 2007. – 443 с.
105. **Химический состав** пищевых продуктов / Под ред. И.М. Скурихина, М.Н.Волгарева. – Москва: Агропромиздат, 1987. – 360с.
106. **Химический состав** пищевых продуктов. Справочные таблицы / Под ред. М.Ф. Нестерина и И.М. Скурихина. – Москва: Пищ. пром-сть, 1979. – 228 с.

107. **Химический состав** пищевых продуктов. Т. 1. Справочные таблицы содержания основных пищевых веществ и энергетической ценности пищевых продуктов / Под ред. И.М. Скурихина и М.Н. Волгарева. – Москва: Агропромиздат, 1987.
108. **Химический состав** пищевых продуктов. Т. III. Справочные таблицы содержания основных пищевых веществ и энергетической ценности блюд и кулинарных изделий / Под ред. И.М. Скурихина и В. А. Шатерикова. – Москва: Легкая и пищевая промышленность, 1984.
109. **Химический состав** пищевых продуктов. Т. II. Справочные таблицы содержания аминокислот, жирных кислот, витаминов, макро- и микроэлементов и углеводов / Под ред. И.М. Скурихина и М.Н. Волгарева. – Москва: Агропромиздат, 1987.
110. **Химия пищи** / В 2 книгах / Книга 1. Белки: структура, функции, роль в питании / Рогов И.А., Антипова Л.В., Дунченко Н.И. и др. – Москва: Колос, 2000. – 384 с.
111. **Хоменко. А.** Смертельный маргарин – страшилка для взрослых // Газета "Сегодня". – 1999. – № 257.
112. **Цапко Е.В., Макарьчук Т.Л., Щуцкая Т.А.** Гигиенические аспекты применения пищевых добавок // Проблемы харчування. – 2003. – № 1.
113. **Цвек Дарія.** На добрий вечір: Святкові рецепти. – Івано-Франківськ: Галичина-Перевал, 1993.–112 с.
114. **Циганенко О.И. и др.** О путях снижения содержания нитратов в продуктах питания // Гигиена и санитария. – 1991. – № 5. – С. 38-42.
115. **Циганенко О.І.** Нітрати в харчових продуктах. – Київ: Здоров'я, 1990. – 55 с.
116. **Черкасский Б.Л.** Инфекционные и паразитарные болезни человека. – Москва, 1994. – С. 33-47, 54-56.
117. **Чеснокова Н.П., Моррисон В.В., Соколова Н.А. и др.** Ботулизм: патогенез, клиника, лечение. – Саратов: Изд-во Саратовского Университета, 1991. – С. 19-25, 34-39, 78-99.
118. **Шалімов С.А., Шадура О.А.** Сучасна українська кухня. – 5-е вид., доп. – Київ: Техніка, 1984. – 272 с.: іл.
119. **Щеглов Н.Г.** Технология консервирования плодов и овощей. – Москва: Палеотип, 2002. – С. 28-49.
120. **Эйхлер В.** Яды в нашей пище. Взрывная волна токсикантов окружающей среды в пищевых цепях: избранные аспекты, факты и аргументы: Пер. с нем. – Москва: Мир, 1985. – 180 с.

Укладачі:

Сіренко Геннадій Олександрович – доктор технічних наук, професор, завідувач катедри неорганічної та фізичної хемії.

Кузишин Ольга Василівна – викладач катедри неорганічної та фізичної хемії.

Рецензент

Мазена І.В. – доктор медичних наук, професор катедри біохемії та біотехнології Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника.

O.V. Kuzyshyn, H.O. Sirenko

Curriculum of Course of «Professional English (foreign language)»

*Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,
вул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, 76025, Україна*

Кузишин О.В., Сіренко Г.О. Навчальна програма вивчення курсу «Фахова іноземна мова». – Івано-Франківськ: Прикарп. нац. ун-т ім. В.Стефаника, 2012. – 22 с.

Репрезентовано навчальну програму вивчення курсу «Фахова іноземна мова». Теоретична частина програми містить розділи: «Some basic concepts», «Thermochemistry», «Atoms and atomic structure», «Homonuclear covalent bonds», «Heteronuclear diatomic molecules», «Polyatomic molecules: shapes», «Polyatomic molecules: bonding», «Ions», «Elements», «Mass spectrometry», «Introduction to spectroscopy», «Vibrational and rotational spectroscopies», «Electronic spectroscopy», «NMR spectroscopy», «Reaction kinetics», «Equilibria», «Thermodynamics», «Electrochemistry», «The conductivity of ions in solution», «Periodicity», «Hydrogen and the s-block elements», «*p*-Block and high oxidation state d-block elements», «Coordination complexes of the d-block metals», «Carbon compounds: an introduction», «Acyclic and cyclic alkanes», «Alkenes and alkynes», «Polar organic molecules: an introduction», «Halogenoalkanes», «Ethers», «Alcohols», «Amines», «Aromatic compounds», «Carbonyl compounds», «Aromatic heterocyclic compounds», «Molecules in nature», «Chemistry of polymer molecules», «Pharmaceutical chemistry». Затверджено на засіданні кафедри теоретичної і прикладної хемії 8 вересня 2010 року (протокол № 1).

Навчальна програма курсу призначена для підготовки спеціалістів зі спеціальності «Хемія» в університетах класичного типу. Літ. джерел 139.

Ключові слова: thermochemistry, atoms and atomic structure, basic concepts, ions, elements, spectroscopy, thermodynamics, electrochemistry, periodicity, carbon compounds, coordination complexes.

Програма постуила до редакції 13.10.2011; прийнята до друку 25.01.2012.

1. Some basic concepts

What is chemistry and why is it important? What is the IUPAC? SI units. The proton, electron and neutron. The elements. States of matter. Atoms and isotopes. The mole and the Avogadro constant. Gas laws and ideal gases. The periodic table. Metals, Nonmetals and Metalloids. The Evolution of The Atom. Quantum Jumps. The Quantum Mechanical Model. Radicals and ions. Molecules and compounds: bond formation. Molecules and compounds: relative molecular mass and moles. Concentrations of solutions. Reaction stoichiometry. Oxidation and reduction, and oxidation states. Empirical, molecular and structural formulae. Basic nomenclature.

2. Thermochemistry

Factors that control reactions. Change in enthalpy of a reaction. Measuring changes in enthalpy: calorimetry. Standard enthalpy of formation. Calculating standard enthalpies of reaction. Enthalpies of combustion. Hess's Law of Constant Heat Summation. Thermodynamic and kinetic stability. Phase changes: enthalpies of fusion and vaporization. An introduction to intermolecular interactions.

3. Atoms and atomic structure

The importance of electrons. The classical approach to atomic structure. The Bohr atom – still a

classical picture. Quanta. Wave-particle duality. The uncertainty principle. The Schrodinger wave equation. Probability density. The radial distribution function, $4\pi r^2 R(r)^2$. Quantum numbers. Atomic orbitals. Relating orbital types to the principal quantum number. More about radial distribution functions. Applying the Schrodinger equation to the hydrogen atom. Penetration and shielding. The atomic spectrum of hydrogen and selection rules. Many-electron atoms. The *aufbau* principle. Electronic configurations. The octet rule. Monatomic gases.

4. Homonuclear covalent bonds

Introduction. Measuring internuclear distances. The covalent radius of an atom. An introduction to bond energy: the formation of the diatomic molecule H_2 . Bond energies and enthalpies. The standard enthalpy of atomization of an element. Determining bond enthalpies from standard heats of formation. The nature of the covalent bond in H_2 . Lewis structure of H_2 . The problem of describing electrons in molecules. Valence bond (VB) theory. Molecular orbital (MO) theory. What do the VB and MO theories tell us about the molecular properties of H_2 ? Homonuclear diatomic molecules of the first row elements – the s-block. Orbital overlap of *p* atomic orbitals. Bond order. Relationships between bond order, bond length

and bond enthalpy. Homonuclear diatomic molecules of the first row *p*-block elements: F₂ and O₂. Orbital mixing and σ - π crossover. Homonuclear diatomic molecules of the first row *p*-block elements: B₂, C₂ and N₂. Periodic trends in the homonuclear diatomic molecules of the first row elements. The diatomic species O₂, [O₂]⁺, [O₂]⁻ and [O₂]²⁻. Group trends among homonuclear diatomic molecules.

5. Heteronuclear diatomic molecules

Introduction. Lewis structures for HF, LiF and LiH. The valence bond approach to the bonding in HF, LiF and LiH. The molecular orbital approach to the bonding in a heteronuclear diatomic molecule. The molecular orbital approach to the bonding in LiH, LiF and HF. Bond enthalpies of heteronuclear bonds. Electronegativity – Pauling values (χ^P). The dependence of electronegativity on oxidation state and bond order. An overview of the bonding in HF. Other electronegativity scales. Polar diatomic molecules. Isoelectronic species. The bonding in CO by the Lewis and valence bond approaches. The bonding in carbon monoxide by MO theory. [CN]⁻ and [NO]⁺: two ions isoelectronic with CO, [NO]⁺, NO and [NO]⁻.

6. Polyatomic molecules: shapes

Introduction. The geometries of triatomic molecules. Molecules larger than triatomics described as having linear or bent geometries. Geometries of molecules within the *p*-block: the first row. Heavier *p*-block elements. Mid-chapter problems. The valence-shell electron-pair repulsion (VSEPR) model. The VSEPR model: some ambiguities. The Kepert model. Application of the Kepert model. An exception to the Kepert model: the square planar geometry. Stereoisomerism. Two structures that are close in energy: the trigonal bipyramid and square-based pyramid. Shape and molecular dipole moments. Carbon: an element with only three common geometries.

7. Polyatomic molecules: bonding

Introduction. Molecular shape and the octet rule: the first row elements. Molecular shape and the octet rule: the heavier *p*-block elements. Valence bond theory and hybridization. Hybridization and molecular shape in the *p*-block. Hybridization: the σ -bonding framework. Hybridization: the role of unhybridized atomic orbitals. Molecular orbital theory and polyatomic molecules. How do the VB and MO pictures of the bonding in methane compare?

8. Ions

Introduction. Electron density maps. Ionization energy. Trends in ionization energies. Electron affinity. Electrostatic interactions between ions. Ionic lattices. The sodium chloride (rock salt) structure type. Determining the stoichiometry of a compound from the solid state structure: NaCl. The caesium chloride structure type. The fluorite (calcium fluoride) structure type. The rutile (titanium(IV) oxide) structure type. The structures of the polymorphs of zinc(II) sulfide. Sizes of ions. Lattice energy – a purely ionic model. Lattice energy – experimental data. A comparison of lattice energies determined by

the Born-Landé equation and the Born-Haber cycle. Polarization of ions. Determining the Avogadro constant from an ionic lattice.

9. Elements

Introduction. Close-packing of spheres. Simple cubic and body-centred cubic packing of spheres. A summary of the similarities and differences between close-packed and non-close-packed arrangements. Crystalline and amorphous solids. Solid state structures of the group 18 elements. Elemental solids containing diatomic molecules. Elemental molecular solids in groups 15 and 16. A molecular allotrope of carbon: C₆₀. Solids with infinite covalent structures. The structures of metallic elements at 298 K. Metallic radius. Metallic bonding.

10. Mass spectrometry

Introduction. Recording a mass spectrum. Isotope distributions. Fragmentation patterns. Case studies.

11. Introduction to spectroscopy

What is spectroscopy? The relationship between the electromagnetic spectrum and spectroscopic techniques. Timescales. The Beer-Lambert Law. Colorimetry.

12. Vibrational and rotational spectroscopies

Introduction. The vibration of a diatomic molecule. Infrared spectra of diatomic molecules. Infrared spectroscopy of triatomic molecules. Vibrational degrees of freedom. The use of IR spectroscopy as an analytical tool. Deuteration: the effects on IR spectroscopic absorptions. Rotating molecules and moments of inertia. Rotational spectroscopy of linear rigid rotor molecules.

13. Electronic spectroscopy

Introduction. Absorption of ultraviolet and visible light. Electronic transitions in the vacuum-UV. Choosing a solvent for UV-VIS spectroscopy. π -Conjugation. The visible region of the spectrum.

14. NMR spectroscopy

Introduction. Nuclear spin states. Recording an NMR spectrum. Nuclei: resonance frequencies, isotope abundances and chemical shift δ values. Choosing a solvent for NMR spectroscopy. Molecules with one environment. Molecules with more than one environment. ¹H NMR spectra: chemical environments. Nuclear spin-spin coupling between nuclei with $I = \frac{1}{2}$.

15. Reaction kinetics

Introduction. Rate equations: the dependence of rate on concentration. Does a reaction show a zero, first or second order dependence on A? Rate equations for reactions with more than one reactant. Integrated rate equations. Radioactive decay. The dependence of rate on temperature: the Arrhenius equation. Catalysis and autocatalysis. Reversible reactions. Elementary reactions and molecularity. Microscopic reaction mechanisms: unimolecular and bimolecular elementary steps. Combining elementary steps into a reaction mechanism. Proposing a mechanism consistent with experimental rate data. Radical chain reactions. Michaelis-Menten kinetics.

16. Equilibria

Introduction. Le Chatelier's principle. Equilibrium constants. Acid-base equilibria. Acids and bases in aqueous solution: pH. Acids and bases in aqueous solution: speciation. Buffer solutions. Acid-base titrations. Acid-base indicators.

17. Thermodynamics

Introduction. Internal energy, U . The bomb calorimeter. Heat capacities. The variation of ΔH with temperature: Kirchhoff's equation. Equilibrium constants and changes in Gibbs energy. The temperature dependence of ΔG° and K_p : some experimental data. The relationship between ΔG° and K : the reaction isotherm. Gibbs energy, enthalpy and entropy. Entropy: the Second and Third Laws of Thermodynamics. Enthalpy changes and solubility. Solubility product constant, K_{sp} .

18. Electrochemistry

Introduction. The Daniell cell and some definitions. The standard hydrogen electrode and standard reduction potentials. The effect of solution concentration on E° : the Nernst equation. Reference electrodes. Electrolytic cells. Faraday's Laws of Electrolysis. Selected applications of electrochemical cells.

19. The conductivity of ions in solution

Some definitions and units. Molar conductivities of strong and weak electrolytes. Conductivity changes during reactions.

20. Periodicity

Introduction. Ground state electronic configurations. Melting and boiling points, and enthalpies of atomization. First ionization energies and electron affinities. Metallic, covalent and ionic radii. Periodicity in groups 1 and 18.

21. Hydrogen and the s-block elements

Introduction. The element hydrogen. What does *hydride* imply? Binary hydrides of the *s*- and *d*-block metals. Binary hydrides of group 13 elements. Binary hydrides of group 14 elements. Binary hydrides of group 15 elements. Hydrogen bonding. Hydrides of group 16 elements. Binary compounds containing hydrogen and group 17 elements: hydrogen halides. Group 1: the alkali metals. The group 2 metals. Diagonal relationships in the periodic table: lithium and magnesium.

22. *p*-Block and high oxidation state *d*-block elements

Introduction. Oxidation states. Group 13: boron. Group 13: aluminium. Group 13: gallium, indium and thallium. Group 14: carbon and silicon. Group 14: germanium, tin and lead. Group 15: nitrogen and phosphorus. Group 15: arsenic, antimony and bismuth. Group 16: oxygen and sulfur. Group 16: selenium and tellurium. Group 17: the halogens. Group 18: the noble gases. Some compounds of high oxidation state *d*-block element.

23. Coordination complexes of the *d*-block metals

Introduction: some terminology. Electronic configurations of the *d*-block metals and their ions.

Ligands. The electroneutrality principle. Isomerism. The formation of first row *d*-block metal coordination complexes. Ligand exchange and complex stability constants. Hard and soft metals and donor atoms. The thermodynamic stability of hexaaqua metal ions. Colours. Crystal field theory. Electronic spectra. Magnetism: the spin-only formula. Metal carbonyl compounds

24. Carbon compounds: an introduction

Introduction. Drawing structural formulae. Types of carbon compounds. Hydrocarbon frameworks and nomenclature. Primary, secondary, tertiary and quaternary carbon atoms. Isomerism. Constitutional isomerism. Stereoisomerism and diastereoisomers. Conformation. Some general features of a reaction mechanism.

25. Acyclic and cyclic alkanes

Cycloalkanes: structures and nomenclature. Cycloalkanes: ring conformation and ring strain. Physical properties of alkanes. Industrial interconversions of hydrocarbons. Synthesis of cycloalkanes. Reactions of straight chain alkanes. The chlorination of CH_4 : a radical chain reaction. Competitive processes: the chlorination of propane and 2-methylpropane. Reactions of cycloalkanes.

26. Alkenes and alkynes

Structure, bonding and spectroscopy. Cycloalkenes: structures and nomenclature. Syntheses of acyclic and cyclic alkenes. Reactions of alkenes 1: an introduction. The mechanism of electrophilic addition. Reactions of alkenes 2: additions and $\text{C}=\text{C}$ oxidation and cleavage. Radical substitution and addition in alkenes. Polymerization of alkenes. Double bond migration and isomerization in alkenes. Hydroboration of alkenes. Synthesis of alkynes. Reactions of alkynes. Protection of a terminal alkyne: the Me_3Si protecting group.

27. Polar organic molecules: an introduction

Chapter aims. Electronegativities and polar bonds. Molecular dipole moments. Inductive and field effects.

28. Halogenoalkanes

Structure and nomenclature. Synthesis of halogenoalkanes. Physical properties. 28.4 Reactions of halogenoalkanes: formation of Grignard and organolithium reagents. Reactions of halogenoalkanes: nucleophilic substitution versus elimination. Nucleophilic substitution. Elimination reactions. Nucleophilic substitution in competition with elimination reactions. Selected reactions of halogenoalkanes.

29. Ethers

Introduction. Structure and nomenclature. Synthesis. Physical properties. Identification of ethers by IR spectroscopy. Reactivity of ethers

30. Alcohols

Structure and nomenclature. Industrial manufacture and synthesis. Physical properties. Spectroscopic characteristics of alcohols. Reactivity of alcohols. Protection of OH groups.

31. Amines

Structure and nomenclature. Inversion at nitrogen in amines. Synthesis. Physical properties of amines. Spectroscopic characterization of amines. Reactivity.

32. Aromatic compounds

An introduction to aromatic hydrocarbons. The structure of benzene and its delocalized bonding. Aromaticity and the Hückel ($4n + 2$) rule. Spectroscopy. Nomenclature. Industrial production of benzene. Physical properties of benzene. Reactivity of benzene. The mechanism of electrophilic substitution. Orientation effects, and ring activation and deactivation. Mid-chapter problems. Toluene. Phenol. Nitrobenzene and aniline. Nucleophilic substitution in aromatic rings.

33. Carbonyl compounds

The family of carbonyl compounds. Naming carbonyl compounds. The polar C=O bond. Structure and bonding. IR and NMR spectroscopy. Keto-enol tautomerism. Aldehydes and ketones: synthesis. Carboxylic acids: synthesis. Esters: synthesis and hydrolysis. Amides: synthesis. Acyl chlorides: synthesis. Carbonyl compounds as acids. Enolate ions in synthesis: electrophilic substitution reactions. Nucleophilic attack at the C=O carbon atom. Nucleophilic attack at C=O: the aldol reaction. Nucleophilic attack at C=O: Claisen condensation.

34. Aromatic heterocyclic compounds

Why study heterocyclic compounds? Isoelectronic replacements for CH and CH₂ units. Nomenclature. Structures of and bonding in aromatic heterocycles. Physical properties and uses. Pyrrole, furan and thiophene: syntheses. Pyrrole, furan and thiophene: reactivity. Pyridine and pyrylium ion: syntheses. Pyridine: reactivity. Pyrylium ion: reactivity. Nitrogen-containing heterocycles with more than one heteroatom.

35. Molecules in nature

The molecules of life. Monosaccharides. Disaccharides and polysaccharides. Amino acids. Peptides. Proteins. Nucleobases, nucleotides and nucleic acids.

Nuclear chemistry. States of Matter. Physical and Chemical Properties. Mixtures and Solutions. Pure Substances or Chemicals. Elements and Compounds. Elements (Name, Symbol, Percent by Mass). Chemical Evidence for Atoms. Atomic Theory. A simple chemical reaction. Electricity and the Atom. Subatomic Particles. The Nuclear Atom. Atomic Structure. Isotopes. Atomic Masses. Atomic Weights. Some Common Elements.

36. Chemistry of polymer molecules

Polymers: Introduction. Natural, synthetic polymers, biopolymers. Hydrocarbon and polymer molecules. Polymerization. Homopolymer. Copolymer. Bifunctional, trifunctional mer units. Molecular weight. Number average molecular weight. Weight-average molecular weight. Degree of polymerization. Properties of polymers depend on molecular weight. Molecular shape (conformation). Molecular structure: linear, branched, cross-linked, network polymers. Isomerism. Isomeric state. Stereoisomerism: isotactic, syndiotactic, atactic configuration. Geometrical isomerism: cis and trans structure. Size-Shape-Structure classification. Thermoplastic and thermosetting polymers. Copolymers. Random, alternating, block, graft copolymers. Polymer Crystallinity. Polymer Crystals. Polymer crystals and degree of crystallinity. Defects and diffusion in polymers.

37. Pharmaceutical chemistry

Pharmacology. Administration of Drugs. Chemist's shop. Cardiovascular Drugs. Gastrointestinal Drugs. Drugs against Infectious Diseases. Drugs that Fight Infection. Drugs that Prevent Infectious Diseases. How AIDS Affects the Body.

Рекомендована література

1. **Бех П.О.** Англійська мова: Навч посібник. – К.: Либідь, 2001. – 320 с.
2. **Бонк Н.А., Котий Г.А., Лукьянова Н.А.** Учебник английского языка. – 1995. – Ч. 1. – 405 с. – Ч.2, 416 с.
3. **Іванов С.В., Сокольський Г.В., Бережний Є.О.** Хімія: Підручник. – Вид. 2-ге, доопрацьоване. – К.: Вид-во Національного авіаційного університету «НАУ-друку», 2009. – 348 с. (Англ. мовою). – ISBN 978-966-598-484-9.
4. **Кан Р., Дермер О.** Введение в химическую номенклатуру – М.: Химия, 1983. – 224 с.
5. **Ковалева Е.Н., Рахманова Н.Н., Трахтенберг Н.А.** Пособие педагогического развития навыков чтения научной литературы на английском языке. – К.: Наукова думка, 1982. – 215 с.
6. **Медична хімія:** підручник / В.О. Калібабчук, В.І. Галинська, Л.І. Грищенко та ін. – К.: БСВ «Медицина», 2010. – 224 с. – ISBN 978-617-505-079-8.
7. **Ступин Л.П., Лапицкий А.Н.** Английский язык на конференциях. – Л.: Изд-во ЛГУ, 1984. – 142 с.
8. **Akhmetov N.S.** General and Inorganic Chemistry. – Moscow: Mir Publishers, 1983. – 670 p.
9. **Dickson T.R.** Introduction to Chemistry. – 7th edition / Thomas R. Dickson. – New York: John Wiley and Sons, Inc., 1995. – Appendix: 1. Some useful conversion factors (Ap 1.1-Ap 1.3); 2. Using a hand calculator in chemistry (Ap 2.1-Ap 2.4); 3. Using the VSEPR Theory (Ap 3.1-Ap 3.4); 4. Balancing redox equations (Ap 4.1-Ap 4.11); 5. Organic patterns (Ap 5.1-Ap 5.3); 6. Materials for activities and chemistry an action exercises (Ap 6.1-Ap 6.8); 7. Glossary (Gl. 1-Gl. 15); Answers to selected questions (An 1-An 18); Index (in 1-in 8). – ISBN 0-741-04390-7.

10. **Housecroft C.E.** Chemistry: An Introduction to Organic, Inorganic and Physical Chemistry. – 3rd edition / Catherine E. Housecroft, Edwin C. Constable. – Edinburg Gate (England): Pearson Education Limited, 2006. – 1285 p. (17. Thermodynamics: p. 530-574): tabl., Fig – About the authors (+ photo). – Elements Table, Periodic table. – The Nobel Foundation: p.p. 75; 82; 83; 84; 107; 178; 184; 195; 404; 413; 451; 455; 557; 585; 601; 628; 738; 813; 916; 1165. – Appendix: p.p. 1184-1220. – ISBN 0.131.27567.4.
11. **Kovalsky Ivan.** Chemical Dictionary English-German-French-Ukrainian in two volumes. – Vol. 1. – Lviv: NTSh, 1999. – 669 p. – ISBN 966-7155-45-5.
12. **Slabaugh W.H., Parsous T.D.** General Chemistry. – USA, 1966. – 284 p.
13. **The Penguin Dictionary** of Chemistry. – sec. edition. – Published by the Penguin Group.
14. **Webster's new world** dictionary of the American language. – Cleveland, New-York, 1957.–329 p.

Використані джерела інформації

1. **Аналітична хімія:** Підручник / Н.К. Федущак, Ю.І. Бідниченко, С.Ю. Крамаренко та ін. – Вінниця: Нова книга, 2012. – 640 с.: іл. – Перелік завдань для підсумк. Контролю: с. 611-619. – Довідк. табл.: с. 620-630 (6 табл.). – Бібліогр.: с. 631-633 (28 назв) – Предмет. покажчик: с. 634-636. – ISBN 978-966-382-372-0.
2. **Англійська мова** для фармацевтів: підручник / Аврахова Л.Я., Паламаренко І.О., Яхно Т.В. та ін. / За ред. Л.Я. Аврахової. – Київ: Медицина, 2009. – 368 с. – Додатки: с. 215-364. – ISBN 978-966-10-0061-1.
3. **Англо-русский словарь** по химии и переработке нефти. – Изд. 2-е, перераб., доп. – Около 60.000 терминов. – Москва: Русский язык, 1975. – 768 с. – Прилож.: с. 602-759. – Библиогр.: с. 760-767 (371 назв.).
4. **Англо-русский химико-технологический словарь.** 30.000 терминов. – М.: Сов. энциклопедия, 1966. – 736с.
5. **Англо-український словник** / Гороть Є.І., Коцюк Л.М., Малімон Л.К., Павлюк А.Б. / Під заг. керівництвом Є.І. Гороть. – Вінниця: Нова Книга, 2006. – 1700 с. – ISBN 966-382-012-8.
6. **Англо-український-російський словник** усталених виразів. – Київ-Тернопіль: Укр. енциклопедія; Ной, 1992. – 493 с. – ISBN 5-88500-047-6.
7. **Англо-український словник:** У 2 т. – Близько 120 000 слів / Склад М.І. Балла. – К.: Освіта, 1996. – Т. 1. – 752 с. – ISBN 5-330-03081-1; Т. 2. – 712 с. – ISBN 5-330-03081-1.
8. **Ахметов Н.С.** Общая и неорганическая химия. Учебн. для вузов. – 4-е изд., испр. – Москва: Высш. шк., Изд. центр "Академия", 2001. – 743 с.
9. **Беженар В.П.** Процеси і апарати хімічної технології: Навчально-методичний посібник / В.П. Беженар, О.Л. Пастернак. – Івано-Франківськ – Калуш: Прикарп. нац. ун-т ім. В. Стефаника. – 2008. – 202 с.: іл., табл. – Бібліогр.: с. 189-191 (31 назва). – Предмет. покажчик: с. 192-201.
10. **Бех П.О.** Англійська мова: Навч. посібник. – К.: Либідь, 2001. – 320 с.
11. **Білий О.В., Біла Л.М.** Фізична і колоїдна хемія. – Київ: Вища шк., 1981. – 128 с.
12. **Бобрівник Л.Д., Руденко В.М., Лезенко Г.О.** Органічна хімія: Підручник. – Київ-Ірпінь: Перун, 2005. – 544 с. – ISBN 966-569-132-5.
13. **Большая Медицинская Энциклопедия.** – М.: Сов. энциклопедия, 1974 – 1989. – Т.1-30.
14. **Большая Советская Энциклопедия.** – М.: Сов. энциклопедия, 1970-1978. – Т.1-50.
15. **Большой англо-русский политехнический словарь.** В 2-х том. Прибл. 200.000 терминов / С.М. Баринов, А.Б. Борковский, В.А. Владимиров и др. – М.: Рус. яз., 1991. – Т.1. – 701 с.; Т.2. –20 с.
16. **Бонк Н.А., Котий Г.А. Лукьянова Н.А.** Учебник английского языка. – 1995. – Ч. 1. – 405 с. – Ч.2, 416 с.
17. **Бурячок А.А.** Орфографічний словник. – К.: Наукова думка, 1995. – 400с.
18. **Воловенко Ю.М.** Ядерний магнітний резонанс: Підручник для студ. вищ. навч. закл.; Затвер. Мін. освіти і науки України (протокол рішення колегії №14/18-Г-1287 від 01.12.2006 р.). – К.; Ірпінь: Перун, 2007. – 476 с.: іл., табл. – Предмет. покажчик: с. 463-469. – Порт. і біогр. дані авт. на обкл. – ISBN 978-966-569-246-1.
19. **Галин М.** Російсько-український медичний словник. – К., 1928.
20. **Гетьманчук Ю.П., Братичак М.М.** Хімія високомолекулярних сполук: Підручник. – Львів: Вид-во нац. ун-ту «Львівська політехніка», 2008. – 400 с. – 2.4. Швидкість радикальної полімеризації: с. 127-133; 2.5. Молекулярно-масовий розподіл під час радикальної полімеризації: с. 133-134; 2.7. Термодинаміка полімеризації: с. 138-145. – Бібліогр.: с. 456 (15 назв). – ISBN 978-966-553-807-3.
21. **Головащук С.І.** Словник-довідник з правопису та слововживання / За ред. В.М. Русанівського. – К.: Наукова думка, 1989. – 832 с.
22. **Голоскевич Г.К.** Правописний словник. – К.: Унів. вид-во «Пульсари», 2006. – 464 с.~40000 сл.-13-е вид.

23. **Гомонай В.І.** Фізична та колоїдна хімія. – Підручник. – Вінниця: Нова книга, 2007. – 496с.: іл. (93 рис.). – Табл. 26. – Бібліогр.: с. 486 (18 назв). – Предмет. покажчик: с. 477-485. – Додаток: с. 473-476 (5 табл.). – ISBN 978-966-382-056-9.
24. **Гонський Я.І., Максимчук Т.П., Калинський М.І.** Біохімія людини: Підручник. – Тернопіль: Укрмедкнига, 2002. – 744 с. – ISBN 966-7364-17-8.
25. **Городкова Ю.И.** Латинский язык (для мед. и фарм. училищ). Изд. 3. – Ростов-на-Дону: Феникс, 2003. – 352 с. – (Серия «Учеб. для сред. профес. образ.»). – ISBN 5-222-04070-4.
26. **Гороть Є.І., Белова С.В., Малімон Л.К.** Українсько-англійський словник. – Вінниця: НОВА КНИГА, 2009. – 1040 с. – ISBN 978-966-382-189-4.
27. **Грінченко Б.** Словарь української мови: В 4-х т. – К.: Наукова думка. – Т.1. – 1996. – 496 с.; Т.2. – 1996. – 588 с.; Т.3. – 1996. – 516 с.; Т.4. – 1997. – 616 с.
28. **Губський Ю.І.** Біоорганічна хімія. – 2-ге видання. – Київ-Вінниця: Нова книга, 2007. – 432 с.
29. **Губський Ю.І.** Біологічна хімія: Підручник. – 2-ге вид. – Вінниця: Нова книга, 2009. – 664 с. – ISBN 978-966-382-186-3.
30. **Гуцол М.І., Рудик О.В.** Українсько-латинський тлумачний словник клінічних термінів: Посібник. – Івано-Франківськ: Видавець Кушнір Г.М., 2007. – 428 с. – ISBN 978-966-1521-02-4.
31. **Діденко О.** Російсько-український словник математичної термінології. – Запоріжжя, 1926.
32. **Дорошенко Т.С.** Великий комплексний словник української мови. Словник термінів: арифметика, алгебра, геометрія, біологія, хімія, географія. – Біля 160 000 слів. – Харків: Торсінг плюс, 2009. – 768 с. – ISBN 978-966-404-994-5.
33. **Дубровський В.** Російсько-український технічний словник. – К., 1926.
34. **Дяків О.Ю., Петришин М.Й.** Lingua Latina (посібник з латинської мови для студентів гуманітарних факультетів). – Івано-Франківськ: Гостинець, 2006. – 228 с. – ISBN 966-8207-58-0.
35. **Энциклопедия полимеров.** – В 3-х томах / Глав. ред. В.А. Каргин (Т.1); В.А. Кабанов (Т.2; Т.3). – М.: Сов. энциклопедия. – 1972. – Т.1. – 1224 стб.; 1974. – Т.2. – 1032 стб.; 1977. – Т.3. – 1152 стб.
36. **Етимологічний словник української мови:** У 7 т.-К.: Наукова думка, 1982.-Т.1.-632с.; 1985.-Т.2.-571 с.; 1989.-Т.3.-551с.; 2004.-Т.4.-655с.; 2006. – Т.5. – 704с.
37. **Загальна і біоорганічна хімія:** Підручник / О.І.Карнаухов, Д.О.Мельничук, К.О.Чеботько, В.А.Копілевич. – Вінниця: Нова книга, 2003. – 244 с.
38. **Загнітко А.П., Данилюк І.Г.** Великий сучасний англо-український українсько-англійський словник. – Донецьк: БаО, 2008. – 1008 с. – ISBN 978-966-338-299-9.
39. **Загоруйко О.Я.** Великий універсальний словник української мови: 20 словників в 1: епітетів, паронімів, омонімів, антонімів, синонімів, російсько-український та українсько-російський, орфографічний, фразеологічний, іншомовних слів, тлумачний, орфоепічний, словотворчий, етимологічний, літературознавчих термінів, мовознавчих термінів, діалектизмів, етнографічний, українських назв спорідненості та своєцтва, винятків, складних випадків перекладу з російської мови. – Харків: Торсінг плюс, 2009. – 768 с. – ISBN 978-966-404-911-2; ISBN 978-966-404-910-5.
40. **Закалюжний М.М., Янков А.В., Чолач В.В.** Латинська мова і основи медичної термінології: Підручник. – Тернопіль: Укрмедкнига, 1999. – 276 с. – Вправи, контрольні запитання: після тем. – Додатки: с. 183-274. – ISBN 966-7364-23-2.
41. **Звонська-Денисюк Л.Л.** Давньогрецька мова: Підручник. – К.: Томіріс, 1997. – 592 с. – 148 лекцій. – Розділи: Фонетика (с. 13-36); Морфологія (с. 37-331); Словотворення (с. 332-352); Синтаксис (с. 353-514); Діалектологія (с. 515-529); Метрика (с. 530-543). – Список умовних скорочень: с. 545-548. – Давньогрецько-український словник: с. 549-589. – ISBN 5-87-498-095-4.
42. **Зубков М.** Сучасний український правопис: комплексний довідник.-Х.: Торсінг, 2002.-208 с.
43. **Іваницький С., Шумлянський Ф.** Російсько-український словник. – К.: Обереги, 2006. – 528 с.
44. **Іванов С.В., Сокольський Г.В., Бережний Є.О.** Хімія: Підручник. – вид. 2-ге, доопрацьоване. – К.: Вид-во нац. авіаційного ун-ту «НАУ-друку», 2009. – 348 с. (англ. мовою). – ISBN 978-966-598-484-9.
45. **Кан Р., Дермер О.** Введение в химическую номенклатуру – М.: Химия, 1983. – 224 с.
46. **Караванський Святослав.** Практичний словник синонімів української мови.-К.: Укр.-канад. спільне підприємство “Кобза”, 1993. – 472 с.
47. **Караванський С.** Російсько-український словник складної лексики. 2-ге видання, доповн. і виправ. – Львів: БаК, 2006.-562 с.
48. **Караванський С.** Російсько-український словник складної лексики. Словники ХХІ століття. – К., 1998. – 710с.
49. **Кипарисов С.С., Либенсон Г.А.** Порошковая металлургия: Учебник. – 2-е изд. – Москва: Металлургия, 1980. – 496 с.
50. **Кисільов В.** Медичний російсько-український словник. – Одеса, 1928.
51. **Ковалева Е.Н., Рахманова Н.Н., Трахтенберг Н.А.** Пособие педагогического развития навыков чтения научной литературы на английском языке. – К.: Наукова думка, 1982. – 215 с.

52. **Ковальський Іван.** Англо-німецько-французько-український хемічний словник. – У 2-х томах. – Львів-Торонто: Наук. товариство ім. Шевченка, 1999. – Т.І. – 669с.; Т.ІІ. – 387 с.
53. **Ковальчук Є.П., Решетняк О.В.** Фізична хімія: Підручник. – Львів: ВЦ Львів. нац. ун-ту ім. І. Франка, 2007. – 800 с. – Додатки: с. 753-759 (7 табл.). – Бібліогр.: с. 760-762 (53 назви). – Азбуко-іменний покажчик: с. 763-765. – Азбуко-предметний покажчик: с. 766-788. – ISBN 978-966-813-540-0.
54. **Козирський В., Шендеровський В.** Словник фізичної лексики: українсько-англійсько-німецько-російський (Ukrainian-English-German-Russian Physical Lexicon). – К.: Рада, 1996. – 30 тис. лексем. – Англ. покажчик: с. 497-633; Нім. покажчик: с. 635-789; Рос. покажчик: с. 791-932. – ISBN 966-7087-00-X.
55. **Коновалюк Дмитро.** Російсько-український технічний словник. – Луцьк: Візор, 1993.-1047 с.
56. **Коновалюк Дмитро.** Літера Г в українському слові. Навчальний посібник. – Луцьк: Луцьк. держ. техніч. ун-т, 2001.-46 с.
57. **Кононський О.І.** Біохімія тварин: Підручник. – 2-ге видання, переробл. і допов. – К.: Вища шк., 2006. – 454 с.
58. **Крамаренко В.П.** Токсикологічна хімія: Підручник / Пер. з рос. – Київ: Вища школа, 1995. – 424 с. – ISBN 5-11-004309-4.
59. **Криль Я.А., Флюнт О.Р., Криль Г.В.** Матеріалознавство: Тлумачний словник: Навчальний посібник. – У 2-х том. / За ред. Я.А. Криля. – Львів: Новий світ-2000, 2011. – Т. 1 (А-М). – 432 с. – Т. 2 (Н-Я). – 449 с. – ISBN 978-966-418-145-4.
60. **Ластухін Ю.О., Воронов С.А.** Органічна хімія: Підручник. – 2-ге вид., перероб., допов. – Львів: Центр Європи, 2001. – 864 с. – ISBN 966-7022-19-6.
61. **Лебідь В.І.** Фізична хімія: Підручник. – Харків: Фоліо, 2005. – 480с.: іл. (125 рис.). – Табл. 18. – 8.5. Осмос: с. 115-118; 12. Поверхневі явища та адсорбція: с. 166-174. – Контрол. Запит.: після гл. – Предмет. покаж.: с. 470-477. – Бібліогр.: с. 478- (21 назва). – ISBN 966-03-2751-X.
62. **Левітін Є.Я., Бризицька А.М., Ключєва Р.Г.** Загальна та неорганічна хімія: Підручник / Під заг. Ред.. Є.Я. Левітіна. – Вінниця: Нова книга, 2003. – 468 с.: іл. (55 рис.). – Табл. 39. – Предметний покажчик: с. 460-463. – ISBN 5-7766-0784-1.
63. **Литвинов В.Д.** Латинська мова: Елементарний курс. – 2-ге вид., випр. і доп. – К.: КМ Академія, 2002. – 95 с. – ISBN 966-518-014-2.
64. **Лінкевич Є. та ін.** Російсько-український словник ділової мови. – Харків, 1926.
65. **Лобода В.Б.** Фізичні основи вакуумної техніки: навчальний посібник. – Ч.І. – Суми: Університетська книга, 2011. – 253 с. – Бібліогр.: с. 250-252 (35 назв). – ISBN 978-966-680-566-2.
66. **Луцевич Д.Д.** Довідник з хімії. – Львів: НВФ «Українські технології», 2005. – 420 с.
67. **Математическая энциклопедия** / Глав. ред. И.М. Виноградов. – М.: Сов. энциклопедия. – 1977. – Т.1. – 1152 стб.; 1979. – Т.2. – 1104 стб.
68. **Медична хімія: підручник** / В.О. Калібабчук, В.І. Галинська, Л.І. Грищенко та ін.. – К.: ВСВ «Медицина», 2010. – 224 с. – ISBN 978-617-505-079-8.
69. **Миронович Л.М., Мардашко О.О.** Медична хімія: Навч. посбник. – К.: Каравела, 2008. – 165 с.: іл. (36 рис.). – Табл. 16. – 4. Фізико-хімія поверхневих явищ: с. 104-154. – Бібліогр.: с. 155 (6 назв). – Додатки: с. 156-162. – ISBN 966-8019-69-5.
70. **Михалічко Б.М.** Курс загальної хімії. Теоретичні основи: Навч. посіб. – К.: Знання, 2009. – 548 с.: іл. (255 рис.). – 24 табл. – Бібліогр.: с. 511 (21 назва). – Додатки: с. 512-542 (12 табл.). – Предмет. покажчик: с. 543-548. – ISBN 978-966-346-712-2.
71. **Мороз А.С., Луцевич Д.Д., Яворська Л.П.** Медична хімія. – Вінниця: НОВА КНИГА, 2006. – 776 с. – ISBN 966-8609-53-0.
72. **Музиченко В.П., Луцевич Д.Д., Яворська Л.П.** Медична хімія: Підручник / Під ред. Б.С. Зіменковського. – Київ: Медицина, 2010. – 496 с. – ISBN 978-617-505-051-4.
73. **Мчедлов-Петросян М.О.** Колоїдна хімія / М.О.Мчедлов-Петросян, В.І.Лебідь, О.М.Глазкова та ін. / За ред. М.О. Мчедлова-Петросяна– Харків: Фоліо, 2005. – 304с.: іл. (66 рис.). – Табл. 37. – Задачі: с. 231-298. – Бібліогр.: с. 300-301 (26 назв). – ISBN 966-03-2740-4.
74. **Нечай С.** Російсько-український медичний словник з іншомовними назвами.-15000 слів.-К.: Укр. лікар. тов-во у Києві; Благодійний фонд «Третє тисячоліття», 2000. – 432с.
75. **Нечволод Л.І.** Сучасний словник іншомовний слів. – Харків: Торсінг-плюс, 2007. – 768 с. – ISBN 966-404-273-3; ISBN 978-966-404-277-9.
76. **Нижник В.В., Нижник Т.Ю.** Фізична хімія полімерів: Підручник. – К.: Фітосоціоцентр, 2009. – 424 с.: іл. (рис. 344). – Табл. 15. – Бібліогр.: після гл. (94 назви). – Додаток: 18 світлин. – ISBN 978-966-306-149-2.
77. **Ніжник Г.П.** Фармацевтична хімія: Підручник. – Київ: Медицина, 2010. – 352 с.: Предмет. покажчик: с. 342. – Бібліогр.: С. 340–341 (16 назв). – ISBN 978-617-505-031-6.

78. **Новий англо-український медичний словник.** – Близько 75.000 термінів / перекладачі Л.І. Шевченко, О.І. Ніка, Л.В. Шулінова, О.І. Хом'як / За ред. В.Л. Ривкіна, М.С. Бенюмовича; відп. ред. Л.І. Шевченко, В.І. Шматко. – Київ: Арій, 2009. – 784 с. – ISBN 978-966-498-089-7.
79. **Оленич Роман.** *Lingua Latina* / Роман Оленич, Ігор Оленич, Богдан Чернюх. Вид. 2-ге, виправ. і доп. (Рекомен. Міністерства освіти і науки України (Лист №1/11-2060 від 23.05.2003)). – Львів: Світ, 2008. – 472 с.: іл. – ISBN 978-966-603-273-0.
80. **Опейда Й.О., Швайка О.П.** Тлумачний термінологічний словник з органічної та фізико-органічної хімії (українсько-російсько-англійський). – К.: Наукова думка, 1997. – 532 с.: 2561 терм. – Бібліогр.: с. 527-532 (96 назв). – Алфав. указ. рус. термінів: с. 438-478. – English index: р. 479-519. – Префікси та суфікси в хім. назовництві: с. 520-522. – Назви хім. елементів та наймен. простих речовин: с. 523-526. – ISBN 966-00-0039-1.
81. **Осипів М.** Російсько-український словник потрібних в діловодстві слів. – Харків, 1926.
82. **Паночіні С.** Словник біологічної термінології. – Харків, 1931.
83. **Ревак Н.Г.** Латинська мова (для неспеціальних факультетів): Підручник / Надія Ревак, Володимир Сулим. – Вінниця: Нова книга, 2009. – 440 с. – ISBN 966-8609-97-2 (вид. перше); ISBN 978-966-382-182-5 (вид. друге).
84. **Романова Н.В.** Загальна та неорганічна хімія. – Київ: Ірпінськ: ВТФ «Перун», 1998. – 480 с.
85. **Російсько-український словник.** – У 3-х томах / Ред. колегія: Й.А.Багмут, І.К.Білодід, С.І.Головащук та ін. – К.: Наукова думка, 1970. – Т.1. – 700 с.; Т.2. – 756 с.; Т.3. – 727 с.
86. **Російсько-українсько-англійський словник з механіки** / Уклад. В.М. Бастун, Я.М. Григоренко, В.А. Широков. – Київ: Наук. Думка, 2008. – 511 с. (Словники України). – ISBN 978-966-00-0870-8.
87. **Російсько-Український словник наукової термінології:** Математика, фізика, техніка, науки про Землю та Космос / В.В. Гейченко, В.М. Завірюхіна, О.О. Зеленюк та ін. – Київ: Наук. Думка, 1998. – ISBN 5-12-004273-2.
88. **Русско-английский словарь:** Ок. 55 000 слов. С приложением кратких сведений по английской грамматике и орфоэпии, сост. А.И. Смирницким / Сост. О.С. Ахманова, З.С. Выгодская, Т.П. Горбунова и др.; под общ. рук. А.И. Смирницкого. – 14-е изд., стереотип., под ред. О.С. Ахмановой. – М.: Рус. яз., 1987. – 768 с.
89. **Саврук М.П.** Українсько-англійський науково-технічний словник. – Понад 120.000 слів та словосполучень. – К.: Наук. думка, 2008. – 912 с. – (Словники України). – ISBN 978-966-00-0803-8.
90. **Свирижев Ю.М., Пасеков В.П.** Основы математической генетики. – Москва, Наука, 1982. – 510 с.: ил. (рис. 39). – Библиогр.: после гл.
91. **Світлична Є.І., Толлок І.О.** Латинська мова: Підручник. – Київ: Центр учбової л-ри, 2011. – 438 с. – Лат. крилаті вислови: с. 361-366. – Алфав. список бот. назв рослин: с. 368-377. – Лат.-укр. словник: с. 378-415. – Укр.-лат. словник: 416-437. – ISBN 978-611-01-0241-4.
92. **Сліпушко Оксана.** Новий словник іншомовних слів: Слова і словосполучення. – 20.000 слів. – К.: Аконт, 2007. – 848 с. – ISBN 978-966-8001-31-4.
93. **Сліпушко О.М.** Тлумачний словник чужомовних слів в українській мові. – К.: Криця, 1999. – 507с.
94. **Словарь-справочник по трению, износу и смазке деталей машин** / Е.Л. Шведков, Д.Я. Ровинский, В.Д.Зозуля, Э.Д.Браун.-К.: Наукова думка, 1979. – 188с.
95. **Словник іншомовних слів** / За ред. член.-кор. АН УРСР О. Мельничука. – К., 1974.
96. **Словник української мови.** – 136.302 слів. – Т.І-XI. – К.: Наукова думка, 1970-1980. –Т.І.-XI.– 8535 с.
97. **Словник української мови.** – У 20-ти томах. – Київ: Наукова думка, 2010. – Т. 1. (А-Б) / Уклад.: Л.Л. Шевченко, В.В. Чумак, Г.М. Ярун, І.В. Шевченко, О.В. Бугаков, В.М. Білоноженко. – 912 с. – 11.530 словникових статей (А – 4388; Б - 7142). – Автор. список літерат. джерел Словника: с. 59-61. – Література: с. 63-66 (Словники: 43 назви; наук. праці: 120 назв). – Список осн. умов. скорочень: с. 61-62. – А: с. 67-297. – Б: с. 298-717. – Показчик словосполучень: с. 718-846. – Список реєстрових слів: с. 847-911. – (Наук. видання; з кінця XVIII до кінця 2010 р.). – ISBN 978-966-00-1050-5. – ISBN 978-966-00-1051-2 (Т. 1).
98. **Словник фразеологізмів української мови** / В.М.Білоноженко, І.С.Гнатюк, В.В.Дятчук, Н.М.Неровня, Т.О.Федоренко. – К.: Наукова думка, 2003. – 1104 с.
99. **Степаненко О.М., Рейтер Л.Г., Ледовських В.М., Іванов С.В.** Загальна та неорганічна хімія. – У 2-х ч. – К.: Педагогічна преса, 2000. – 784 с. – ISBN 955-7320-13-8.
100. **Стромберг А.Г., Семченко Д.П.** Физическая химия: Учебник / Под ред. А.Г. Стромберга. – 3-е изд., исправ. и доп. – Москва: Высш. шк., 1999. – 528 с.: ил. (151 рис.). – Библиогр.: с. 511-515 (176 назв.). – Предмет. указ.: с. 516-522. – Приложение: с. 489-510. – ISBN 5-06-003627-8.
101. **Ступин Л.П., Лапицкий А.Н.** Английский язык на конференциях. – Л.: Изд.-во ЛГУ, 1984. – 142 с.
102. **Сучасна українська літературна мова.** – 2-ге вид. / М.Я. Плющ, С.П. Бевзенко, Н.Я. Грипас та ін. / За ред. М.Я. Плюща. – К.: Вища шк., 2000. – 432 с.

103. **Сучасна українська літературна мова.** – 6-те вид. / Авт.: М.Я. Плющ, С.П. Бевзенко, Н.Я. Грипас та ін. / За ред. М.Я. Плюща. – К.: Вища шк., 2006. – 432 с.
104. **Сучасна українська мова** / О.М. Григор'єв, С.Є. Долومان, Ю.В. Лисенко та ін. / За ред. О.Д. Пономарева. – К.: Либідь, 1997. – 400с.
105. **Сучасна українська літературна мова.** – 2-ге вид. / А.П. Грищенко, Л.І. Мацько, М.Я. Плющ та ін. / За ред. А.П. Грищенка. – К.: Вища шк., 1997. – 496с.
106. **Сучасна українська мова.** – 2-ге вид. / М.Я. Плющ, С.П. Бевзенко, Н.Я. Грипас та ін. / За ред. М.Я. Плюща. – К.: Вища шк., 2000. – 432с.
107. **Сучасна українська мова: Підручник** – 3-тє вид. / О.Д. Пономарів, В.В. Різун, Л.Ю. Шевченко та ін. / За ред. О.Д. Пономаріва. – К.: Либідь, 2005. – 488 с.
108. **Сучасний словник іншомовних слів** / Укладачі: О.І Скопненко Т.В. Цимбалюк. – К.: Довіра, 2006. -789 с.
109. **Тлумачний термінологічний словник** з органічної та фізико-органічної хімії (українсько-російсько-англійський) / Уклад. Й. Опєда, О. Швайка. – Київ: Наук. думка, 1997. – 533 с. – Алфавит. указ. рус. терминів: с. 438-478. – English index: p. 479-519. – Додатки: с. 520-526. – Бібліогр.: с. 530-532 (96 назв).
110. **Токсикологічна хімія** харчових продуктів та косметичних засобів: Підручник / С.А. Воронов, Ю.Б. Стецишин, Ю.В. Панченко, В.П. Васильєв / За ред. С.А. Воронова. – Львів: Вид-во львівської політехніки, 2010. – 316 с.: іл. – Бібліогр.: с. 287-305 (328 назв). – Термінологічний словник: с. 306-311. – Предмет. Показчик: с. 312-314. – ISBN 978-617-607-001-6.
111. **Туркевич М.М., Владзімірська О.В., Лесик Р.Б.** Фармацевтична хімія (стероїдні гормони, їх синтетичні замінники і гетероциклічні сполуки як лікарські засоби): Підручник / За ред. Б.С. Зіменковського. – Вінниця: Нова Книга, 2003. – 464 с.: іл., портр. та інформац. про авторів: с. 6 – Предмет. показчик: с. 449 – 453. – Імен. показчик: с. 454 – 457. – Бібліогр.: С. 458 – 459 (42 назви). – ISBN 966 – 7890 – 33– 3.
112. **Український правопис** / АН України, Ін-т мовознавства ім. О.О.Потебні; Ін-т української мови. 4-те вид., випр. й доп. – К.: Наукова думка, 1993. – 240с.
113. **Український правопис.** – Вид. 3-тє.- К., 1990; – Вид. 4-тє. – К., 1993.
114. **Українсько-англійський словник:** Фізика, Математика, Астрономія, Хемія, Екологія. – Ч. II: українсько-англійська / Ольга Кочерга, Євген Мейнарович. – Вінниця: Нова книга, 2010. – XXXIV + 1566 с. – ISBN 978-966-382-244-0. – ISBN 978-966-382-242-6 (Серія).
115. **Фармацевтична хімія:** Навчальний посібник [перероб. і допов.] / За заг. ред. П.О. Безуглого / П.О. Безуглий, І.С. Грищенко, І.В. Українець та ін. – Вінниця: Нова Книга, 2006. – 552 с.: Автори вказані на зворот. тит. арк.: табл. – Бібліогр.: С. 551 (26 назв). – ISBN 966-382-027-6.
116. **Фізико-хімія полімерів:** Підручник / Л.Д. Масленнікова, С.В. Іванов, Ф.Г. Фабуляк, З.В. Грушак. – Київ: НАУ-друк, 2009. – 312 с. – ISBN 978-966-598-568-6. – (Серія «Сучасний університетський підручник»).
117. **Цисык А.З., Швайко Е.С.** Латинский язык с основами медицинской терминологии. – Минск: Новое знание, 2003. – 303 с. – (Медицинское образование). – ISBN 985-475-025-6.
118. **Чумак В.Л., Іванов С.В.** Фізична хімія: Підручник. – Київ: НАУ-друк, 2007. – 648 с.: іл. – Бібліогр.: с. 636 (20 назв). – ISBN 978-966-598-403-0.
119. **Чуракова Л.П.** Латинсько-український та українсько-латинський словник. – Понад 25.000 слів та словосполучень. – К.: Чумацький шлях, 2009. – 616 с. – ISBN 966-8272-15-3.
120. **Шевченко А.Ф.** Основи медичної і біологічної фізики: Підручник. – Київ: Медицина, 2008. – 656 с. + 2 с. кол. вкл. – ISBN 978-966-10-0022-2.
121. **Яковенко Н.М., Миронова В.М.** Латинська мова: Підручник. – К.: Знання, 2005. – 541 с. – (Вища освіта ХХІ століття). – ISBN 966-8148-73-8.
122. **Яременко Василь, Сліпушко Оксана.** Новий словник української мови у 3-х том. 200.000 слів. Видання друге, виправлене. – К.: Аконт, 2007. – Т.1. – 926 с. – Т.2. – 926 с. – Т.3. – 862 с.: Бібліогр.: с. 7-8. – ISBN 966-8001-10-9; ISBN 966-8001-11-7 (1 том); ISBN 966-8001-12-5 (2 том); ISBN 966-8001-13-3 (3 том).
123. **Яременко В.В., Сліпушко О.М.** Новий тлумачний словник української мови. У 3-х томах. 200 000 слів. –2006. –К.: Аконт. – Т.1. – 926 с.; Т.2. – 1926 с.; Т.3. – 862 с.
124. **Akhmetov N.S.** General and Inorganic Chemistry. – Moscow: Mir Publishers, 1983. – 670 p.
125. **Avrachova L., Palamarenko I., Jachno T.** and ets. English for Pharmacists: a textbook for students of institutions of higher pharmaceutical education / Edited by Associate Professor L. Avrachova. – Kyiv: Medicine, 2009. – 368 p. – ISBN 978-966-10-0061-1.
126. **Clayden J.** Organic chemistry / Jonathan Clayden, Nick Greeves, Stuart Warren, Peter Wothers. – Oxford University Press, 2008. – 1515 p.: Index (p.p. 1491-1512); Abbreviations (p. 1513); Periodic tables (p.p. 1514-1515) Cover illustration. – ISBN 978-0-19-850346-0.

127. **Comprehensive Ukrainian-English Dictionary** / by Ye.F. Popov, M.I. Balla. – 2nd Rev. Edit. – Over 150.000 words and expressions. – Kyiv: Chumatskiy shliakh, 2003. – 636 p.
128. **Dickson T.R.** Introduction to Chemistry. – 7th edition / Thomas R. Dickson. – New York: John Wiley and Sons, Inc., 1995. – Appendix: 1. Some useful conversion factors (Ap 1.1-Ap 1.3); 2. Using a hand calculator in chemistry (Ap 2.1-Ap 2.4); 3. Using the VSEPR Theory (Ap 3.1-Ap 3.4); 4. Balancing redox equations (Ap 4.1-Ap 4.11); 5. Organic patterns (Ap 5.1-Ap 5.3); 6. Materials for activities and chemistry an action exercises (Ap 6.1-Ap 6.8); 7. Glossary (Gl. 1-Gl. 15); Answers to selected questions (An 1-An 18); Index (in 1-in 8). – ISBN 0-741-04390-7.
129. **English-Russian Technical Dictionary.** – 80.000 terms / Edited by A.E. Chernukhin. – 2nd ed. – Moscow: Soviet Encyclopedia, 1971. – 672 p. – Table: p. 647-671.
130. **English- Ukrainian Dictionary:** Physics, Mathematics, Astronomy, Chemistry, Ecology. – Part I: English-Ukrainian / Olha Kocherga, Eugen Meinarovich. - Vinnytsia: Nova Knyha. 2010. – XXXIV + 1390 p.(Part I). – Part II: Ukrainian-English Dictionary. – XXXIV + 1566 p.(Part II). – ISBN 978-966-382-243-3; (Part I). – ISBN 978-966-382-244-0 (Part II). – ISBN 978-966-382-242-6 (Ser.).
131. **Housecroft C.E.** Chemistry: An Introduction to Organic, Inorganic and Physical Chemistry. – 3rd edition / Catherine E. Housecroft, Edwin C. Constable. – Edinburg Gate (England): Pearson Education Limited, 2006. – 1285 p. (17. Thermodynamics: p. 530-574): tabl., Fig – About the authors (+ photo). – Elements Table, Periodic table. – The Nobel Foundation: p.p. 75; 82; 83; 84; 107; 178; 184; 195; 404; 413; 451; 455; 557; 585; 601; 628; 738; 813; 916; 1165. – Appendix: p.p. 1184-1220. – ISBN 0.131.27567.4.
132. **Hunt Andrew.** The complete A-Z chemistry handbook. – 2nd ed. – Great Britain: Hodder and Stoughton Educational, 2010. – 396 p. – ISBN 0-340-77218-2.
133. **Kovalsky Ivan.** Chemical Dictionary English-German-French-Ukrainian in two volumes. – Vol. 1. – Lviv: NTSh, 1999. – 669 p. – ISBN 966-7155-45-5.
134. **Martin Alan, Harbison Samuel A.** An Introduction to Radiation Protection. – 3rd ed. – Published by Chapman & Hall, 2-6 Boundary Row, London, 1986. – 247 p. – ISBN 0-412-27810-3.
135. **Ord Dennis.** Exploring chemistry. – Printed and bound in Canada by John Deyell Company, 1986. – 356 p. – ISBN 0-07-548621-0.
136. **The penguin dictionary of chemistry.** – 2nd ed. / Edited by D.W.A. Sharp. – Printed in England by Clays Ltd, 1990. – 434 p. – ISBN 0-14-051232-2.
137. **Sirenko H.A., Yemets A.V., Kozuby V.I., Havryshkiv O.V.** English-Ukrainian Dictionary of chemistry, physics and mechanics of aintifriction polumers. – About 13.000 terms. – Ivano-Frankivsk: Plai, 2004. – 250 p. – ISBN 966-640-158-8.
138. **Slabaugh W.H., Parsous T.D.** General Chemistry. – USA, 1966. – 284 p.
139. **Webster's new world dictionary** of the American language. – Cleveland, New-York, 1957.–329 p.

Укладачі:

Кузишин Ольга Василівна – викладач катедри неорганічної та фізичної хемії.

Сіренко Геннадій Олександрович – доктор технічних наук, професор, завідувач катедри неорганічної та фізичної хемії.

Рецензент

Шийчук О.В. – професор, доктор хімічних наук, професор неорганічної і фізичної хемії Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника.

ВИДАТНІ ВЧЕНІ

До 120-ліття
з дня народження

Gens una sumus!
(лат. Ми єдине плем'я (нація, рід)!)
Ми не суета!
*І возвеличимо на диво,
І розум наш, і наш язик...
Та й де той пан,
Що нам закаже
І думать так, і говорити!*
(Т.Г. Шевченко)

«Михайло Кравчук – Гомер математики»*, математик від БОГА, педагог – від СЕРЦЯ (доля вченого на тлі трагічної історії України)



10 жовтня 2012 року виповнюється 120 літ із дня народження Михайла Пилиповича Кравчука. Цей ювілей уперше відзначається на державному рівні. Отже, хоч і запізно, але ім'я М. Кравчука зайняло почесне місце в українському науковому й державотворчому пантеоні. Він пережив свою дочасну смерть у формулах і теоремах. Його світогляд нарешті повністю реабілітований, а ідеї продовжують жити і знаходять дедалі більше послідовників. Його життя і наукова діяльність – це був подвиг в ім'я науки та України.

Його ім'я стоїть у ряду славетних: Аристотель, Птоломей, Евклід, Архімед, Декарт, Лобачевський, Галуа, Остроградський, Ньютон, Фарадей, Фальковський, Чебишев, Граве, Гільберт, Букреев, Пфейффер тощо.

* поет Микола Зеров

1. Характерною рисою нашого часу є переосмислення минулого. Історія стала своєрідним силовим полем громадянської свідомості. Тим важливіше правдиво відтворити історію розвитку культури і науки в Україні, де діяли видатні вчені, яскраві особистості, доля яких перепліталася з бурхливими подіями у житті країни. Чимала наукова спадщина багатьох з них чекає на своє цілковите повернення, адже багато праць ще за життя їх авторів комуно-московською владою було вилучено з наукового обігу, а якщо й залишалися, то заплямовані глумом. Тільки останніми роками вони повертаються до нас. За поданням Міжнародного математичного союзу ЮНЕСКО своїм рішенням проголосила 2000-й рік всесвітнім роком математики. Україна по праву пишається своєю математичною школою, іменами всесвітньо відомих геніїв числа. Одним з таких геніїв є математик **Михайло Кравчук**.

2. Про Міжнародні наукові конференції пам'яті академіка М. Кравчука. “З'їзди, на яких зусиллями сотень людей, десятків наукових організацій вдається в стислій формі показати найновіші досягнення, найяскравіші зразки методик наукової творчості, взаємовпливів ідей, напрямків шкіл, – це неоціненна школа для молодого науковця: тут він черпає собі теми, виробляє свої методологічні та філософські настанови, тут він критично зважає свої роботи, здобуває насагу для подальшої праці” – так писав про роль наукових конференцій, семінарів, з'їздів – насамперед для молоді – академік М. Кравчук.

Усіх, хто спілкувався з М. Кравчуком на з'їздах, конференціях, семінарах, бесідах з наукових питань, завжди вражала широчінь його знань, висока культура, глибинне розуміння ідей, що рухають ту чи іншу галузь математики, особливе вміння правильно оцінити місце та значення нового наукового результату.

Він писав: "...такі загальні критичні самоогляди для кожного з нас мають значення, як основні регулятори особистої роботи, вони намічають нам спільників у роботі та ближчі перспективи, виявляють не раз несподівані зв'язки поміж, здавалося б, зовсім далекими ділянками науки, намічають загальні тенденції розвитку математичної думки і дають провідні думки для планування її роботи. Нарешті, живий контакт з цілою інтелектуальною армією відіграє роль могутнього стимулятора наукової творчості".

Від 1992 року в Національному технічному університеті України «Київський політехнічний інститут» (НТУУ «КПІ») відбуваються Міжнародні наукові конференції ім. академіка М. Кравчука. Відбулося уже тринадцять таких конференцій, чотирнадцята була присвячена 120-річчю від дня народження видатного вченого, а також 70-річчю від дня його трагічної загибелі у совіському концтаборі на Колимі. Незмінний голова Оргкомітету всіх конференцій – ректор НТУУ «КПІ», академік, экс-міністр освіти М.З. Згуровський.

Щоразу ці конференції викликають велику зацікавленість у науковій громадськості України та за кордоном. На них приїзять науковці з усіх областей України, з багатьох міст Австралії, Білорусі, Китаю, Литви, Німеччини, Польщі, Росії, США, Японії та інших країн.

Основна мета цих конференцій – узагальнити, стимулювати наукові пошуки математиків, віддаючи належну шану великому математикові й патріоту України, який стільки зробив для розбудови математичної науки у своїй Батьківщині.

Знакова VIII Міжнародна наукова конференція імені академіка Михайла Кравчука відбулася в НТУУ «КПІ» 11 травня 2000 року.

У лютому 2012 р. ухвалено Постанову Верховної Ради України "Про відзначення на державному рівні 120-річчя від дня народження вченого-математика Михайла Кравчука". **19-21 квітня 2012 р.** у Національному технічному університеті України "Київський Політехнічний Інститут" відбулася XIV Міжнародна наукова конференція імені великого вченого Михайла Кравчука. Свої доповіді на адресу оргкомітету надіслали понад 1500 науковців, переважна більшість яких була з України.

Відкрив конференцію в залі засідань Вченої ради ректор НТУУ "КПІ", академік Національної академії наук України Михайло Згуровський.

Першою учасників конференції привітала делегація з рідного краю Михайла Кравчука. Мешканці Ківерцівського району подарували волинський коровай, вишитий портрет Михайла Кравчука та диск із фільмом про Ківерцівський район. Також вітали учасників конференції режисер і громадський діяч Олександр Рябокрис, професор Василь Шендеровський, голова Київського товариства політв'язнів і жертв репресій Григорій Куценко та інші.

Ось що сказав про спадщину Михайла Кравчука доктор фізико-математичних наук, письменник, перекладач, член Національної спілки письменників України, академік НАН України **Максим Стріха**: "Сьогодні ми вшановуємо справді видатного науковця. Щоб переконатися в цьому, досить набрати в пошуковій системі його ім'я в тій транслітерації, яку він сам використовував у своїх франкомовних працях – Krawtchouk. Я, звісно, не розраховував побачити захмарні цифри, але отримав сьогодні вранці приблизно 33 тисячі посилань. Здебільшого це були праці, присвячені поліномам Кравчука, матрицям Кравчука та іншим його науковим розробкам. Але, що цікаво, є дуже багато біографічних текстів. Мене вразив сайт одного з університетів Шотландії, на якому двоє людей з шотландськими прізвищами виклали біографію Кравчука стисло, але докладно, без жодних спотворень і з тими акцентами, про які ми згадуємо сьогодні. Михайло Кравчук справді присутній у світовому просторі й представляє там Україну сьогодні значно краще, ніж представляють її багато наших сучасників".

Пленарне засідання вела доктор фізико-математичних наук, професор Ніна Вірченко, яку не випадково називають духовною дочкою Михайла Кравчука. **Уже понад сорок років Ніна Опанасівна** розшукує, вивчає і популяризує його праці. Вона доклала дуже багато зусиль, щоб повернути із забуття його ім'я. Вулиці й гімназії, названі на честь Михайла Кравчука, пам'ятник науковцеві на території НТУУ «КПІ», меморіальні дошки, нові книжки М. Кравчука і про нього, які презентуються чи не на кожній конференції, документальний фільм "Голгофа академіка Кравчука" – усього цього не було б без участі Ніни Вірченко. Так і спеціально до цього річного наукового форуму побачило світ друге, перероблене і доповнене видання Н.О. Вірченко про М.П. Кравчука "Велет української математики".

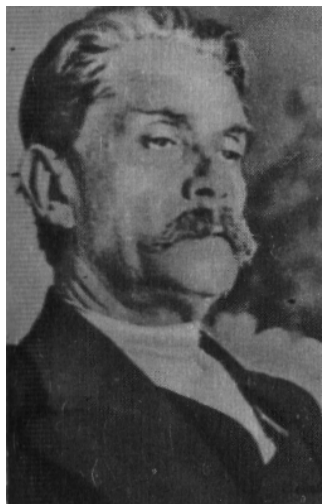
3. Михайло Пилипович Кравчук – найвизначніший український математик ХХ сторіччя, дійсний член Всеукраїнської академії наук, науковець світової слави, праці якого – фундаментальний внесок у різні галузі математичної науки: вищої алгебри та математичної аналізи, теорії диференціальних та інтегральних рівнянь, теорії ймовірностей і математичної статистики та ін.

Уже давно існують на сторінках наукових досліджень і многочлени Кравчука, і моменти Кравчука, і формули Кравчука, і осцилятори Кравчука, а 2001 р. виявилось, що М. Кравчук стояв і біля витоків винаходу першого у світі електронного комп'ютера.

Він горів безмежною любов'ю до України й до математики, і весь свій короткий вік працював невпинно й творчо на благо науки, освіти рідного народу. "Моя любов – Україна і математика" – таким було його життєве кредо. Життя цього



Академік Д.О. Граве



Професор Б.Я. Букреєв



Академік М.М. Крилов

Ті, хто знайшли талант і стали вчителями видатного математика Михайла Кравчука

видатного вченого-математика спалахнуло як блискучий болід і після арешту й вироку 1938 р. згоріло у суворих колимських таборах.

4. Народився Михайло Кравчук 10 жовтня 1892 р. у с. Човниці Ківерцівського повіту на Волині **в сім'ї землеміра. Батько, син селянина-шевця** (ще одна цікава деталь), зміг все-таки закінчити Петровсько-Розумовську академію. Початкову освіту Михайло здобуває вдома. Як згадувала **Анастасія Соколюк**, жінка, що замолоду три роки мешкала в оселі Кравчуків, "...у сім'ї розмовляли тільки українською мовою, хоч мати навчала дітей і польської, і французької, і німецької, привчала усіх своїх дітей – Костянтина, Вікторію, Михайла, Єву – до порядку та дисципліни. Михайло ріс дуже рухливим і веселим...".

Мати Михайла – освічена жінка, володіла кількома іноземними мовами, добре знала світову літературу, історію, грала на фортепіано, була доброю, чуйною, життя присвятила вихованню дітей. У хаті було завжди весело й гамірно. Чарівна природа Волині, пісні – живий літопис, у якому знайшли яскраве відтворення героїчна історія волинського краю, дивовижні легенди будили серце та душу, формували гострий розум майбутнього науковця.

5. 1901 року вся родина переїздить до Луцька, багатого на історичні події міста над річкою Стир. На початку ХХ ст. Луцьк був головним осередком українського політичного і культурного життя Західної Волині. Зауважимо, що лише «Просвіта» мала тут 134 філії, була приватна українська гімназія, діяло товариство імені Петра Могили.

6. 1910-го Михайло закінчує гімназію із золотою медаллю. Найбільше з усіх предметів припала до душі **математика**, і вже тоді, мабуть, у нього визріла думка присвятити себе цій найдавнішій дивовижній науці на землі. **1910 року Михайло Кравчук їде до Кисва**, де вступає на математичне відділення фізико-математичного

факультету університету ім. Св. Володимира. Протягом навчання в університеті Михайла Кравчука звільнили від плати за навчання, він отримував стипендію 50 карбованців, бо всі іспити складав на "весьма удовлетворительно", тобто "відмінно".

У той час в університеті працювало багато непересічних математиків: В.П. Єрмаков, Д.О. Граве (творець математичної школи в Україні), Г.В. Пфейффер, Б.Я. Букреєв тощо. З великим захопленням юнак вивчає математику, фізику, астрономію, бере участь у роботі наукових семінарів із теорії груп, теорії ідеалів, теорії еліптичних функцій під керівництвом професорів Д.О. Граве, Б.Я. Букреєва, цікавиться філософськими проблемами природознавства. Студент М. Кравчук підтримував ідею національного відродження та створення української держави та розвиток культури. Він любив проводити вечори в **Українському клубі** (вул. Велика Володимирська, 42), у **Народному домі** на Лук'янівці, де український театр під керівництвом М. Старицького ставив свої вистави, відвідував і засідання **студентського громадського об'єднання "Українська громада"**. Програмні завдання щодо культурного відродження української нації стосувались організації наукових українських гуртків, систематизації української наукової термінології, заснування українських кафедр при університеті та ін.

7. 1914 року М. Кравчук закінчує університет із дипломом I ступеня (диплом №57172, видано 12.XII.1914). Професор Граве, вважаючи його одним із найздібніших своїх учнів, клопочеться, щоб М. Кравчука залишили при університеті як професорського стипендіата для підготовки до наукової та викладацької роботи.

На зиму 1915-1916 року у зв'язку з евакуацією університету Михайло Кравчук переїздить до Москви, щоб ознайомитися з інтересами московської школи математиків.



М.П. Кравчук. 1915 р.

Успішно склавши магістерські іспити у вересні 1917 року, він одержав звання приват-доцента.

8. Молодого, сповненого енергії, жадоби знань вченого захоплює піднесений революційний 1917-й рік з пориваннями національно-культурного відродження України. Його позиція в цей час була надактивною. Він працює як науковець: викладає математику в українських гімназіях Києва, в Українському народному університеті, стає членом Українського наукового товариства у Києві, працівником новоствореної Української Академії наук (УАН), членом комісії з математичної термінології при Інституті української наукової мови УАН, перекладає українською мовою відомий підручник з геометрії Кисельова, згодом разом з академіком Федором Калиновичем він **уклав тритомник українського математичного словника**. Це професор Михайло Кравчук відкрив у Київському університеті та Політехнічному інституті, навчив і виховав своїх

учнів – гігантів теорії реактивних двигунів, ракетної та космічної техніки Корольова, Люлька та Челомея, математиків О. Смогоржевського, П. Бондаренка, Ю. Соколова, Й. Погребинського та ин.

Так, у 1919-21 роках Михайло Кравчук виїздить на село, стає викладачем і директором школи у **селі Саварці на Київщині**. Саме тут він зустрів і підтримав 10-річного хлопця Архипа Люлька – майбутнього творця авіаційних реактивних двигунів. В історію науки Архип Люлька увійшов як конструктор з авіаційної техніки, автор конструкції першого в світі двоконтурного турбореактивного двигуна, як творець літаків з надзвуковою швидкістю. Академік Академії наук СССР Архип Люлька мав своїм першим вчителем Михайла Кравчука. Ім'я свого вчителя Архип Люлька завжди згадував з великою повагою, навіть у часи, коли воно було викреслене з науки сталінським режимом. У Саварці Кравчук, до речі, подружився з **поетом Миколою Зеровим**, з яким зустрівся пізніше в одному з совіських концтаборів.

9. А ще треба згадати, що Михайло Кравчук читав лекції у Київському політехнічному інституті майбутньому генеральному конструкторові космічних кораблів Сергію Корольову, доля якого ще раз звела з Михайлом Кравчуком в совіському концтаборі на Колімі. Певно ж, Михайло Кравчук умів запалювати у своїх слухачів любов до математики, бо й сам невтомно і плідно працював на науковій ниві. Його учнем був і Челомей – теж конструктор космічної та авіаційної техніки.

10. М. Кравчук – член Українського наукового товариства у Києві, член фізико-математичного товариства при Київському університеті, співробітник створеної 1918 р. Української академії наук, а з початку 20-х р.р. – член комісії математичної термінології при Інституті наукової мови УАН. "... Майже жодне явище в створенні



С.П. Корольов – студент Київського політехнічного інституту, майбутній академік, конструктор ракетно-космічних систем. Учень М.П. Кравчука.



А.М. Люлька – студент Київського політехнічного інституту, майбутній академік, конструктор авіаційних двигунів. Учень М.П. Кравчука.

математичної науки в Україні не сталося без його участі, ... ані коли закладалися перші українські університети (народний і державний), ... ані коли утворювалася математична термінологія або наукова мова – нічого цього не робилося без найактивнішої участі Михайла Кравчука” (із характеристики на М. Кравчука, надісланої до ВУАН 1929 року у зв’язку з висуненням його кандидатури в дійсні члени Академії Наук). Це був рік, коли з 1 січня активно утверджувався в освіті новий український правопис – так званий Харківський (або Скрипниківський) правопис, який було прийнято на з’їзді українських мовознавців зі всього Світу у 1928 році в Харкові. Академік Кравчук і у цій українській справі прийняв найактивнішу участь.

11. 14.XII.1924 р. відбувся блискучий захист докторської дисертації М. Кравчука “Про квадратичні форми та лінійні перетворення”. Це був перший в УССР захист докторської дисертації. Основні результати цієї праці зачитав на **Міжнародному математичному конгресі** в Торонто єдиний представник від УАН Микола Крилов, теж видатний вчений-академік. 1925 року М. Кравчукові було присвоєно звання професора. Його запрошує на наукову працю **Асоціація американських математиків**. 20 червня 1929 р. його одностайно **обрано дійсним членом Всеукраїнської академії наук (ВУАН) і затверджено вченим секретарем Президії Академії**. Разом з ним на цьому засіданні академіками ВУАН стали: Дмитро Яворницький, Павло Тичина, Степан Рудницький, Євген Патон, Олександр Богомолець, Микола Вавилов, Олександр Паладин та багато інших відомих достойників, згодом діячів науки та культури в Україні. У рекомендації Київського університету народної освіти зазначалося: «З усіх кандидатів на дійсних членів (академіків) ВУАН найближча та найцікавіша кандидатура доктора математики Михайла Кравчука... Вимоги, що ставить сан академіка, складаються насамперед з хисту, виявленого закінченими творами та виправданого певними досягненнями, освітленого широким світоглядом як у розумінні суміжних наук, так і у застосуванні свого фаху до потреб громадян, до життєвих потреб національного загалу. Усім цим вимогам цілковито відповідає особа професора Кравчука...». У рекомендаціях інших ВНЗ та НДІ стверджувалося, що «Кравчук у своїх працях виявив рідкісний математичний талант, глибоку ерудицію та наукові інтереси, що він розв’язав проблеми, які досі були не під силу всесвітньо-відомим ученим, а головне – поставив і такі проблеми, які окреслюють подальші перспективи математичних вислідів, особливо це стосується диференціальних рівнянь». Цього ж року виходить його монографія «Алгебраїчні студії над аналітичними функціями». 1929-й і наступні 8 років – найплідніші у творчості науковця: «Кілька

висновків із Bessel’євої та Hadamard’ової нерівностей» (1930); «Вплив Ейлера на подальший розвиток математики» (1935); «Застосування способу моментів до розв’язання лінійних диференціальних рівнянь» (2 томи); «Вища математика» (разом зі Смогоржевським); «Елементи теорії детермінантів» (разом з Дрінфельдом); «Вибрані питання з основ аналізу нескінченно малих» (разом з Тополянським) та ін. книги та монографії. Він одержує низку глибоких результатів із теорії функцій дійсної та комплексної змінних, теорії диференціальних та інтегральних рівнянь, теорії ймовірностей та математичної статистики, видає підручники для вищої школи, публікує статті з методики викладання математики, історії математики, філософії, постійно працює над удосконаленням математичної термінології та ін. Результати друкує у наукових виданнях Наукового товариства ім. Шевченка (НТШ) (1925), є членом математичних товариств Німеччини (1927), Франції (1927), Італії (1927) тощо.

12. М. Кравчука запрошують до безпосередньої роботи у ВУАН, де він очолює комісію з математичної статистики, обіймає посаду Вченого секретаря Президії Академії. Він – один із засновників Інституту математики (1934 р.), там є завідувачем відділу математичної статистики. Водночас він – член управи Київського інституту народної освіти, декан факультету професійної освіти, активний громадський діяч, член секції наукових працівників міської Ради, організатор першої в Україні математичної олімпіади школярів (1935). У ці роки він дуже боляче відгукнувся про геноцид голодомором 1932-1933 р.р., організованого та здійсненого комуно-московським окупаційним режимом в Україні.

13. У вересні 1928 р. М. Кравчук їде на Міжнародний конгрес математиків в Італію (м. Болонья), де виступає з кількома науковими доповідями. Успіхи, бесіди, зустрічі з найвидатнішими математиками Світу Гільбертом, Ж. Адамаром, Р. Курантом, Ф. Трікомі, Т. Леві-Чівіта та ін. спонукають молодого вченого до нових творчих пошуків. Вражає, дивує і захоплює багатогранність творчого таланту М. Кравчука, його неймовірна енергія, працездатність. Хоч би де бував Михайло Пилипович, чи прогулювався, чи відвідував флорентійські музеї, чи проїздив у варшавському експресі через рідну Волинь (він хотів принагідно побувати й на рідній волинській землі, яка на той час тимчасово перебувала під Польщею, але не одержав відповідної візи...), скрізь його супроводжувала напружена робота думки. Тільки за період цього нетривалого відрядження він написав близько 10 наукових статей і велику фундаментальну працю “Алгеричні студії над аналітичними функціями”.

Чи не найбільше місце у науковій спадщині Михайла Кравчука займають дослідження з теорії диференціальних та інтегральних рівнянь. Він



На математичному семінарі (червень, 1935). Зліва направо: сидять – М.А. Бик, Д.О. Граве, Тулліо Леві-Чівіта (Італія), Г.В. Пфейффер, М.П. Кравчук, М.Х. Орлов; стоять – Ю.Д. Соколов, В.Є. Дяченко, К.А. Брус, В.І. Можар, О.С. Смогоржевський, Є.Я. Ремез, А.Л. Наумов, Й.Б. Погребиський.

публікує фундаментальну двотомову монографію «Застосування способу моментів до розв'язання лінійних диференціальних та інтегральних рівнянь» (I том у 1932, II том у 1935 роках).

14. Михайло Кравчук – автор понад 180 наукових праць, результати яких дістали найвищу оцінку визначних математиків того часу: Граве, Гільберта, Лузіна, Крилова, Пфейффера, Адамара, Куранта, Лузіна, Загороднього, Смогоржевського, Слободюка та інших.

Результати досліджень Михайла Кравчука вже у 30-40 роки XX ст. високо оцінені за межами України: з аналізу теорії форм, матриць та визначальників, теорії алгебраїчних рівнянь, **теорії комп'ютерів та електронно-обчислювальних машин (ЕОМ),** кібернетики, теорії функцій, зокрема алгебраїчних дослідів з аналітичних функцій, оригінальних способів розв'язання лінійних диференціальних рівнянь і застосування їх до рівнянь з частинними похідними та до рівнянь інтегральних. У зв'язку з так званою схемою неповерхневих куль у математичній статистиці Кравчук узагальнив Ермітові многочлени та використав ці висліди, щоби розвинути відповідні функції розподілу в суми, які подібні до рядів із ортогональних многочленів. Значні досягнення Кравчука у прикладній математиці були високо оцінені, зокрема методи наближеного числення, математичної статистики та теорії ймовірностей, теорії розчинів та утворення кристалів, історії математики та математичної філософії.

Сьогодні можна почути думку, що поліноми Кравчука є більше відомі вченим-математикам Америки, аніж поліноми Пафнутія Чебишева, –

академіка Петербурзької академії наук, засновника математичної наукової школи в Росії. Але ж Чебишева знали. І не менше, а може й більше знав увесь цивілізований світ і Михайла Кравчука як видатного українського вченого в галузі диференціальних та інтегральних рівнянь, теорії множин, теорії функцій та вищої алгебри, математичної статистики, теорії ортогональних поліномів, наближених обчислень та фахівця з історії математики та філософської думки. Про його визнання як великого вченого свідчить і те, що в 1925 році його було обрано дійсним членом НТШ у Львові, членом Німецького математичного товариства, членом Французького математичного товариства,



М.П. Кравчук. 1930 р.



М.П. Кравчук. 1935 р.

членом математичного товариства в Палермо (Італія). Він бере участь в роботі 8-го Міжнародного математичного конгресу в Болоньї, а повертаючись з Італії, робить доповідь на засіданні Французького математичного товариства. **Отже, світова слава до вченого прийшла.**

15. Протягом життя М. Кравчук активно працював для розвитку математичних наук в Україні: був засновником математичних кафедр у кількох київських інститутах, дбав про створення української математичної лексики. Вільно володіючи кількома мовами (французькою, німецькою, італійською, російською, польською тощо), він писав цими мовами свої наукові праці, але найчастіше – рідною українською мовою, і ця Кравчукова мова – добротний зразок українського науково-математичного стилю. Пильне вивчення праць Кравчука під мовно-термінологічним кутом зору і сьогодні може стати у пригоді такій актуальній справі, як подальша розробка та удосконалення української математичної термінології. Неймовірна широта наукового світогляду, велика ерудиція, здібність аналізувати складні питання філософії, природознавства, історії та методики викладання математики творили глибокі наукові роботи та й твори талановитого популяризатора.

16. У нашу добу, коли бурхливо розвиваються нові відгалуження математики, зокрема – комп'ютери, інформаційні технології, кібернетика, різні ЕОМ, наближені обчислення не лише не втратили свого значення, навпаки – їхня роль зростає. Можна тільки дивуватися, яким далекоглядним був математик Михайло Кравчук, заявляючи, що саме наближені обчислення торують шлях до засвоєння найглибших математичних ідей, до розв'язання нових складних математичних завдань. Неабияку роль у підвищенні науково-методичного рівня викладання математики в навчальних закладах різного ступеню відіграє М. Кравчук не тільки своїми друкованими

працями, а й безпосередньою викладацькою роботою. 1936 р. він співпрацює з українським науково-дослідним інститутом педагогіки, часто виступає з лекціями перед учнями та вчителями, студентами, друкується в газетах.

17. Любов до України, самовіддану працю науковця в ім'я розбудови української науки, його непересічний педагогічний хист і авторитет серед студентської та наукової молоді не могли не помітити. 1937 року з'являються погромні статті проти М. Кравчука у пресі, йому влаштовують ганебні псевдосудилища у стінах інституту математики, Київського університету, політехнічного інституту, де один перед одним рвуться до трибун з "гнівним осудом" його вчорашні співпрацівники, учні й аспіранти. Однак серед них знайшлися по-справжньому мужні люди, що осмілилися відкрито стати в обороні свого вчителя. Це О. Смогоржевський, П. Бондаренко, Ю. Соколов, Й. Погребинський та ін. Але ці виступи не могли переважити панівної репресивної машини. "Це був час страшного розгрому ... всього українського, якого б напрямку чи наукової висоти воно не додержувалося, погрому всього інтелектуального. "Не треба розшукувати українських націоналістів", – говорив один із моїх слідчих, – досить взяти передплатників журналів "Україна", "Життя і революція", "Пролітфронт" чи "Літературний ярмарок", і я без вагання заарештую їх, бо всі вони – українські буржуазні націоналісти", – так писав один із соловецьких політ'язнів тих років – історик Семен Підгайний.

Але, на жаль, наступають трагічні для української культури й науки роки. Ці міжнародні зв'язки, ці успіхи Кравчука, його знання чужих мов і листування з математиками всього світу були пізніше інкриміновані йому як звинувачення у шпигунстві, у зраді інтересів держави, як не дивно. Адже 1929 року почалися перші арешти, а наступного 1930 року відбулися гучні відкриті судові процеси над учасниками т. зв. «Спілки визволення України» – «міфічної контрреволюційної української буржуазно-націоналістичної підпільної організації», як це подається в тій же Українській Радянській Енциклопедії, т. 10, за 1983 рік.

Звичайно, культурно-громадська активна діяльність Михайла Кравчука робила його стовідсотковим кандидатом на причетність до цієї міфічної спілки, керівництво якою приписували **віце-президенту ВУАН Сергію Єфремову**. Отож, на цьому процесі Михайлові Кравчуку, новообраному академіку, запропоновано було виступити «громадським обвинувачем» **Сергія Єфремова** та інших вчених. **Він категорично відмовився і став на їх захист.**

А що значила на той час така відмова? Це був вирок самому собі, бо у тоталітарній комуністичній системі по-іншому і не могло бути.



Михайло Кравчук через півтора року після арешту (фото з особової справи НКВД)

Серед арештованих цього часу було багато знайомих Михайла Кравчука, тих людей, з якими він мав наукові товариські зв'язки. Це математик **Холодний** – науковий співробітник Інституту наукової мови, **Іваниця** – з яким вони разом входили до редколегії журналу «Записки Кіно», **Гермайзе** – товариш зі студентських років, вчений секретар історичної секції ВУАН, секретар словника живої мови, **Дурдуківський** – директор школи імені Тараса Шевченка, в якій певний час викладав і Михайло Кравчук та ін.

Вже в 1937 році Михайла Кравчука звинувачують в українському буржуазному націоналізмі, шпигунстві на користь багатьох капіталістичних держав, у тому, що він начебто листується з польськими запродавцями – українськими математиками зі Львова, що він є членом Наукового товариства імені Шевченка (НТШ) у Львові, та й взагалі, – знає багато мов, а це дуже небезпечно для ВКП(б) і совітської держави, що він теоретик кібернетики, підтримує вчених-генетиків тощо.

18. 21 лютого 1938 р. М. Кравчука заарештували. Йому інкримінували звичний тоді набір контрреволюційних стереотипів: націоналіст, шпигун і т. ін. – як же, з 1925 р. він – член Наукового товариства ім. Шевченка у Львові, себто в “панській Польщі”, листується з “Польськими запродавцями” (тобто з українськими математиками Галичини) М. Зарицьким та М. Чайковським, першого з них намагався “протягти” в дійсні члени ВУАН, а другого переманив у Радянську Україну, та ще й улаштував працювати в Одеському університеті, і взагалі знає багато мов, з закордонними “буржуазними” науковцями підтримує зв'язки...

Як міг сприйняти вчений цей жорстокий і несправедливий поворот власної долі? У статті Галини Ситої «Слідча справа Михайла Кравчука» (щорічник «Наука і культура», випуск 28 за 1994 рік) відзначено, що при арешті у нього

вилучили папку з особистим листуванням, друкарську машинку, облігації і навіть його золоту обручку, а також золоту брошку і шість срібних чарочок... Це була наруга над вченим, уже не кажучи про те, як відбувалося слідство.

Він таки поставив свій підпис під явно фальшивими свідченнями та обвинуваченнями на свою адресу. Ось як він пояснював це сам: “Я був приголомшений цими дикими обвинуваченнями, розбитий фізично нічними допитами, зокрема повним позбавленням сну протягом 11 діб, загостренням хвороби серця, заходами прямої фізичної дії, морально на мене впливали криками, стогонами катованих у сусідніх кімнатах людей. Зламали мене остаточно погрози – у випадку заперечення та відмови взяти на себе нездійснені злочини – заарештувати та знищити мою сім'ю. Заради порятунку сім'ї я й вирішив обмовити себе, – тим більше, як було цілком ясно, мої обвинувачі, самі не вірячи своїм звинуваченням, мали абсолютно визначену мету, – зробити з мене злочинця” (Слідча справа № 817 з обвинувачення Кравчука М.П., т. 2, ар. 175).

19. 23 вересня 1938 р. М. Кравчука засуджено на 20 років тюремного ув'язнення та з поразкою в політичних правах на 5 років. Судове засідання тривало півгодини (!). В останньому слові вчений просив дати йому можливість закінчити розпочату працю з математики. З Лук'янівської в'язниці його відправляють етапом до Владивостока і далі у трюмі суховантажного судна “Джурма” морем – на Колиму, у ті лиховісні колимські золоті копальні, зокрема і в Мальдяк, де норми були утридцятіро більшими, ніж у каторжан за царя...

Неможливо без болю читати ні ці розповіді, ні нариси, ні документи, які зараз відкрилися. Ось в одному з чисел газети «Урядовий кур'єр» вміщено найсвіжіші документи зі слідчої справи академіка Кравчука (автор Микола Сорока). Стаття називається «Як загинув академік Михайло Кравчук».

Читаєш і думаєш, яка ж то була страшна злочинна, диявольська сталінська машина. Михайло Кравчук не міг собі усвідомити, як його можна звинуватити у шпигунстві: «Признаков шпіонажа, вольного или невольного, не могу найти в своей работе. Готов давать ответы следствию на улики и на разные вопросы по этому поводу. Признав себя украинским националистом, я не могу отказать себе в праве любить свою родину и не наносит ей ущерба таким гнусным способом, как шпионаж».

Це рядки з його болісного зізнання, пояснювальних записок, тих численних прохань, які він надсилав до прокуратури ССРСР, до Верховного Суду. Але Москва не чула голосу і прохань великого вченого: на жоден лист, на жодне звернення відповіді не було. Москва будувала комунізм з «человеческой мордой лица»!

Цікаво, що отими «польськими запроданцями», з якими листувався Кравчук, були Мирон Зарицький – один з фундаторів української математичної культури на західно-українських землях та Микола Чайківський, якому Кравчук допоміг перебратися через кордон з української приватної гімназії в Рогатині на Радянську Україну та ще й улаштував заступником директора Інституту математики. У справі Кравчука останнього було визнано одним із керівників одеської контрреволюційної групи.

У таборі математик М. Кравчук перебував разом з майбутнім конструктором космічних кораблів, але вже інженером-ракетобудівельником Сергієм Корольовим, який із-за виснаження був у тяжкому стані, тому М. Кравчук віддавав йому свою останню пайку, щоб той вижив: «Сергій, ти потрібний майбутній Україні!» – говорив Корольову Кравчук, як ЗЕК ЗЕКУ.

Остання адреса М. Кравчука: Магадан, Хабаровський край, 72-й кілометр, Інвалідне містечко. Три роки каторжної праці та тортур з боку наглядачів остаточно виснажили Михайла Кравчука. **9 березня 1942 року М. Кравчука не стало...** («вже мертвого Кравчука вранці тричі бив наглядач металевою палицею, щоб той ставав до роботи», – свідчив сусід по нарах М. Попов).

Засвідчено в документі «компетентних» органів: «Зек Кравчук М.Ф., личное дело № 238943, зарыт на глубине 1,5 метра головой на запад от командировки 1250 метров на север» (з акта про поховання, який добув письменник Микола Сорока).

20. Залишився Михайло Кравчук у колимській мерзлоті поряд із поетом-неокласиком Михайлом Драй-Хмарою, що за кілька літ до нього спочив у тій далекій землі, поряд із тисячами інших закатованих і забитих, знаних і незнаних українців у совітських концтаборах.

Уже кілька років Н. Вірченко листується з магаданськими друзями (допоміг встановити зв'язок відомий кінорежисер О.М. Рябокрис); вони шукають у кадебістських архівах папірці з

математичними формулами М. Кравчука, які він здавав табірному начальству, зокрема ті, на яких він «розв'язав задачу, над якою так довго бився... Я здійснив велике математичне відкриття, над яким працював 20 років» – писав він своїй дружині (Слідча справа № 817 з обвинувачення Кравчука М.П., т. 2, конверт).

Ці важливі папери поки що не знайдено, або Москва не бажає їх повернути Україні, а ось місце поховання М. Кравчука майже встановлено. 4 січня 2012 отримано листа від Богдана Пирога (із м. Магадан) такого змісту: «Завершую роботу із розшуку могили великого Кравчука. Він похований на цвинтарі недалеко від лікарні на “23” кілометрі. Це в стороні від основної колимської траси. Нині ця лікарня пристосована для душевнохворих. Зараз замело все снігом, не пробитися, весною роботу продовжу. Вирішуємо питання, де поставити пам'ятник. У глуші?! Ніхто туди не заїде, чи в самому Магадані. Внесіть свої пропозиції щодо вигляду пам'ятника. У Магадані є скульптори, які цю роботу виконають». Останки великих українців треба повертати на рідну землю – до Києва – так вони заповідали.

21. За низкою раніше безуспішних клопотань дружини М. Кравчука – Єсфіри Йосипівни (1894-1957), нарешті, 1956 року було здійснено перегляд судової справи М. Кравчука. І тільки 28 травня 1956 року Єсфіра Йосипівна Кравчук, дружина Михайла Кравчука, одержала довідку про реабілітацію чоловіка, в якій йшлося: «Приговор Военной коллегии Верховного Суда СССР от 23 сентября 1938 года по делу Кравчука Михаила Филипповича отменить, а дело о нем прекратить за отсутствием состава преступления» (Слідча справа № 817 з обвинувачення Кравчука М.П., т.1, арк. 186-187). **Ось і все**, і жодного слова жалю, ані тіні печалі, каяття, ані натяку, що хтось шукатиме винних за загублене велике життя.

Така сувора правда. І сьогодні необхідно було б видати праці Михайла Кравчука, ввести йому премію в Національній Академії наук, йому студентську та учнівську стипендію тощо – адже це ім'я з повним правом стоїть у когорті найвидатніших математиків Світу ХХ-го століття та й сьогодні.

І лише 20 березня 1992 року Загальними зборами АН України Михайло Кравчук поновлений у складі дійсних членів Академії наук України.

22. Пам'яти вченого:

Формально реабілітоване 1956 року ім'я М. Кравчука і далі замовчувалося довгі роки. Лише перед 75-річчям від дня народження вченого 1967 року почали з'являтися про нього публікації (перша книжка М. Сороки «Поет німого числа», нариси М. Чайковського, Б. Білого, Н. Вірченко, В. Добровольського та ін.), а пізніше – повісті М. Сороки «Михайло Кравчук» (1985), «Колимська теорема Кравчука» (1991) та ін.

Після відновлення незалежності України у 1991 році, відзначалося 100-річчя від дня народження М. Кравчука (1992). Його ім'я було занесене ЮНЕСКО в Міжнародний календар визначних наукових діячів світу. Того ж року відбулися і перші Міжнародні наукові конференції, присвячені пам'яті академіка М. Кравчука, – у Національному технічному університеті України “Київський Політехнічний Інститут”, в Інституті математики АН України, завершилися ці наукові форуми в Луцькому педагогічному інституті та в селі Човниці.

Щоб увіковічити ім'я М. Кравчука, у Луцьку, Ківерцях, Києві вже названо його ім'ям вулиці та гімназії. У Києві відкрито меморіальну дошку (скульптор – Наталія Деревус) на будинку, в якому він жив у 30-ті роки і звідки його заарештували холодної люотної ночі 1938 р., а 10.10.2011 р. відкрито меморіальну дошку на будинку НАН України.

20 травня 2003 року відбулося відкриття пам'ятника видатному вченому-математику на території НТУУ “КПІ” (м. Київ). “Моя любов – Україна і математика” – викарбувано на постаменті пам'ятника.

Видано три об'ємні книги М. Кравчука “Науково-популярні праці” (2003), “Вибрані математичні праці” (800 стор., 2002), “Розвиток математичних ідей Михайла Кравчука” (“Development of the mathematical ideas of Mykhailo Kravchuk” (Krawtchouk) (850 стор., 2004).

М. Кравчук не лише порушує і розв'язує ті чи інші проблеми, а й вказує на великі перспективні проблеми для майбутніх дослідників.

23. Насамкінець кілька відгуків про М. Кравчука його сучасників і представників уже наступного покоління.

Один із учнів М. Кравчука професор О. Смогоржевський писав у своїх споминах “Камінці з мозаїки мого життя” (1968): “Та багато сумніша доля Михайла Пилиповича, якому я так багато зобов'язаний. Гіркота цієї втрати досі пече моє серце вогнем, і час не може загасити його. Адже цю, виключно обдаровану, надзвичайно чесну людину, що була у розквіті творчих сил, зацькували, облили брудом, примусили до каторжних робіт, піддали тортурам і вбили. Не можна цього забути. Ганьба ворогам Михайла Пилиповича, що бачили в його особі небезпечного конкурента і всіма правдами і неправдами прагнули усунути його. Ганьба й тим, хто потурав їм, вигадуючи у випадку якоїсь божевільної вакханалії нові й нові наклепи на нього. Мир його світлій пам'яті!

...Багато разів мені снилося, ніби я зустрічаю Михайла Пилиповича, коли він прибуває із Сибіру до Києва, – то веселий, то сумний, то бадьорий, то пригнічений. Минув час, і він справді був виправданий, але реабілітація надто запізнилася: її випредила смерть Михайла Пилиповича”.

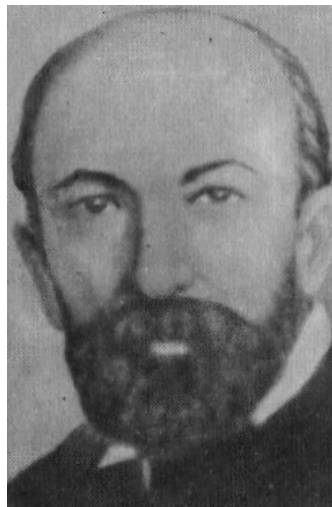
Письменник Євген Сверстюк, виступаючи на відкритті I-ої Міжнародної наукової конференції, присвяченої пам'яті Кравчука, 23 вересня 1992 р., зазначив, що «академік Михайло Кравчук для нас не лише велике ім'я у Світі математики. Для багатьох поколінь він залишиться образом українського інтелігента, який витримав протистояння страшній системі комуністичного насильства, олжі і зневаження особи. Він заплатив життям за збереження національної гідності, за збереження лиця».

Математик Жак Адамар: «Дорогий друже, – писав французький вчений. – Нарешті одержав обіцяні Вами ваші ж наукові праці. Як одна, так і друга приємно вразили мене своєю новизною. Такі складні проблеми і такі прості розв'язання! Тільки генію таке під силу!

Не відаю, як довго судилося Вам жити, але що б із Вами не сталося – Ваше ім'я уже навечно записане на скрижалях математичної науки.

Рукописи я передав у «Доповіді Паризької Академії наук». Десь через два-три місяці Вам надішлють верстки.

Ще маю сказати: збираюся до Києва. Так мені хочеться потиснути Вашу руку, особливо за останні праці. Ваш Жак Адамар».



Математик Жак Адамар

Математик Микола Боголюбов: “Михайло Кравчук – найталановитіший алгебраїст нашого століття”.

Математик Євген Сенета, професор з Австралії: “Михайло Кравчук – математик широкого масштабу. Його ім'я добре відоме у світовій математичній науці. Світ не знав лише, що він – українець”.

Математики Ю. Рудавський, А. Прикарпатський: “Його ім'я історія поставила поруч із такими класиками науки, як Архімед, Ньютон, Фарадей, Гільберт, Пуанкаре та інші. У всьому світі знають ім'я українського математика Михайла Кравчука, що увійшов у скарбницю математичних понять такими термінами, як

“Kravchuk polynomials”, “Kravchuk transformation”, “Kravchuk representation” та іншими. Не знали досі про нього лише у нас, на його Батьківщині.

Він був і залишається тією особою, що пробуджує всезагальний інтерес до пізнання глибин людської сутності. Так сталося, що високий рівень математичної творчості Михайла Кравчука став моральною висотою для багатьох учених.

...І хто знає, чи зумів би стати Корольов першим Конструктором космічних кораблів, якби не участь і наукова школа академіка Михайла Кравчука!”.

В. Дзидик: “Голгофа М. Кравчука: геній і жертвність не можуть зникнути безслідно, вони засвідчують своїм духовним світлом і своє безсмертя, і безсмертя свого народу”.

Математик Ніна Вірченко: “М. Кравчук пережив свою дочасну смерть – життя його триває і далі: у формулах і теоремах, у суцвітті

математичних символів і чисел. На світовому небосхилі математичної науки ім'я Михайла Кравчука завжди сіятиме яскравою блискучою зорею”.

Письменник Борис Харчук: “Уже самою зовнішністю він нагадує людей цільних, як злиток сталі, дерзновенних, як весняний грім, відданих справі, як Сонце Землі і людям”.

З характеристики на звання академіка: “Жодне явище у створенні математичної науки в Україні не сталося без його участі: перші українські школи, перші курси, перші університети, українська математична термінологія та наукова мова – все це творилося за активної участі Михайла Кравчука”.

Слава, визнання – і забуття. Світова велич – і сатанинські жорна сталінських репресій. Світла мрія – і жорстока відплата. Система не любила талантів. Система нищила найкращих. Система нищила інтелект нації. І в першу чергу українців.

24. Велетень математичної науки Михайло Кравчук розділив свою долю з трагічною долею українського народу.

Болять українцям рани, що не загоються – місця катувань, розстрілів, поховань українців обласних міст (в основному обласних центрів України) (станом на 2010 рік за даними СБУ):

Бердичев – у районі Єврейського цвинтаря;

Вінниця – парк культури та відпочинку; колишній міський цвинтар; сад по вулиці Підлісній;

Дніпропетровськ – 9-ий кілометр по запорозькому шосе;

Донецьк – Рутченково; **район шахти № 11** Кіровського району; **Ясиноватський ліс**;

Запоріжжя – двір міського відділу НКВД (біля заводу «Комунар»);

Івано-Франківськ – урочище «Дем'янів лаз»; міське меморіальне кладовище; підвали школи № 5 (та сучасне відкриття – поблизу села Пшеничники);

Кам'янець-Подільський – російсько-фільварочний цвинтар; поблизу села Кам'янка;

Київ – Биківня; Жовтневий палац; Бабин Яр; Лук'янівське кладовище;

Луганськ – окраїна міста – урочище «Суча балка»;

Львів – тюрма на Лонського; соляні шахти Саліни (Львівська обл.);

Одеса – другий християнський цвинтар;

Полтава – в районі піщаного кар'єру лісного масиву (8 км від Полтави); поблизу (3 км) села Макухівка; урочище «Триби»;

Суми – центральне міське кладовище;

Умань – братська могила;

Харків – лісопаркова зона біля шосе Харків-Білгород; «Холодна гора»;

Хмельницький – підвали, офіс та стрільбище НКВД, КГБ, де наприкінці 1960-х років було побудовано Центральний універмаг;

Черкаси – старий єврейський цвинтар по вулиці Т. Шевченка;

Чернігів – лісовий масив поблизу села Халявин...

Таких місць безліч на українській землі. Таке чуття, що й жирний, товстого шару чорнозем такий від нашої української крові, пролитої за любов до України.

Інші місця масових розстрілів українців в інших регіонах ССРСР:

Росія – Соловки; Магадан; Воркута; Сандормох...;

Білорусь – Куропати;

Казахстан – Кінгірі...

.....

.....

.....

* * *

Гранітні обеліски, як медузи,
Повзли, повзли і вибилися з сил –
На цвинтарі розстріляних ілюзій
Уже немає місця для могил.

Мільярди вір зариті у чорнозем,
Мільярди щастя розвіяні у прах.
Душа горить. Палає лютий розум.
І ненависть регоче на вітрах.

Коли б усі одурені прозріли,
Коли б усі убиті ожили,
То небо, від прокльонів посіріле,
Напевне б, репнуло від сорому й хули.

Тремтіть, убивці! Думайте, лакузи!
Життя не наліза на ваш копил.
Ви чуєте? На цвинтарі ілюзій
Уже немає місця для могил!

Уже народ – одна суцільна рана,
Уже від крові хижіє земля,
І кожного катюгу і тирана
Уже чекає зсукана петля.

Розтерзані, зацьковані, убиті
Підводяться і йдуть чинити суд,
І їх прокльони, злі й несамовиті,
Впадуть на душі плісняві і ситі,
І загойдають дерева на вітті
Апостолів злочинства і облуд!

23.12.1962, Биківня

Василь Симоненко

* * *

Де зараз ви, кати мого народу?
Де велич ваша, сила ваша де?
На ясні зорі і на тихі води
Вже чорна ваша злоба не впаде.

Народ росте, і множитья, і діє
Без ваших нагаїв і палаша.
Під сонцем вічності древніє й молодіє
Його жорстока й лагідна душа.

Народ мій є! Народ мій завжди буде!
Ніхто не перекреслить мій народ!
Поцезнуть всі перевертні й прибуду
І орди завойовників-заброд!

Ви, байстрюки катів осатанілих,
Не забувайте, виродки, ніде:
Народ мій є! В його волячих жилах
Козацька кров клекоче і гуде!

24.12.1962

Василь Симоненко

Під час розвідки та укладання використані такі джерела інформації:

1. **Вірченко Ніна.** Математик від Бога, педагог – від Серця // Слово Просвіти. – № 16 (653), 19 – 25 квітня 2012 року. – С. 6-10.
2. **Букет Євген.** Свято математики // Слово Просвіти. – № 17 (654), 26 квітня – 2 травня 2012 року. – С. 15.
3. **Шендеровський Василь.** Нарівні зі славетними математиками // Нехай не гасне світ науки. – Київ: Рада, 2003. – С. 148-154. – ISBN 966-70-87-51-4.
4. **Михайло Пилипович Кравчук** / Укладачі: Н.О. Вірченко, Г.М. Сита. – Київ: Наукова думка. – 1992. – 40 с.
5. **Сита Г.** Слідча справа Михайла Кравчука // Наука і культура. – Київ. – 1994. – № 28. – С. 116-127.
6. **Вірченко Н.О.** Корифей української математики // Аксіоми для нащадків / Упор. О. Романчук. – Львів: Меморіал. – 1992. – 544 с.
7. **Мушинка М.** Пошуки істини // Вечірній Київ. – 2000. – 11 травня.
8. **Никанорова О.** Крізь «вікна» слідчих справ // Урядовий кур'єр. – 2001. – 24 березня.
9. **Сорока М.О.** Михайло Кравчук. – Київ: Молодь. – 1985. – 192 с.
10. **Унгуриян О.** В лагере на Колыме Михаил Кравчук сделал важнейшее математическое открытие, запись о котором... бесследно исчезла // Факты. – 2002. – 19 марта.
11. **Круцик Роман.** Дем'янів Лаз: Геноцид Галичини. – Київ: Вид. дім «Простір», 2009. – 352 с. – ISBN 978-966-20-68-15-3.
12. **Лисенко Микола.** Биківня: злочин без каяття. – Бровари: Криниця, 1996. – 136 с. – ISBN 5-308-01652-6.
13. **Воротиленко Микола.** Заповіт Петра І. – Київ: Новий друк, 2007. – 272 с. – Бібліогр.: с. 143-147 (62 назви). – ISBN 978-966-8527-35-7.

14. **Вінниця:** злочин без кари (Документи, свідчення, матеріали про більшовицькі розстріли у Вінниці в 1937-1938-х роках / Упор. Є. Свєрстюк, О. Скоп. – Київ: Воскресіння, 1994. – 333 с.: іл. – Бібліогр.: с. 320-326 (120 назв). – Імен. покажчик: с. 327-331. – ISBN 5-7101-0285-7.
15. **Білас Іван.** Репресивно-каральна система в Україні 1917-1953 роки: ВЧК, ОГПУ, НКВД, НКГБ, МГБ, КГБ (Суспільно-політичний та історико-правовий аналіз). – У 2-х кн. – Київ: Либідь – Військо України, 1994. – Кн. 1. – 432 с. – Бібліогр.: с. 393-425 (822 назви). – ISBN 5-325-00-598-7 (Кн. 1); Кн. 2. – 688 с. – ISBN 5-325-00599-5 (Кн. 2). – ISBN 5-325-00577-4.

Укладачі:

Сіренко Геннадій Олександрович – академік АТН України, доктор технічних наук, професор, завідувач катедри неорганічної та фізичної хемії Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника, журналіст.

Солтис Любов Михайлівна – провідний інженер катедри неорганічної та фізичної хемії Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника.

За публікаціями:

Ніни Вірченко – доктора фізико-математичних наук, професора, академіка Академії наук Вищої школи України; **Василя Шендеровського** – доктора фізико-математичних наук, професора, письменника; **Євгена Букета** – журналіста; **Миколи Сороки** – письменника; **Романа Круцика** – голови Київського товариства «Меморіал» та ін.

Мозес Гомберг – видатний хемік, родом з Центральної України



Народився Мозес (Мойсей) Гомберг 27 січня 1866 року за старим стилем в Україні, в єврейській родині. Батьками його були: син місцевого купця Гершко (Герш, Георгій) Гомберг і Марьям-Етель (Марія) Резнікова. Жили вони в 2-ій частині Єлісаветграда, тепер (з 1924 року) Кіровоград, в будинку Телегіна. Крім Мойсея у них були ще сини: Ель (30.10.1863), Мошко (17.02.1865), Ісосхер (05.10.1867) – всі померли в дитинстві – і донька – Соня (20.11.1870).

Яку освіту отримав М. Гомберг в ранньому віці – точно невідомо. Але, очевидно, достатню, щоби у 12 років вступити до першої класи чоловічої класичної (міністерської) гімназії – найпрестижнішого навчального закладу міста Єлісаветграду. Для цього потрібно було мати неабиякі знання, адже політика Російської імперії щодо євреїв була расистською, шовіністичною, тому прийом юдеїв у гімназії тоді був дуже обмежений.

Здібностями природа наділила Гомберга сповна – з першого по третій клас він неодноразово заохочувався і нагороджувався як кращий учень. Про це свідчать записи в протоколах засідань педагогічної ради гімназії 1879-1881 роках. Ось одна з них (звіт класного наставника Дубнякова щодо учнів 2-гої класи, 20 грудня 1879 р.): «... З числа учнів 1 розряду заслуговує бути вписаним на класну червону дошку Гомберг Мозес».

Чорна хвиля єврейських погромів 1881 року одним з перших міст Російської імперії накрила Єлісаветград. 15 квітня 1881 року вона торкнулася й родини Гомбергів. Збіднілий до того часу Герш

опинився на межі розорення через те, що під час погромів постраждало його майно. Як відомо, дітей бідних батьків, які показали хороші успіхи в навчанні, в той час звільняли від плати за нього. Чому у відношенні М. Гомберга не було прийнято таке рішення, зараз судити важко: вплинули на це політичні події чи інші чинники?

Відома лише реакція на це самого М. Гомберга: «Голова ради запропонував обговорити вчинки учня 4-го класу Гомберга Мойсея, який помічений був кілька разів у нахабній зухвалости, а останнім часом зробив спочатку зухвалу витівку при оголошенні списку учнів, звільнених від плати за моралізаторство, а потім у творі, представленому викладачеві російської мови М.К. Крижановському, вжив зухвалих виразів, що мають на меті гудити встановлені порядки гімназії».

Рада визначила: «За зазначені вчинки зробити учневі 4-го класу Гомбергові Мойсеєві догану від Педагогічної Ради і в поведінці поставити відмітку три (3)». Але, незважаючи на все, цей навчальний рік Мойсей закінчив з «четвіркою» з поведінки.

Інші відомості про подальше навчання Гомберга в гімназії поки-що не знайдені. Відомо лише те, що його гімназійна освіта закінчилася у 1884 році, коли його батько був звинувачений у підпільній антицарській, антиросійській діяльності і, щоб уникнути арешту і в'язниці, змушений був залишити Російську імперію і виїхати з України. Яку спрямованість носила його підпільна діяльність, до якого руху мали приналежність обидва Гомберга (Мойсей теж був під підозрою), невідомо. Не виключено, що вони входили в Духовно-Біблійне братство, засноване у 1880 році в Єлісаветграді Яковом Гордіним. Братство сповідувало духовне відродження та перевиховання євреїв на основі толстовства, штунди і народницьких (початкових соціалістичних) ідей.

Немає відомостей і про те, яким чином вони уникли переслідувань, як перетнули кордон і опинилися у США. Швидше за все, це було зроблено таємно, при допомозі і підтримці друзів з братства або родичів.

Тільки з американських джерел можливо дізнатися, що у 1885 році родина Гомбергів оселилася в Чикаго, де спочатку (через незнання мови) бідувала. Молодому М. Гомбергу довелося навіть деякий час працювати на бойні, де праця була вельми неприємною та важкою, як для такої чуйної натури. Роки опісля, коли Ентон Сінклер видав книгу «Джунглі» (амер. – «Притон»), де описувалися неймовірно важкі умови, що існували тоді на бойнях, професор Гомберг говорив одному зі своїх друзів, що ручається власним досвідом, що опис не перебільшено.

Чи відвідував він вищу школу в Чикаго, чи займався самоосвітою – невідомо, але у 1886 році 20-літній Гомберг вже мав такий рівень знань, який дав йому можливість вступити до університету Мічигану. Причому перевагу над університетом «рідного» штату Іллінойс він віддав саме йому, тому що студенти, що працюють прибиральниками, в Мічиганському університеті оплачувалися краще.

Захистивши у 1890 році ступінь бакалавра наук і продовжуючи працювати асистентом на кафедрі хемії, Гомберг отримав можливість продовжити наукову роботу з обраної теми. Через 2 роки він отримує диплом магістра, а ще через 2 роки під керівництвом професора Прескотта захищає докторську дисертацію на тему «Реакції кофеїну».

Всі ці роки Гомбергу доводилося щоденно піклуватися про додатковий заробіток, щоб підтримати батька; він проводив хемічні аналізи харчових продуктів, мінералів, патентованих ліків і навіть наркотиків для приватних осіб. У 1896-1897 роках Мозес одержав наукове відрядження до Німеччини, де два семестри працював у Мюнхенському університеті в лабораторії Адольфа Байєра [Baeyer (1835-1917)] під керівництвом його найближчого співробітника Фрідріха Карла Йоганнеса Тіле [Thiele (1863-1918)].

У Мюнхені Гомберг познайомився й на довгі роки подружився з В. Іпатієвим, що приїхав з Російської імперії також для вдосконалення своїх навиків роботи в лабораторії Байєра. Працюючи в Мюнхені, Гомберг виконав оригінальну роботу із синтезу й дослідження нітроаміно- і нітрозомасляної кислот. Третій семестр відрядження Гомберг провів у лабораторії професора Майєра в Гайдельберзькому університеті, де вирішив зайнятися синтезом тетрафенілметану. Ця робота здавалася настільки клопіткою і складною, що Майєр не раз пропонував її замінити іншою, але Гомберг терпляче перебирав синтез за синтезом і, нарешті, у 1897 році досяг успіху.

Синтез тетрафенілметану поклав початок циклу досліджень поліарилалканів, які, зрештою, привели до видатного відкриття вільних роднів. Мозес Гомберг поставив мету – синтезувати повністю фенільовані найпростіші насичені вуглеводні. Він обрав шлях взаємодії металів із трифенілхлорметаном, вдалий спосіб одержання якого він розробив незадовго до цього. Звичайний шлях – із трифенілхлорметану й натрію – не дав бажаного ефекту, але заміна натрію порошком срібла привела до надійних результатів. Під час спроби синтезувати фенільований вуглеводень – гексафе-

нілтан – зненацька він виявив реакційно здатну сполуку, що має інтенсивне забарвлення в розчині; при цьому виявилось, що отримана сполука – трифенілметил являє собою лише «половину» молекули. Це був перший із отриманих у вільному стані роднів. Подія ця відбулася у 1900 році і зробила Гомберга знаменитим. Він одержав звання професора у Мічиганському університеті (у 1904 р.), де був у штаті університету до 1936 року, а потім – почесним професором.

Після відкриття Гомбергом першого достовірного вільного родня, основним напрямком його наукових досліджень протягом подальшої майже піввікової діяльності залишалися поліарильовані алкіли, тобто сполуки типу трифенілметилу, а також роботи в теорії кольоровості. Він одним з перших застосував рідкий двоокис сірки для йонізації галохромних карбонієвих солей триарилметанового ряду, що дозволило йому встановити можливість обміну галогену метанового вуглецю на галоген у пара-положенні бензольного ядра. Це спостереження дозволило одержати експериментальне обґрунтування уявлень про розподіл вільної валентності в роднях. У роки Першої світової війни Гомберг працював у Військово-хемічній службі США, де на чолі групи вчених займався дослідженням бойових отруйних речовин.

Після перших газових атак німецьких військових у 1915 р. запропонував свій спосіб промислового синтезу етиленхлоргідрину – проміжного продукту у виробництві отруйного газу иприту. Пізніше (з 1919 року) він став головним хеміком і радником артилерійського відомства США з виробництва пороху і вибухових речовин, очоливши у 1927 році хемічне відомство США. Заслугою Гомберга є також створення першого вдалого антифризу для авто. Крім того, він вивчав металорганічні сполуки. Останнє найбільш відоме відкриття він зробив у 1924 році спільно зі своїм учнем В. Бахманом (Bachmann).

Ними був запропонований спосіб конденсації двох арильних роднів з утворенням похідних дифенілу (реакція Гомберга). Слід зазначити, що вчений був за натурою винятково скромною й делікатною людиною, що уникала почестей і не прагнула до просування по службовій драбині. Все своє життя він присвятив науці, прожив один, так і не створивши сім'ї. Його наукові заслуги були визнані в усьому світі. Ще у 1914 році він був обраний членом Національної Академії Наук США, у 1931 році – президентом Американського хемічного товариства. Він також був членом багатьох закордонних наукових товариств, академій та установ.

Конуп В'ячеслав Олегович – магістрант кафедри неорганічної та фізичної хемії.

Луцишин Віктор Михайлович – аспірант кафедри неорганічної та фізичної хемії.

Лучкевич Євген Романович – кандидат хімічних наук, доцент кафедри неорганічної та фізичної хемії.

Рецензент

Сіренко Г.О. – доктор технічних наук, професор, завідувач кафедри неорганічної та фізичної хемії Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника.

ПРАВИЛА ДЛЯ АВТОРІВ

1. ЗАГАЛЬНІ ПОЛОЖЕННЯ

- 1.1. Засновник Вісника Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника. Серія Хімія (далі Вісник) – Державний вищий навчальний заклад «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника».
- 1.2. Вісник зареєстрований Міністерством юстиції України: Свідоцтво про державну реєстрацію друкованого засобу масової інформації серія КВ №13140–2024 від 25.07.2007 р.
- 1.3. Вісник є науковим збірником і приймає до розгляду наукові статті за результатами досліджень (від 3 до 16 сторінок) і наукові оглядові статті (до 20 сторінок), рецензії та матеріали на правах дискусії за такою тематичною спрямованістю:
 - неорганічна хемія;
 - органічна хемія;
 - аналітична хемія;
 - фізична і колоїдна хемія;
 - хемія високомолекулярних сполук;
 - пластичні маси;
 - радіохемія;
 - трибохемія;
 - хемія і технологія мастильних матеріалів;
 - композиційні матеріали;
 - хемічна технологія;
 - біоорганічна хемія (хемічні науки);
 - хемія твердого тіла (хемічні науки);
 - фізика твердого тіла (фізико-математичні науки);
 - фізика і хемія поверхні (хемічні науки);
 - фізика і хемія поверхні (фізико-математичні науки);
 - математичні методи в хемії та хемічній технології;
 - стандартизація та охорона праці в хемічній промисловості;
 - екологія;
 - методика викладання хемії;
 - українська хемічна термінологія та номенклатура
 - новітні навчальні програми з хемії;
 - новітні методи та методології наукових досліджень в хемії;
 - науково-методичні та навчально-методичні розробки з хемії та хемічної технології;
 - джерелознавство з хемії та хемічної технології;
 - відгуки та рецензії;
 - великі хеміки;
 - персоналії.
- 1.4. Вісник видається українською та англійською мовами і має статус вітчизняного, сфера розповсюдження – загальнодержавна. Вісник є фаховим виданням з хімічних, фізико-математичних і технічних наук.
- 1.5. Вісник адресується такій категорії читачів: викладачі, студенти, наукові співробітники вищих навчальних закладів, наукові співробітники науково-дослідних інститутів Національної Академії Наук України та Академій галузевих Міністерств України.
- 1.6. Вісник друкує переважно статті викладачів, аспірантів і студентів Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника і, в першу чергу, його базових підрозділів з хімії: кафедри теоретичної і прикладної хімії, кафедри органічної та аналітичної хімії, кафедри фізики і хімії твердого тіла, Фізико-хімічного інституту.
- 1.7. Окрім статей і оглядів Вісник публікує: повідомлення обсягом від 1 до 3 сторінок, які містять абсолютно нові результати і потребують термінового оприлюднення для захисту пріоритету; статті на замовлення (не більше 1 статті у випуск, обсягом до 10 сторінок),

які є узагальненням і узгодженням власних досліджень і публікацій і становлять загальний інтерес для широкого кола читачів, а також новітні навчальні програми або науково-методичні та навчально-методичні розробки з хімії та хімічної технології. Вісник публікує серійні (з продовженням) статті.

- 1.8. Вісник Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника, Серія Хімія, починаючи з V випуску 2008 р., є правонаступником Вісника Прикарпатського університету. Серія Хімія, випусків I (2001 р.), II (2002 р.), III (2002 р.), IV (2004 р.).
- 1.9. Стаття, яка подається для публікації, повинна містити: текст статті, рисунки, підписи до них, таблиці, реферати українською і англійською мовами, відомості про установу (установи), де виконана робота та її адресу, відомості про авторів (науковий ступінь, вчене звання, посада тощо).
- 1.10. Два примірники надрукованої статті українською або англійською мовами (допускаються статті на латині, німецькою, іспанською або польською мовами) подаються разом з комп'ютерним диском (дискетою), який містить ідентичну електронну версію статті. Текст статті повинний бути збережений у MS Word (*.rtf,*.doc) форматі; рисунки приймаються у форматах: TIFF, GIF, BMP, CDR, Mathcad, Microcal Origin (*.opj). Рисунки, що виконані пакетами математичної та статистичної обробки, повинні бути конвертовані у вищенаведені графічні формати.
- 1.11. Усі статті, повідомлення, огляди тощо, які подаються у Вісник, рецензуються в редакції членами редакційної колегії, а за рішенням редакційної колегії – зовнішніми рецензентами. Автори – члени редколегії – публікують статті виключно за зовнішньою рецензією без експертного висновку і несуть повну відповідальність за подану інформацію. Всі решта авторів подають разом із статтею до редакції експертний висновок про можливість відкритої публікації статті (для авторів з України, Грузії та країн СНД) та лист-направлення установи, у якій виконані дослідження і результати яких представлені у статті. При відсутності експертного висновку всю відповідальність за подану інформацію несуть автори.
- 1.12. Вісник як періодичне видання підписується до друку виключно за рішенням вченої ради університету, про що зазначається у вихідних даних.
- 1.13. Наклад Вісника становить 300 примірників.
- 1.14. Видавництво або університет здійснює розсилку примірників Вісника у фонди бібліотек України, перелік яких затверджено ВАК України.
- 1.15. Редакційна колегія Вісника та видавництво гарантує повне дотримання вимог редакційного оформлення Вісника згідно з чинними державними стандартами України.
- 1.16. Рукописи надсилаються за адресою: Редакція Вісника Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника, Інститут природничих наук, вул. Галицька, 201, авд. 718 (7-й поверх), Івано-Франківськ, 76000, Україна. E-mail: sirenkog@rambler.ru. Tel.: 0342.71.49.26; 0342.77.64.15; 096.813.93.53.

2. Рукопис статті повинний бути виконаний згідно наступних правил:

- 2.1. Обсяг звичайної статті не може перевищувати 16 сторінок формату А4, набраний через 1 інтервал без переносів, шрифт Times New Roman 10-12 кегль, з полями 25 мм зі всіх боків.
- 2.2. Загальна структура статті:
перша сторінка:
 - Коди УДК або PACS.
 - Назва статті (16 кегль) відзначається жирним шрифтом.
 - Ініціали та прізвище(а) автора(ів).
 - Установа, де виконана робота (назва установи, відомча приналежність, індекс і повна поштова адреса, телефони, факс, адреса електронної пошти). Якщо колектив авторів включає співробітників різних установ, то слід вказати місце роботи кожного автора.
 - Резюме українською мовою: обсягом до 200 слів. Ключові слова: до 12 слів. Допускається використання нероздільних термінів, що складаються з двох або трьох слів.

- Резюме англійською мовою: обсягом до 200 слів. Перед текстом резюме вказується ініціали, прізвища всіх авторів, назва статті, адреса організації (для кожного з авторів). Ключові слова (Key words).
- У разі представлення статті німецькою, польською, іспанською мовою або на латині додатково подається резюме на мові оригіналу.
- Під текстом резюме розміщується: стаття поступила до редакції (дата); прийнята до друку (дата). Дати визначає редакційна колегія.
- Текст: використовується шрифт Times New Roman 10-12 кегль через 1 інтервал. Заголовки розділів (14 кегль), заголовки підрозділів (11 кегль) відзначаються жирним шрифтом. Текст розміщується на аркуші А4 з полями 25 мм у одну колонку розміром 160 мм.

Текст статті повинен містити такі складові частини:

- Вступ, в якому висвітлюється історія питання, огляд останніх досліджень та їх критичний аналіз, постановка проблеми, формулювання завдання та мети досліджень.
- I. Експериментальна частина, у якій дається опис вихідних матеріалів для досліджень, їх ступінь чистоти та агрегатний і фазовий стани; технологія приготування проміжних і кінцевих продуктів; прилади, методи та методологія досліджень; математичні методи планування експерименту та статистичної обробки експериментальних даних.
- II. Результати та обговорення. Виклад основного матеріалу дослідження з повним обґрунтуванням отриманих наукових результатів.
- Висновки та рекомендації; наукова новизна та практична цінність отриманих даних.
- Список використаних джерел інформації: Посилання на літературу повинні нумеруватись послідовно у порядку їх появи в тексті статті у квадратних дужках, наприклад [5], [1-7], [1, 5, 10-15] тощо.

Бібліографічний опис літератури оформлюється згідно: ГОСТ 7.1–84. СИБИД. «Библиографическое описание документа. Общие требования и правила составления»; ДСТУ 3582–97 «Інформація та документація. Скорочення слів в українській мові в бібліографічному описі. Загальні вимоги та правила»; ГОСТ 7.12–93 «Библиографическая запись. Сокращение слов на русском языке. Общие требования и правила»; ДСТУ 3008–95 «Документація. Звіти у сфері науки і техніки. Структура і правила оформлення»; «Довідник здобувача наукового ступеня» (2000 р., с. 23–24, 28–30), «Бюлетень Вищої атестаційної комісії України. Спеціальний випуск», 2000, с. 15–16; «Бюлетень Вищої атестаційної комісії України», форма 23.–2007.–№6.–С. 23–25 та вимог до електронних версій видання, що розміщується на сайті Національної бібліотеки ім. В.І. Вернадського НАНУ України (<http://www.nbuv.ua/>), наприклад, «Вісника Донецького університету».

Приклади оформлення бібліографічного опису у списку джерел інформації, який наводять у статті:

КНИГИ, МОНОГРАФІЇ

Однотомний документ

Один автор

1. Бейли Н. Статистические методы в биологии / Норман Т. Дж. Бейли; [пер. с англ. В.П. Смильги] / Под ред. и предислов. В.В. Налимова. – М.: 1963. – 272 с. – Перевод. за вид.: STATISTICAL METHODS IN BIOLOGY by NORMAN T. J. BAILEY, M.A., D.S.C. READER in Biometry, University of Oxford (THE ENGLISH UNIVERSITIES PRESS LTD., 1959): ил., табл. – Библиогр.: с.7 (5 намен.), с. 222 (9 намен.). – Краткое руковод. по применению статист. формул: с. 223 – 259. – Приложения: с. 260 – 267 (5 табл.).
2. Губський Ю.І. Біоорганічна хімія: підруч. [для студ. вищ. медич. та фармацевт. заклад. освіти III-IV рівня акредит.] / Юрій Губський [Рек. Мін-вом охорони здоров'я України: протокол №1 від 10.02.2004 р.]. – [Вид. 2-ге, доопрац. та допов.]. – Київ-Вінниця: Нова книга, 2007. – 432 с.: іл., табл. – Библиогр.: с. 408 – 409 (програма, тематич. план лекцій,

- тематич. план лабор. І практ. занять та перелік контр. питань з біологічної хімії). – Предмет. покажчик: с. 410 – 431. – ISBN 978 – 966 – 382 – 045 – 3.
3. Посудін Ю.І. Біофізика рослин: підруч. [для студ. вищ. навч. закл.] / Юрій Посудін; [М-во освіти і науки України; гриф: лист №1 / 11-3141 від 21.07.2003 р.]. – Вінниця: Нова книга, 2004. – 256 с.: іл., табл., портр. – Додаток: с. 241 – 247 (фізичні сталі, множники і префікси для творення кратних і часткових величин, одиниці вимірювання і розмірності фізичних величин, грецький та латинський алфавіти). – Бібліогр.: с. 248 – 252 (74 назви) та в підрядк. прим. – Реклама нових книг видавництва «Нова книга»: с. 253 – 254 (13 назв). – ISBN 966 – 7890 – 98 – 8.
 4. Гродзинський Д.М. Радіобіологія: підручник [для студ. біолог. спеціальн. вищ. навч. закл.] / Дмитро Гродзинський; [М-во освіти і науки України; гриф: лист №14 / 18.2 – 964 від 26.06.2001 р.]. – [2-ге вид.]. – К.: Либідь, 2001. – 448 с.: іл., табл., портр., відомості про автора. – Імен. покажчик: с. 430 – 437. – Бібліогр. в підрядк. прим. – ISBN 966 – 06 – 0204 – 9 (в опр.).
 5. Ли Ч. Введение в популяционную генетику / Ч.Ч. Ли; [пер. с англ. Е.А. Салменковой, Е.Я. Тетушкина; под ред. Ю.П. Алтухова, Л.А. Животовского]. – М.: Мир, 1978. – 557 с.: іл., табл. – Библиогр.: с. 527 – 547 (771 наймен.). – Предмет указ.: с. 548 – 549.
 6. Ремизов А.Н. Медицинская и биологическая физика: учебник [для студ. мед. специал. высш. учеб. завед.] / А.Н. Ремизов. – [изд. 2-е, исправ.]. – М.: Высш. шк., 1996. – 270 с.: іл., табл. – Библиогр. в конце гл.

Два автори

7. Миронович Л.М. Медична хімія: Навч. посібник [для студ. мед. спеціал. вищ. навч. заклад.] / Л.М. Миронович, О.О. Мордашко; [Мін-во освіти і науки України; гриф: лист №1. 4/18-Г-960 від 19.10.2006 р.]. – К.: Каравела, 2008. – 168 с.: іл., табл. – Бібліогр.: с. 155 (6 назв). – Додатки: с. 156 – 162 (8 табл.). – ISBN 966 – 8019 – 69 – 5.

Три автори

8. Мороз А.С. Медична хімія: підручник [для студ. вищ. мед. заклад. III-IV рівнів акредит.; рекомендов. студ. біолог. та природ. спеціальн. університетів] / А.С. Мороз, Д.Д. Луцевич, Л.П. Яворська; [ЦМК Мін-ва охорони здоров'я України; гриф: протокол №1 від 11.01.2002 р.]. – Вінниця: Нова Книга, 2006. – 776 с.: іл., табл. – Предмет. покажчик: с. 762 – 775. – Контрол. Запитання: після гл. – Бібліогр.: с. 760 – 761 (31 назва). – ISBN 966 – 8609 – 53 – 0.
9. Туркевич М.М. Фармацевтична хімія (стероїдні гормони, їх синтетичні замінники і гетероциклічні сполуки як лікарські засоби): підручник [для студ. вищих фармац. закладів освіти та фармац. факульт. вищих медич. заклад. освіти III-IV рівнів акредит.] / М.М. Туркевич, О.В. Владзімірська, Р.Б. Лесик; [за ред. Б.С. Зіменковського]; [Мін-во охорони здоров'я; гриф: протокол №4 від 14.10.2003 р.]. – Вінниця: Нова Книга, 2003. – 464 с.: іл., портр. та інформац. про авторів: с. 6 – Предмет. покажчик: с. 449 – 453. – Імен. покажчик: с. 454 – 457. – Бібліогр.: с. 458 – 459 (42 назви). – ISBN 966 – 7890 – 33 – 3.

Чотири автори

10. Загальна та біоорганічна хімія: підручник [для студентів сільськогосподар. спеціал. вищих аграр. навч. заклад.] / [О.І. Карнаухов, Д.О. Мельничук, К.О. Чеботько, В.А. Копілевич]; [Мін-во аграрн. Політики України; гриф: лист № 18-2-1 / 118 від 22.06. 2001 р.]. – Вінниця: Нова Книга, 2003. – 544 с.: іл., табл. – Контрол. питання та опис лаб. робіт у кінці розд. – Додатки: с. 510 – 529 (12 табл.). – Бібліогр.: с. 530 – 531 (41 назва). – Предмет. покажчик: с. 532 – 540. – ISBN 966 – 7890 – 46 – 5.
11. Фармацевтична хімія: навчальний посібник [для студ. фармацев. вищих навчальн. закладів та факульт.] / [П.О. Безуглий, І.С. Грищенко, І.В. Українець та ін.]; [Мін-во освіти і науки України; гриф: лист № 14/18-Г-593 від 27.07.2006 р.]. – [перероб. і допов.]. –

Вінниця: Нова Книга, 2006. – 552 с.: Автори вказані на зворот. тит. арк.: табл. – Бібліогр.: с. 551 (26 назв). – 966 – 382 – 027 – 6.

12. Медицинская химии: Учебник [для студ. высш. учеб. завед. III-IV уровней акред. мед., фарм., биол. и эколог. специал.] / [В.А. Калибачук, Л.И. Грищенко, В.И. Галинская и др.]; [Мин-во здравоохран. Украины; Мин-во образ. и науки Украины]; под ред. В.А. Калибачук. – [2-е изд.]. – К.: Медицина, 2008. – 400 с. – Переклад з укр. вид.: Медична хімія / За ред. В.О. Калібачук. – К.: Інтермед, 2006. – Авт. указані на обороті тит. л.: ил., табл. – Вопросы и задания для самоконтроля в конце разд. – Пред. указат.: с. 394 – 399. – Библиогр.: с. 393 (15 назв.). – ISBN 978 – 966 – 8144 – 90 – 5.

Без автора

13. Проблеми біологічної типологічної та квантитативної лексикології = Problems of biological of Typological and Quantitative Lexicology: [зб. наук. праць / наук. ред. В.І. Калішченко та ін.]. – Чернівці: Рута, 2007. – 310 с.: іл., табл. – Текст: укр., рос., англ. – Бібліогр. в кінці ст. – ISBN 978 – 966 – 568 – 897 – 6.
14. Історія біології / [автор тексту В. Клос]. – К.: Грані-Т, 2007. – 120 с.: іл., табл., портр. – (Грані світу науки). – ISBN 978 – 966 – 2923 – 73 – 5.
15. Токсикологія: довідник / [упорядкув., ст., пер. і прим. А.В. Шейчука]. – К.: Медицина, 2007. – 542, [1] с. – Бібліогр. в прим. в кінці розд. – ISBN 978 – 966 – 349 – 045.

Багатотомний документ

1. Історія Національної академії наук України: в 2-х ч. / [упоряд. Л.М. Яременко та ін.]; НАУ України, Нац. б-ка України ім. В.І. Вернадського, Ін-т архівознав., Ін-т укр. археографії та джерелознав. ім. М.С. Грушевського. – К.: Нац. б-ка України ім. В.І. Вернадського, 2007. – (Джерела з історії науки України). – Бібліогр. в підпорядк. прим. – ISBN 978 – 966 – 02 – 4254 – 8.
Ч. 2: Додатки. – 2007. – 573, [1] с.: іл., табл. – Бібліогр.: с. 346 – 370 (2046 назв). – Імен. покажч.: с. 529 – 554. – Геогр. покажч.: с. 555 – 565. – ISBN 978 – 966 – 02 – 4256 – 5 (в опр.).
2. Кучерявенко М.П. Курс генетики: Особлива частина: в 6 т. / Микола Кучерявенко. – Харків: Фоліо, 2002. – ISBN 966 – 957 – 54 – 6 – Х.
Т.4: Молекулярна генетика. – 2007. – 534 с. – Бібліогр. в прим. в кінці розд. – ISBN 966 – 8467 – 91 – 4 (в пер.).
3. Жлуктенко В.І. Теорія ймовірностей і математична статистика: навч.-метод. посібник [для студ. вищ. навч. заклад.]: У 2-х ч. – Ч. II. Математична статистика / В.І. Жлуктенко, С.І. Наконечний, С.С. Савіна; [Мін-во освіти і науки України; гриф: лист № 14 /18.2-183 від 27.02.2001 р.]. – К.: Київ. нац. економ. ун-т, 2001. – 336 с.: іл., табл. – Теор. запит. та завдання до теми в кінці теми. – Лаб. роб. після тем 14, 15. – Додатки: с. 242 – 246, 292 – 331. – Бібліогр.: с. 246 (4 назви). – ISBN 966 – 574 – 265 – 5.

Матеріали симпозіумів, конференцій, семінарів і з'їздів

1. Економіка, менеджмент, освіта в системі реформування агропромислового комплексу: матеріали Всеукр. конф. молодих учених-аграрників ["Молодь України і аграрна реформа"], (Харків, 11-13 жовт. 2000 р.) / М-во аграр. політики, Харків. держ. аграр. ун-т ім. В. В. Докучаєва; редкол.: В. М. Нагаєв [та ін.]. – Х.: Харків. держ. аграр. ун-т ім. В. В. Докучаєва, 2000. – 167 с.: іл., табл. – Бібліогр. в кінці доп. – ISBN 966-7392-31-7.
2. Кібернетика в сучасних економічних процесах: зб. текстів виступів на республік. міжвуз. наук.-практ. конф. / Держкомстат України, Ін-т статистики, обліку та аудиту. – К.: ІСОА, 2002. – 147 с.: іл., табл. – ISBN 966-8059-08-5.
3. Оцінка й обґрунтування продовження ресурсу елементів конструкцій: праці конф., 6-9 черв. 2000 р., Київ. Т. 2 / відп. ред. В. Т. Трошенко. – К.: НАН України, Ін-т пробл. міцності, 2000. – С. 559 – 956, XIII, [2] с. — (Ресурс 2000). – Текст парал.: укр., рос., англ. – Бібліогр. в кінці доп.
4. Проблеми обчислювальної механіки і міцності конструкцій = Problems of mechanics and strength of structures: зб. наук. пр. / наук. ред. В. І. Моссаковський. – Дніпропетровськ :

Навч. кн., 1999. – 215 с.: іл., табл. – Текст: укр., рос. – Бібліогр. в кінці ст. – ISBN 966-7056-81-3.

5. Ризикологія в економіці та підприємстві : зб. наук. праць за матеріалами міжнар. наук.-практ. конф., 27-28 берез. 2001 р. / М-во освіти і науки України, Держ податк. адмін. України [та ін.]; редкол.: О. Д. Шарапов (голов. ред.) [та ін.]. – К.: КНЕУ: Акад. ДПС України, 2001. – 452 с. – Текст: укр., рос. – Бібліогр. в кінці ст. – ISBN 966-7257-60-6.

Тези доповідей

1. Литвин В.М. Втрати України в Другій світовій війні // Українська історична наука на сучасному етапі розвитку: II Міжнар. наук. конгрес укр. істориків. – Кам'янець-Подільський, 17-18 верес. 2003 р. – Кам'янець-Подільський – Київ – Нью-Йорк: Острог, 2005. – Т.1. – С. 23-26.

Препринти

1. Шиляев Б. А. Расчеты параметров радиационного повреждения материалов нейтронами источника ННЦ ХФТИ/ANL USA с подкритической сборкой, управляемой ускорителем электронов / Шиляев Б. А., Воеводин В. Н. – Х. : ННЦ ХФТИ, 2006. – 19 с.: іл., табл. – (Препринт / НАН України, Нац. науч. центр "Харьков. физ.-техн. ин-т"; ХФТИ 2006-4). – Бібліогр.: с. 18-19 (23 назв.).
2. Панасюк М. І. Про точність визначення активності твердих радіоактивних відходів гамма-методами / Панасюк М. І., Скорбун А. Д., Сплошной Б. М. – Чорнобиль : Ін-т пробл. безпеки АЕС НАН України, 2006. – 7, [1] с.: іл., табл. – (Препринт / НАН України, Ін-т пробл. безпеки АЕС; 06-1). – Бібліогр.: с. 8.

Словники та довідники

1. Географія: словник-довідник / [авт.-уклад. Ципін В. Л.]. – Х.: Халімон, 2006. – 175, [1] с.: табл. – Алф. показж. ст.: с. 166-175. – ISBN 978-966-2011-05-0.
2. Тимошенко З. І. Болонський процес в дії: слов.-довід. основ. термінів і понять з орг. навч. процесу у вищ. навч. закл. / З. І. Тимошенко, О. І. Тимошенко; Європ. ун-т. – К.: Європ. ун-т, 2007. – 57 с.: табл. – ISBN 966-301-090-8.
3. Українсько-німецький тематичний словник = Ukrainisch-deutsches thematisches Wörterbuch : [близько 15 000 термінів / уклад. Н. Яцко та ін.]. – К.: Карпенко, 2007. – 219 с. – ISBN 966-8387-23-6.
4. Європейський Союз: словник-довідник / [ред.-упоряд. М. Марченко]. – 2-ге вид. – К.: К.І.С., 2006. – 138 с.: іл., табл. – ISBN 966-8039-97-1.

Атласи

1. Україна: екол.-геогр. атлас: присвяч. всесвіт. дню науки в ім'я миру та розв. згідно з рішенням 31 сесії ген. конф. ЮНЕСКО / [наук. редкол.: С. С. Куруленко та ін.]; Рада по вивч. продукт. сил України НАН України [та ін.]. – К.: Варта, 2006. – 217, [1] с.: іл., табл., портр., карти. – ISBN 966-585-199-3 (в опр.).
2. Анатомія пам'яті: атлас схем і рисунків провід. шляхів і структур нервової системи, що беруть участь у процесах пам'яті : посіб. для студ. та лікарів / О.Л. Дроздов, Л. А. Дзяк, В. О. Козлов, В. Д. Маковецький. – 2-ге вид., розшир. та доповн. – Дніпропетровськ: Пороги, 2005. – 218 с.: іл., табл. – Бібліогр.: с. 217-218. – ISBN 966-7985-93-8.
3. Куерда Х. Атлас ботаніки / Хосе Куерда; [пер. з ісп. В. Й. Шовкун]. – Х.: Ранок, 2005. – 96 с.: іл. – Алф. показж.: с. 94-96. – ISBN 966-672-178-3.

Законодавчі та нормативні документи

1. Кримінально-процесуальний кодекс України : за станом на 1 груд. 2005 р. / Верховна Рада України. – Офіц. вид. – К.: Парлам. вид-во, 2006. – 207 с. – (Бібліотека офіційних видань). – ISBN 966-611-412-7.
2. Медична статистика: зб. нормат. док. / упоряд. та голов. ред. В. М. Заболотько; М-во охорони здоров'я України, Голов. упр. охорони здоров'я та мед. забезп. м. Києва, Київ.

міськ. наук. інформ.-аналіт. центр мед. статистики. – К.: МНІАЦ мед. статистики: Медінформ, 2006. – 459 с.: табл. – (Нормативні директивні правові документи). – ISBN 966-8318-99-4 (в опр.).

3. Експлуатація, порядок і терміни перевірки запобіжних пристроїв посудин, апаратів і трубопроводів теплових електростанцій: СОУ-Н ЕЕ 39.501:2007. – Офіц. вид. – К.: ГРІФРЕ: М-во палива та енергетики України, 2007. – VI, 74 с.: іл., табл. – (Нормативний документ Мінпаливенерго України. Інструкція). – Бібліогр.: с. 73.

Стандарти

1. Графічні символи, що їх використовують на устаткуванні. Показчик та огляд (ISO 7000:2004, IDT): ДСТУ ISO 7000: 2004. – [Чинний від 2006-01-01]. – К.: Держспоживстандарт України 2006. – IV, 231 с.: табл. – (Національний стандарт України).
2. Якість води. Словник термінів: ДСТУ ISO 6107-1:2004 – ДСТУ ISO 6107-9:2004. – [Чинний від 2005-04-01]. – К.: Держспоживстандарт України, 2006. – 181 с.: табл. – (Національні стандарти України). – Текст: нім., англ., фр., рос., укр.
3. Вимоги щодо безпечності контрольно-вимірювального та лабораторного електричного устаткування. Частина 2-020. Додаткові вимоги до лабораторних центрифуг (EN 61010-2-020:1994, IDT): ДСТУ EN 61010-2-020:2005. – [Чинний від 2007-01-01]. – К.: Держспоживстандарт України, 2007. – IV, 18 с.: табл. – (Національний стандарт України).

Каталоги

1. Межгосударственные стандарты: каталог: в 6 т. / [сост. Ковалева И. В., Павлюкова В. А.; ред. Иванов В. Л.]. – Львов: НТЦ "Леонорм-стандарт, 2006 – . – (Серия "Нормативная база предприятия"). – ISBN 966-7961-77-X.
Т. 5. – 2007. – 264 с. – ISBN 966-7961-75-3.
Т. 6. – 2007. – 277 с.: табл. – Библиогр.: с. 277 (6 назв.). – ISBN 966-7961-76-1.
2. Пам'ятки історії та мистецтва Львівської області: каталог-довідник / [авт.-упоряд. М. Зобків та ін.]; Упр. культури Львів. облдержадмін., Львів. іст. музей. – Львів: Новий час, 2003. – 160 с.: іл., табл. – ISBN 966-96146-0-0.
3. Університетська книга: осінь, 2003: [каталог]. – [Суми: Унів. кн., 2003]. – 11 с.: іл.
4. Горницкая И.П. Каталог растений для работ по фитодизайну / Горницкая И. П., Ткачук Л. П.; Донец. ботан. сад НАН Украины. – Донецк: Лебедь, 2005. – 228 с., [4] л. ил.: табл. – Библиогр.: с. 226-227 (28 назв.). – Алф. указ. рус. и латин. назв. растений: с. 181-192. – ISBN 966-508-397-X (в пер.).

Бібліографічні показники

1. Куц О.С. Бібліографічний показник та анотації кандидатських дисертацій, захищених у спеціалізованій вченій раді Львівського державного університету фізичної культури у 2006 році: спец.: 24.00.01 – олімп. і проф. спорт, 24.00.02 – фіз. культура, фіз. виховання різних груп населення, 24.00.03 – фіз. реабілітація / О. Куц, О. Вацеба ; Львів. держ. ун-т фіз. культури. – Львів: Укр. технології, 2007. – 74 с.: табл. – Текст: укр., рос., англ.
2. Систематизований показник матеріалів з кримінального права, опублікованих у Віснику Конституційного Суду України за 1997-2005 роки / М-во внутр. справ України, Львів. держ. ун-т внутр. справ; [уклад. Кириш Б. О., Потлань О. С.]. – Львів: Львів. держ. ун-т внутр. справ, 2006. – 11 с. – (Серія: Бібліографічні довідники; вип. 2).

Дисертації

1. Петров П.П. Активність молодих зірок сонячної маси: Дис. на здобуття наук. ступеня доктора фіз.-мат. наук: спец. 01.03.02 / П.П. Петров; Київ. техн. ун-т. – Захищена 09.12.2005; Затв. 09.03.2006. – К., 2005. – 276 с.: іл., табл. – Бібліогр.: с. 240-276 (320 назв.).

Автореферати дисертацій

1. Новосад І.Я. Технологічне забезпечення виготовлення секцій робочих органів гнучких гвинтових конвеєрів: автореф. дис. на здобуття наук. ступеня канд. техн. наук: спец. 05.02.08 "Технологія машинобудування" / І. Я. Новосад; Тернопіл. держ. техн. ун-т ім. Івана Пулюя. – Тернопіль, 2007. – 20, [1] с., включ. обкл.: іл. – Бібліогр.: с. 17-18.
2. Нгуен Ші Данг. Моделювання і прогнозування макроекономічних показників в системі підтримки прийняття рішень управління державними фінансами: автореф. дис. на здобуття наук. ступеня канд. техн. наук: спец. 05.13.06 "Автоматиз. системи упр. та прогрес. інформ. технології" / Нгуен Ші Данг; Нац. техн. ун-т України "Харків. політехн. ін-т". – К., 2007. – 20 с.: іл., табл. – Бібліогр.: с. 17-18.

Складові частини книги, періодичного, продовжуваного видання, збірника, журналу

1. Козіна Ж. Л. Теоретичні основи і результати практичного застосування системного аналізу в наукових дослідженнях в області біології / Ж. Л. Козіна // Теорія та методика біологічних досліджень. – 2007. – № 6. – С. 1–18, 35–38. – Бібліогр.: с. 38 (10 назв).
2. Гранчак Т. Інформаційно-аналітичні структури бібліотек в умовах демократичних перетворень / Тетяна Гранчак, Валерій Горовий // Бібліотечний вісник. – 2006. – № 6. – С. 14-17.
3. Валькман Ю. Р. Моделирование НЕ-факторов – основа интеллектуализации компьютерных технологий / Ю. Р. Валькман, В. С. Быков, А. Ю. Рыхальский // Системні дослідження та інформаційні технології. – 2007. – № 1. – С. 39 – 61. – Библиогр.: с. 59 – 61 (15 назв).
4. Ма Шуін. Проблеми психологічної підготовки в системі біологічної освіти / Ма Шуін // Теорія та методика біологічних досліджень. – 2007. – № 5. – С. 12 – 14. – Бібліогр.: с. 14.
5. Регіональні особливості смертності населення України / Л. А. Чепелевська, Р. О. Моїсєєнко, Г. І. Баторшина [та ін.] // Вісник соціальної гігієни та організації охорони здоров'я України. – 2007. – № 1. – С. 25 – 29. – Бібліогр.: с. 29.
6. Валова І. Нові принципи угоди Базель II / І. Валова; пер. з англ. Н. М. Середи // Банки та банківські системи. – 2007. – Т. 2, № 2. – С. 13 – 20. – Бібліогр.: с. 20.
7. Зеров М. Поетична діяльність Куліша // Українське письменство XIX ст. Від Куліша до Винниченка: (нарис з новітнього укр. письменства): статті / Микола Зеров. – Дрогобич, 2007. – С. 245–291.
8. Третьяк В. В. Возможности использования баз знаний для проектирования технологии взрывной штамповки / В. В. Третьяк, С. А. Стадник, Н. В. Калайтан // Современное состояние использования импульсных источников энергии в промышленности: Междунар. науч.-техн. конф, 3–5 окт. 2007 г.: тезисы докл. – Х., 2007. – С. 33.
9. Чорний Д. Міське самоврядування: тягарі проблем, принади цивілізації / Д. М. Чорний // По лівий бік Дніпра: проблеми модернізації міст України: (кінець XIX – початок XX ст.) / Д. М. Чорний. – Х., 2007. – Розд. 3. – С. 137 – 202.
10. Литвин В.М. Акт проголошення незалежності України // Енциклопедія історії України. – К., 2003. – Т.1: А-В. – С.57-58. – Бібліогр.: с. 58 (10 назв).
11. Василенко Н.Є. Громадсько-політична та культурно-освітня діяльність І.М.Труби // Питання історії України. Історико-культурні аспекти: 36. наук. праць. – Дніпропетровськ, 1993. – С.72-79.
12. Шийчук А.В. Прямое определение числа разрывов макромолекул по измерениям характеристической вязкости // Украин. хим. журнал. – 1994. – Т.60, № 1. – С. 106 – 108.
13. Giltrow J.P. The influence of temperature on the wear of carbon fiber reinforced resins // ASLE Trans. – 1973. – Vol. 16, N 2. – P. 83 – 90.
14. Влияние динамических нагрузок на изнашивание полимеров, наполненных дисперсными и волокнистыми материалами / Г.А. Сиренко, В.П. Сви́дeрский, И.И. Новиков и др. // Трение и износ. – 1986. – Т. 7. – № 1. – С. 136 – 147.
15. Wear transfer films formed by carbon fiber reinforced epoxy resin on stainless steel / W. Bonfield, B.C. Edwards, A.J. Markham, J.R. White // Wear. – 1976. – Vol. 8, N 1. – P. 113 – 121.

Електронні ресурси

1. Богомольний Б. Р. Медицина екстремальних ситуацій : навч. посіб. для студ. мед. вузів III–IV рівнів акредитації / Б.Р. Богомольний, В.В. Кононенко, П.М. Чуєв. – 80 Min / 700 MB. – Одеса: Одес. мед. ун-т, 2003. – (Бібліотека студента-медика = Medical student's library: започатк. 1999 р.) – 1 електрон. опт. диск (CD-ROM) ; 12 см. – Систем. вимоги: Pentium; 32 Mb RAM ; Windows 95, 98, 2000, XP; MS Word 97-2000. – Назва з контейнера.
2. Розподіл населення найбільш численних національностей за статтю та віком, шлюбним станом, мовними ознаками та рівнем освіти [Електронний ресурс]: За даними Всеукр. перепису населення 2001 р. / Держ. ком. статистики України. Ред.О.Г.Осауленко. – К.: CD-вид-во «Інфодиск», 2004. – 1 електрон. опт. диск (CD-ROM), цв; 12 см. – (Всеукр. перепис населення, 2001). – Систем. вимоги: Pentium-266; 32 Mb RAM; CD ROM Windows 98/2000/NT/XP. – Заголовок з титул. екрану.
3. Спадщина [Електронний ресурс]: Альм. Укранознав. Самвидав. 1988-2000 р.р. Вип 1-4 / Ред. альм. М.І.Жарких. – Електрон. текстові дані (150 Мб). – К.: Корона тор, 2005. – 1 електрон. опт. диск (CD-ROM), цв; 12 см. – Систем. вимоги: Windows 95/98/ME/NT4/2000/XP. Acrobat Reader. – Заголовок з титул. екрану.
4. Бібліотека і доступність інформації у сучасному світі: електронні ресурси науки, культурі та освіті: (Підсумки 10-ї Міжнар. конф. «Крим-2003»). [Електронний ресурс] / Л.Й.Костенко, А.О. Чекмарьов, А.Г.Бровкін, І.А.Павлуша // Бібл. Вісн. – 2003. – №4. – С.43. – Режим доступу до журн. <http://www.nbuv.gov.ua/articles/2003/03klinko.htm>
5. Форум: Електрон. інформ. бюл. – 2005. № 118 – Режим доступу <http://www.mcforum.vinnitsa.com/mail-list/118.html> – Заголовок з екрану.

Посібники

1. Система оперативного управління підприємством «GroosBeeXXI» Версія 3.30. Рук. користувача. Ч.5, гл.9. Підсистема учета производства / Сост. С. Беслик. – Днепропетровск: Арт-Прес, 2002. – 186 с: ил., табл. – Библиогр.: с. 166-180 (240 наим.).

Звіт про науково-дослідну роботу

1. Проведение испытаний и исследований теплотехнических свойств камер КХС-2-12-В3 и КХС-2-12-КЗЮ: Отчет о НИР (промежуточ.) / Всесоюз. заоч. ин-т пищ. пром-ти. – ОЦО 102ТЭ; № ГР 800571; Инв. № В 119692. – М., 1981. – 90 с.

Авторські свідоцтва на винаходи

1. Линейный импульсный модулятор: А.с. 1626362, Украина. МКИ Н03К7/02 / В.Г.Петров. – №4653428/21; Заявл. 23.03.92; Оpubл. 30.03.93, Бюл. № 13. – 4 с.: ил.

Патенти на винаходи

1. Масильна композиція: Пат. 18077А, Україна. МКІ С10М1/28; С10М1/18 / Г.О. Сіренко, В.І. Кириченко, Л.М. Кириченко, В.П. Свідерський. – № 95031240; Заявл. 20.03.95; Оpubл. 17.06.97, Бюл. № 5. – 5 с
2. Microfilming system with zone controlled adaptive lighting: Пат. 4601572, США. МКИ G 03 В 27 / D.S.Wise (США); McGraw-Hill Inc. – №721205; Заявл. 09.04.85; Оpubл. 22.06.86, НКІ 355/68. – 3 с.

Збірники наукових праць

1. Пластичные смазки и твердые смазочные покрытия: Труды Всесоюз. науч.-исследов. ин-та нефтеперерабат. промышл. / Под ред. Е.М. Никонорова. – М.: Химия. – 1969. – Вып. XI. – 288 с.: ил., табл. – Библиогр. в конце ст.
2. Обчислювальна і прикладна математика: Зб. Наук.праць. – К.: Либідь, 1993. – 99 с.: ил., табл. – Бібліогр. в кінці ст.
3. Сиренко Г.А., Свідерський В.П., Тараненко С.Н. Теплофизические и антифрикционные свойства композитов на основе термостойких полимеров // Проблемы изнашивания: Респ. межвед. науч.-техн. сб. – К.: Техніка, 1992. – Вып. 42. – С. 36 – 38: ил., табл. – Библиогр.: с. 38 (15 наимен.).

Скорочена назва міста видавництва: К.(Київ); М.(Москва); Л.(Ленінград); Спб.(Санкт-Петербург); М.-Л.(Москва-Ленінград); Київ-Харків; Львів; Харків; Івано-Франківськ тощо.

Після літератури подаються

- **Відомості про автора (авторів):** прізвище, ім'я, по-батькові, науковий ступінь, вчене звання, посада, повна поштова адреса, адрес для листування, роб. і дом. тел., моб.тел., факс, e-mail, інші дані про автора для зацікавлення читачів.
- **Рецензент:** Прізвище, ініціали, вчене звання, науковий ступінь, посада, установа. Наприклад: Сіренко Г.О., професор, доктор технічних наук, завідувач кафедри теоретичної і прикладної хімії Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника.

Зауваги до тексту:

- У **назві статті** не допускається запис скорочень, навіть загальноприйнятих.
- **Всі одиниці** розмірностей повинні бути у Міжнародній системі одиниць (SI).
- **Рівняння** необхідно друкувати у редакторі формул MS Equation Editor та давати визначення величин, що з'являються в тексті вперше. Допускається написання формул на А-4 над двома колонками. Всі математичні та хімічні рівняння повинні мати наскрізну нумерацію в дужках (...) справа.
- **Таблиці** повинні бути виконані на окремих сторінках у табличних редакторах. Нумерація таблиць (таблиця 1) без крапки, під нею – назва таблиці, якщо таблиця переноситься на наступну сторінку, то над таблицею друкують: «Продовження табл.1» і повторюють назви колонок. Назви колонок друкують із заглавної літери. Допускається розміщення таблиць на А-4 над двома колонками тексту.
- **Рисунки** виконуються шириною до 80 мм або до 160 мм. Кожен рисунок подається на окремому аркуші (на зворотній стороні вказують номер рисунка, прізвище першого автора та скорочену назву до рисунку). Товщина вісі на графіках повинна складати ~ 0,5 pt, товщина кривих ~ 1,0 pt. Рисунки повинні бути якісні, розміри підписів до осей та скалі ~ 10 та 12 pt при вказаних розмірах відповідно. Допускається розміщення рисунка до 80 мм над однією з колонок тексту, а до 160 мм над двома колонками тексту.
- **Підписи до рисунків і таблиць** (у кінці тексту крапка не ставиться) друкуються на окремому аркуші через 1 інтервал 10-12 кеглем, наприклад:

Рис.1. Двовимірні перерізи функції відгуку коефіцієнта тертя в кінці другого етапу при фіксованому значенні вмісту твердого мастила $C_{MoS_2} = 9\%$ ($X_1 = 0$) та фіксованому часі змішування композиції.

Рис. 2. – Об'ємний (масовий) розподіл Вейбулла (а) і гамма-розподіл (б) за довжинами вуглецевого волокна УТМ-8 після подрібнення довгих (3–15мм) волокон в дробарці МРП-1 протягом:
1 – 3; 2 – 5; 3 – 8; 4 – 10; 5 – 15; 6 – 20; 7 – 30хв.

Таблиця 1. Термомеханічні характеристики епоксидних композицій

Зауваження:

- У тексті статті посилаються: рис. 1; рис. 1-3, рис. 1,2; рис. 1.4,6-8; табл. 1; табл. 2-4, табл. 1.5; табл. 3.4.7-9.
- Якщо табл. 1 переноситься на наступну сторінку, то переносять і її назву у формі:
Продовження табл. 2.

При цьому повторюється головка таблиці.

- **Ілюстрації** приймаються до друку тільки високоякісні, підписи і символи в які повинні бути вдруковані. Не приймаються до друку негативи і слайди.
- **Світлинні (фотографії)** повинні надаватися у вигляді оригінальних відбитків.

3. Електронна версія Вісника Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника. Серія Хімія. Вип. V (2008) прийнята до загальнодержавного електронного депозитарію наукових видань для зберігання в Національній бібліотеці України імені В.І. Вернадського і представлена на порталі наукової періодики НАНУ.

РЕДАКЦІЙНА КОЛЕГІЯ

ЗМІСТ

ФІЗИКА ТА ХЕМІЯ ПОВЕРХНІ ТВЕРДОГО ТІЛА

П.В. Галій. Електронні властивості та мікро- і наноструктура поверхонь галогенідів цезію й селенідів індію.....	4
М.Ю. Бобик. Процеси та механізми формування неупорядкованих наноструктур в аморфних халькогенідних плівках.....	34

ХЕМІЧНІ НОВИНИ

Г.О. Сіренко, М.І. Цьомко. Періодична таблиця офіційно доповнена новими первнями.....	45
---	----

МЕДИЧНА ХЕМІЯ

Л.Я. Мідак, Ю.Д. Пахомов, Х.В. Алмашина. Гомеопатія як науковий метод лікування отрутами (огляд).....	49
О.М. Ядлош, Б.М. Гуцуляк, О.Л. Яцків, М.Я. Магун. Солі хінолінію як біологічно активні речовини (огляд).....	73

ХЕМІЯ ТВЕРДОГО ТІЛА

Д.М. Фрейк, Г.Я. Гургула, В.М. Бойчук, Т.П. Вінтоняк. Кристалохімічні моделі точкових дефектів і механізми утворення твердих розчинів у системах ZnS–ZnSe, ZnS–ZnTe, ZnSe–ZnTe.....	81
---	----

ЕЛЕКТРОХЕМІЯ

І.М. Будзуляк, Л.М. Гуменюк, Р.В. Ільницький, І.П. Яремій. Катодні матеріали літійових джерел струму на основі TiO ₂ , допованого ніобієм.....	94
---	----

НЕОРГАНІЧНА ХЕМІЯ

Т.Р. Татарчук. Кристалоквазіхімічний механізм розчинення літій-натрієвих феритів і природа активних центрів поверхні	99
--	----

ОРГАНІЧНА ХЕМІЯ

В.О. Конуп, Є.Р. Лучкевич, В.М. Луцишин, Т.М. Тарас. Кінетика реакції азосполучення 9,10-антрахіноїлдіазонію.....	106
---	-----

ФІЗИЧНА ХЕМІЯ

Л.В. Базюк, Г.О. Сіренко. Теплофізичні властивості металів та сплавів:

4. Залежність лінійного коефіцієнта теплового розширення від температури та радіусу атомів.....	109
---	-----

ФІЗИКА ТА ХЕМІЯ ТРИБОПОВЕРХНЕВИХ ЯВИЩ

Г.О. Сіренко, Л.М. Солтис, В.І. Кириченко. Фізико-хімія та трибологічні властивості полімерних композитів, наповнених карбонізованими волокнами з Cu^0 , Ni^0 , $\text{Cu}^0\text{--Ni}^0$ та $\text{Ni}^0\text{--Cu}^0$ покриттями.....	132
Г.О. Сіренко, Л.М. Солтис, В.П. Свідерський, Б.О. Таланкін. Закономірності зміни мікрошорсткості спряжених поверхонь полімерний композит – метал під час механо-фізико-хімічних процесів тертя та зношування.....	150

МЕТОДОЛОГІЯ НАВЧАЛЬНОГО ПРОЦЕСУ

А.М. Дмитрів, А.О. Стецьків, О.В. Боднарчук. Методичні особливості викладання фізичної та колоїдної хімії за кредитно-модульною системою навчання	179
---	-----

НАВЧАЛЬНІ ПРОГРАМИ З ХЕМІЇ

І.В. Мазепа, Т.Р. Татарчук. Навчальна програма курсу «Неорганічна хімія» для студентів спеціальності «агрохімія та ґрунтознавство».....	182
Г.О. Сіренко, О.В. Кузишин. Навчальна програма поглибленого вивчення спеціального курсу «Харчова хімія».....	194
О.В. Кузишин, Г.О. Сіренко. Навчальна програма вивчення курсу «Фахова іноземна мова».....	202

ВИДАТНІ ВЧЕНІ

Г.О. Сіренко, Л.М. Солтис. «Михайло Кравчук – Гомер математики», математик від БОГА, педагог – від СЕРЦЯ (доля вченого на тлі трагічної історії України).....	212
В.О. Конуп, В.М. Луцишин, Є.Р. Лучкевич. Мозес Гомберг – видатний хімік, родом з Центральної України.....	225
ПРАВИЛА ДЛЯ АВТОРІВ.....	227

CONTENT

PHYSICS AND CHEMISTRY OF SURFACE OF SOLID STATE

P.V. Galiy. Electronic properties, micro- and nanostructure of caesium halides and indium selenides surfaces.....	4
M.Yu. Bobyk. Processes and mechanisms of formation of disordered nanostructures in amorphous chalcogenide films.....	34

CHEMICAL NEWS

H.O. Sirenko, M.I. Ts'omko. Periodic Table officially supplemented by new elements.....	45
---	----

MEDICAL CHEMISTRY

L.Ya. Midak, Yu.D. Pakhomov, Kh.V. Almashyna. Homoeopathy as scientific method of treatment of poisons (review).....	49
O.M. Yadlosh, B.M. Hutsulyak, O.L. Yatskiv, M.Ya. Magun. Quinoline salts as biological active compounds (review).....	73

CHEMISTRY OF SOLID STATE

D.M. Freik, G.Ya. Gurgula, V.M. Boychuk, T.P. Vintonyak. Crystal models of point defects and mechanisms of formation of solid solutions in systems ZnS–ZnSe, ZnS–ZnTe, ZnSe–ZnTe.....	81
---	----

ELECTROCHEMISTRY

I.M. Budzulyak, L.M. Gumenyuk, R.V. Ilnytsky, I.P. Yaremiy. Cathode materials of lithium power sources based on Nb-doped TiO ₂	94
---	----

INORGANIC CHEMISTRY

T.R. Tatarchuk. Crystalquasichemical mechanism of dissolution of lithium-sodium ferrites and nature of surface active centers.....	99
--	----

ORGANIC CHEMISTRY

V.O. Konup, Ye.R. Luchkevych, V.M. Lutsyshyn, T.M. Taras. Kinetics of azocoupling reaction 9,10-anthraquinondiazonium.....	106
--	-----

PHYSICAL CHEMISTRY

L.V. Bazyuk, H.O. Sirenko. Thermophysical properties of metals and alloys: 4. Linear coefficient of thermal expansion dependence from temperature and radius of atoms.....	109
--	-----

PHYSICS AND CHEMISTRY OF TRIBOSURFACE PHENOMENA

H.O. Sirenko, L.M. Soltys, V.I. Kyrychenko. Physics and chemistry and tribological properties of polymer composites filled with carbonated fibers of Cu ⁰ , Ni ⁰ , Cu ⁰ -Ni ⁰ and Ni ⁰ -Cu ⁰ coatings.....	132
H.O. Sirenko, L.M. Soltys, V.P. Svidersky, B.O. Talankin. Regularities of change the microroughness of conjugated surfaces the polymer composite – metal in mechano-physical-chemical processes of friction and wear.....	150

METHODOLOGY OF EDUCATIONAL PROCESS

A.M. Dmytriv, A.O. Stetskiv, O.V. Bodnarchuk. Methodological features of teaching physical and colloid chemistry for credit-modular system.....	179
--	-----

CURRICULUMS OF CHEMISTRY

T.R. Tataarchuk, I.V. Mazepa. Curriculum of course “Inorganic chemistry” for the students of specialty “Agrochemistry and soil science”.....	182
H.O. Sirenko, O.V. Kuzyshyn. Curriculum of deep study of special course “Alimentary chemistry”.....	194
O.V. Kuzyshyn, H.O. Sirenko. Curriculum of course of “Professional English (foreign language)”.....	202

PROMINENT SCIENTISTS

H.O. Sirenko, L.M. Soltys. “Mykhaylo Kravchuk – Homer of mathematics”, mathematician from GOD, pedagogue from HEART (scientist’ fate in tragic history of Ukraine).....	212
V.O. Konup, V.M. Lutsyshyn, Ye.R. Luchkevych. Mozes Gomberg – eminent chemist, originally from Central Ukraine.....	225
RULES FOR AUTHORS	227