

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
СУМСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ  
КАФЕДРА НАНОЕЛЕКТРОНІКИ ТА МОДИФІКАЦІЇ ПОВЕРХНІ

**МАГІСТЕРСЬКА РОБОТА**

зі спеціальності 153 – «Мікро- та наносистемна техніка»

на тему:

**«Дослідження магнітних нанокластерних систем на основі  
феноменологічного підходу Ландау»**

**Грес Віталій Миколайович**

**Завідувач кафедру**

\_\_\_\_\_ проф. О.Д. Погребняк

**Науковий керівник**

\_\_\_\_\_ доц. О.В. Ющенко

«\_\_» \_\_\_\_\_ 2021 р.

«\_\_» \_\_\_\_\_ 2021 р.

Суми – 2021

## РЕФЕРАТ

Робота складається з вступу, огляду теоритичного матеріалу, де розібрані методи синтезу , загальні відомості і магнітні властивості нанокластерів, аналізу переходів в магнітних нанокластерних системах, правил техніки безпеки та охорони праці при роботі за персональним комп'ютером, висновків та списку використаних джерел.

Звіт містить 58 сторінок, 15 рисунків та 30 літературних джерел.

Об'єктом дослідження є переходи в магнітних нанокластерних системах при переході з магнітно-упорядкованого стану в парамагнітний в фазовому переході першого роду.

Мета роботи - довести, що магнітний безлад має місце, за рахунок фазового переходу першого роду, якщо енергія взаємодії є функцією об'єму решітки і її деформації.

**КЛЮЧОВІ СЛОВА: КЛАСТЕР, НАНОТРУБКА, ВІЛЬНА ЕНЕРГІЯ, ФАЗОВИЙ ПЕРЕХІД**

## ЗМІСТ

ВСТУП .....	4
РОЗДІЛ 1. ТИПИ НАНОСТРУКТУР .....	5
1.1 Загальні відомості .....	5
1.2 Методи синтезу .....	15
1.2.1 Газофазний синтез .....	15
1.2.2 Плазмохімічний синтез .....	15
1.2.3 Осадження з колоїдних розчинів .....	16
1.3 Магнітні властивості .....	16
РОЗДІЛ 2. ТЕОРІЯ ЛАНДАУ .....	20
2.1 Рівноважні стани системи та переходи між ними .....	20
2.2 Розклад Ландау .....	22
2.3 Вплив зовнішнього поля на фазовий перехід .....	27
РОЗДІЛ 3. ПЕРЕХОДИ В МАГНІТНИХ НАНОКЛАСТЕРНИХ СИСТЕМАХ..	29
3.1 Вільна енергія нанокластерів .....	29
3.2 Неоднорідний розподіл параметра порядку .....	36
3.3 Вплив відносної зміни об'єму .....	38
3.4 Вплив зміни тиску на фазовий перехід .....	45
РОЗДІЛ 4. ПРАВИЛА ТЕХНІКИ БЕЗПЕКИ ПРИ РОБОТІ ЗА КОМП'ЮТЕРОМ .....	50
ВИСНОВКИ .....	53
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ .....	55

## ВСТУП

Властивості речовини при переході від макроструктури до мікроструктури в нанометровому діапазоні будуть змінюватися. Нанокластер подібний молекулі. Він складається з атомів на поверхні і атомів всередині кластера. У нанокластері з розміром кілька нанометрів велика частина атомів знаходиться на його поверхні. Властивості наноструктур будуть визначатися способом організації в нанокластерних системах. При вивченні нанокластерів, методи отримання та класифікації є важливими; загальноприйнятої класифікації немає, але можливо розділити їх на твердотільні, матричні, газові та молекулярні кластери.

У даній роботі буде вивчено вплив магнітних властивостей на переходи між різними станами речовини. Відомо, що в значній мірі властивості систем нанокластерів будуть залежати від дефектів, а саме дислокацій. Наприклад, у нанокластері розміром 30-50 нм спостерігаються магнітні фазові переходи першого роду із-за наявності дефектів і напруження. Фазові переходи другого роду можуть спостерігатися в ізольованих наносистемах і нанокластерах.

## РОЗДІЛ 1. ТИПИ НАНОСТРУКТУР

### 1.1 Загальні відомості

Наночастинками вважаються утворення, що складаються з атомів або молекул з розмірами меншими за 100 нанометрів. Атомні асоціати, що містять невелику кількість атомів, називають молекулами чи кластерами (об'єднаннями). Чим менша частка і нижче температура, тим сильніше виявляються її квантові властивості. До наноструктур відносяться:

- твердотільні кластери
- молекулярні і газові безлігандні кластери
- колоїдні кластери і кластерні кристали та\*матричні кластери;
- фулерити
- вуглецеві нанотрубки.

Нанокластери - сполуки двох або більше атомів однієї речовини, або різних речовин, що мають нанорозмірну структуру, аморфну або полікристалічну структуру і мають певні властивості.

При переході від макроструктур до мікроструктур, розмір яких лежить у нанометровому діапазоні, властивості речовини суттєво змінюються. Нанокластери в конденсованому стані мають інші параметри кристалічних ґрат, теплоємність, температуру плавлення та електропровідність, ніж відповідні макрокристали. Крім того, у них з'являються нові оптичні, магнітні та електронні характеристики, змінюються реакційні та каталітичні властивості.

Організація наноструктури з нанокластерів відбувається за тими самими законами, як і формування кристалів з атомів, проте в кластерів є одна істотна відмінність від атомів - вони мають реальну поверхню і реальні міжкластерні кордони.

Твердотільні кластери - формуються в результаті різних перетворень у твердій фазі:

- в результаті спікання,
- в результаті твердотільних хімічних реакцій,
- під дією фотохімічних реакцій,
- в процесі переходу аморфної фази в кристалічну,
- під час механічних реакцій,
- під дією високих тисків зі зсувом.

Багато хімічних реакцій у твердому тілі, наприклад реакції термічного розкладання солей і комплексів металів, супроводжуються утворенням зародків металів або оксидів металів та подальшим їх зростанням за рахунок спікання. Розмір кластерів, що утворилися при цьому, може змінюватися в широкому інтервалі від 1 до 100 нм. Наприклад реакція термічного розкладання оксалату заліза [1].

Молекулярні кластери металів – багатоядерні комплексні сполуки. Комплексні сполуки складаються з центрального атома та лігандів. В основі молекулярної структури знаходиться оточений лігандами кістяк з атомів металу. Кластером вважається ядро, що включає понад два атоми. Вони утворюються з металокомплексних сполук у результаті хімічних реакцій у розчині. Ліганд-стабілізацією називається приєднання неметалічних іонних груп до металевих атомів або іонів.

Газові безлігандні кластери одержують трьома способами:

1. За допомогою надзвукового сопла.
2. За допомогою газової агрегації.
3. Випаровуванням із поверхні твердого тіла чи рідини [1].

Способи організації нанокластерів в наноструктури сильно залежать від методів отримання нанокластерів. Ізольовані можуть бути отримані в результаті хімічних реакцій. Молекулярні лігандні кластери металів утворюються з

металокомплексних сполук. Безлігандні кластери металів або оксидів металів одержують, наприклад, шляхом лазерного випаровування металів з підкладки з подальшим поділом за розмірами.

Однією з основних характеристик нанокластерів металів є енергія іонізації. Згідно з крапельною моделлю, вона повинна зростати зі зменшенням розміру кластера.

Газофазні кластери металів - випаровування металів в інертному газі з подальшим утворенням кластерів металів у низькотемпературній матриці. Лазерний промінь високої інтенсивності падає на металевий стрижень. Відбувається випаровування атомів з поверхні металу, які потім несуть через сопло. Розширення цього потоку у вакуумі призводить до його охолодження та утворення кластерів з атомів металу. Ці кластери іонізуються ультрафіолетовим випромінюванням і потрапляють у мас-спектрометр.

Колоїдні кластери – виникають в результаті хімічних реакцій, вони можуть довго існувати в рідкій фазі не осаджуючись із-за слабких міжкластерних взаємодій. Колоїдні кластери утворюються в розчинах в результаті хімічних реакцій і можуть мати розміри від 1 до 100 нм. Розділяються на дві групи гідрофільні і гідрофобні.

Гідрофобні не адсорбують на своїй поверхні молекули розчинника, але їх поверхню можливо модифікувати іонами з розчину и при цьому поверхня буде мати позитивний чи негативний заряд.

Гідрофільні кластери - сорбують на своїй поверхні молекули докільця і утворюють з ними міцні сольватні комплекси, оточені оболонкою яка частково зберігається при коагуляції окремих кластерів.

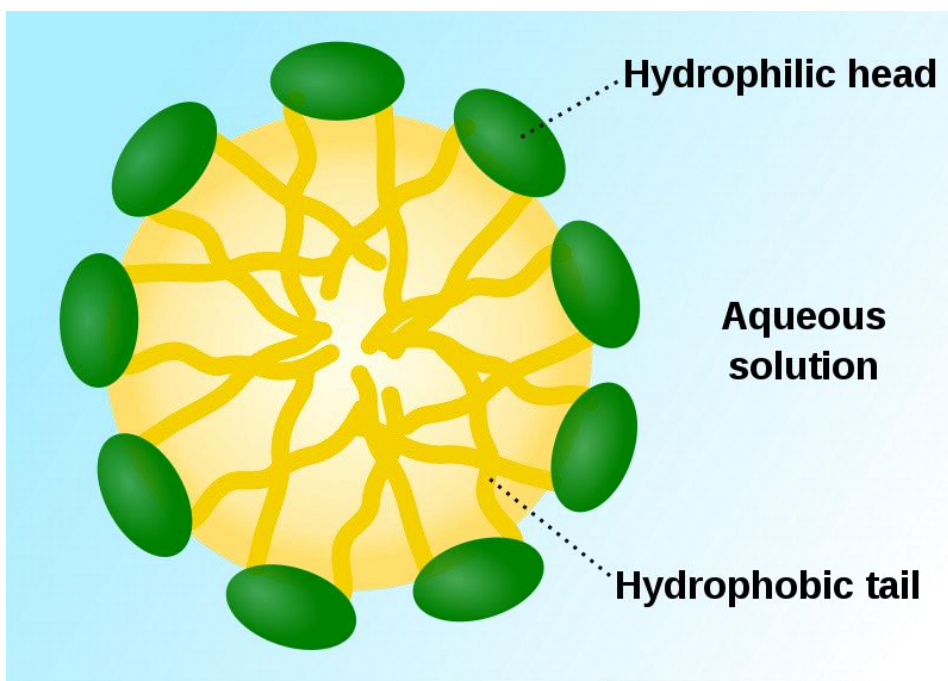
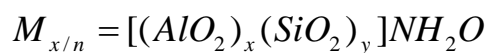


Рис 1.1 - Гідрофільний кластер [2]

Кластерні кристали - це тонкі плівки в контактi з діелектриком або напівпровідником або плівки типу аморфних сумішей речовин, що слабо реагують між собою. Критичні температури  $T_k$  таких об'єктів вище  $T_k$  вихідних речовин у 2-5 разів. Періодична система однакових каналів і порожнин атомного діаметра є в цеолітах, які використовуються як каталізатори і адсорбенти. До складу цеолітів входять катіони натрію, калію які розміщуються над решіткою цеоліту, на внутрішній поверхні каналів і порожнин. Канали в цеоліті зазвичай заповнені водою, яка змочує стінки. Структурна формула цеоліту:



Де  $M$  – це катіон валентності, а  $N$  число молекул цеолітної води. Води у цеолітах близько 50% об'єму кристала, яка може бути видалена нагріванням при високій температурі.



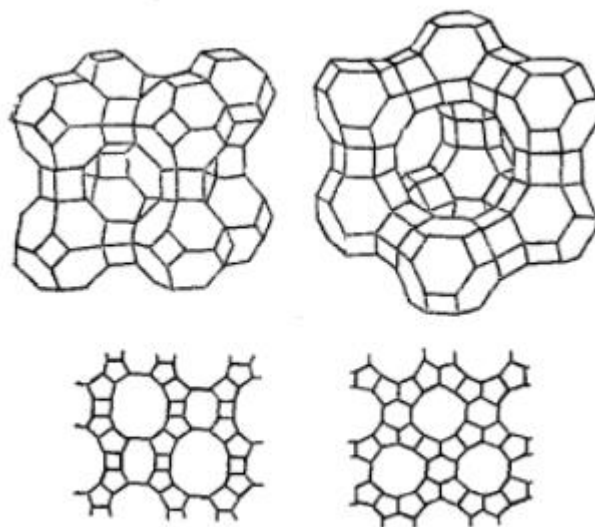


Рис 1.2 – Цеоліт [1]

Змочувані рідини можуть входити до цеоліту мимоволі, якщо діаметри молекул відповідають діаметрам каналів. Іонообмінні властивості цеолітів використовуються для виділення в порожнинах атомів металів, що знаходилися на стінках порожнин у вигляді іонів. Місця цих іонів можуть займати атоми срібла чи нікелю. При введенні в цеоліти сплавів спостерігається фільтрація атомів із меншим поверхневим натягом. Якщо проводиться вдавлювання розчинів незмочуваних рідин, то цеоліти поведуть себе як енергетичні атомні сита. Каркаси цеолітів є діелектриками типу кварц, іонна провідність велика і відбувається по поверхні. При тиску вище критичного рідкі метали проникають у канали цеолітів і утворюються тверді регулярні ґрати [6].

Матричні кластери – це ізольовані один від іншого кластери, укладені в твердофазну матрицю, що запобігає агрегації. Прикладом можуть бути упорядковані структури наночастинок у цеолітах.



Рис 1.3 – Упорядкований цеоліт [2]

Фулерен: за деяких умов абляції графіту був отриманий мас-спектр з великим значенням піку, який був набагато більшим ніж піки відповідні іншим кластерам - кластер з усіченою формою ікосаедра - фулерен C 60.

Фулерен C60 утворюється не тільки при випаровуванні графіту , але й при абляції матеріалів, що випаровуються у вигляді кластерів різної форми.

Головна відмінність кристалів фулерену від молекулярних кристалів інших органічних речовин у тому, що у них не спостерігається рідка фаза. До властивостей фулеренів відноситься аномально висока стабільність.

Властивості фулеренів вивчені недостатньо із-за складності дослідження. Коли говорять про властивості фулерену, мають на увазі їх кристалічну форму - фулерити.

Фулерити — молекулярні кристали, продукти об'ємної полімеризації сферичних вуглецевих молекул фулеренів C60 і C70 при великому тиску і температурі понад 300 градусів.



Рис 1.4 - Фулерит [3]

Фуллерит  $C_{60}$  є напівпровідником із шириною забороненої зони 1,5 еВ. Оскільки молекули  $C_{60}$  мають сфероїдальну форму, найбільш вигідними типами їх упаковок є щільні кульові упаковки, які можна розглядати як сукупність щільноупакованих плоских шарових шарів, в яких кожна куля оточена шістьма іншими. Кулі кожного наступного шару потрапляють у трикутні виїмки між кулями попереднього; оскільки кожен шар утворює з кожного боку два еквівалентні сімейства таких виїмок, теоретично може існувати нескінченне різноманіття щільних упаковок, що відрізняються сукупністю взаємного розташування шарів - так зване явище політіпії.

Молекули  $C_{60}$  у фулериті здатні до обертання та обертальні ступені свободи поступово розморожуються з підвищенням температури. Фулерити стійкі термічно і хімічно, і являють собою фазу, термодинамічно не вигідну щодо графіту. Вони зберігають стабільність в інертній атмосфері приблизно до температури приблизно 1200 К, за якою відбувається утворення графіту. Утворення рідкої фази до цих температур немає. У присутності кисню при 500 К видно помітне окиснення з утворенням  $CO$  та  $CO_2$ . Завдяки тому, що молекули фулеренів у фулериті зближені, з них можуть бути отримані різні олігомери та полімерні фази під дією світла, опромінення електронами або тиску.[7]

Вуглецева нанотрубка - це алотропна модифікація вуглецю, яка має порожнисту циліндричну структуру, що складається з декількох або однієї згорнутих в трубку без швів графенових площин.

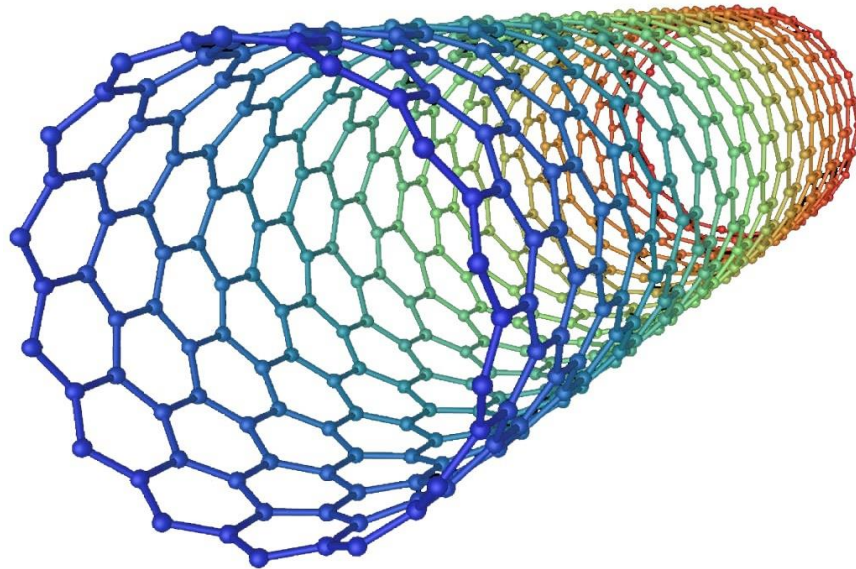


Рис 1.5- Вуглецева нанотрубка [4]

Одношарова нанотрубка - згорнута одиночна площина графіту. Структура нанотрубки визначається індексом хіральності. Хіральність характеризується цілими числами  $n$  і  $m$ , які є координатами вектора решітки графену, і знаходяться за співвідношенням  $c = na_1 + ma_2$ .

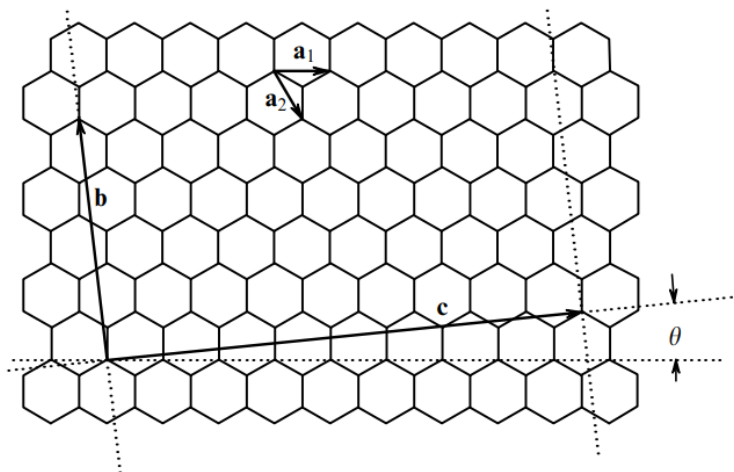


Рис 1.6 – Хіральність [5]

Радіус одношарової нанотрубки складає декілька нанометрів, кут хіральності  $\theta$  знаходиться як кут між векторами  $a$  і  $c$ .

$$\theta = -\arccos \frac{2n+m}{\sqrt{n^2 + m^2 + mn}}$$

Площина графіту має симетрію шостого порядку, одношарові нанотрубки, які лежать усередині кута  $60^\circ$  будуть нееквівалентні,  $(n,0)$  зигзаг і  $(n,n)$  крісло-нехіральні, всі інші - хіральні. Нанотрубки можуть бути різної форми: прямі, спіральні, одно і багатошарові, з відкритими і закритими кінцями.

Властивості нанотрубок:

Вуглецеві наноструктури через свої розміри є перехідним містом між окремими молекулами і кристалами [4,5]. Нанотрубки міцніше сталі  $\approx 100$  раз і мають у шість разів меншу щільність. Під механічним напруженням, яке перевищує критичне нанотрубки не рвуться, а перебудовуються. Одношарові і багатошарові вуглецеві нанотрубки довжиною до 30 мкм містять кілька десятків шарів. Багатошарові трубки мають структуру із вкладених співвісних шарів, аналогічно до графіту з відстанню між шарами 0,34 нм, тому графіт і нанотрубки

мають схожі пружні властивості. Висока механічна міцність і електропровідність дають можливість використовувати нанотрубки в якості зонда в скануючому мікроскопі. Нанотрубки мають хімічну інертність і високу питому поверхню, тому можливе їх використання в гетерогенному каталізі в якості підкладки.

Методи отримання нанотрубок:

Метод термічного розпилення – розпилення графітового електроду в плазмі дугового розряду. В дуговому розряді струму з графітовими електродами при напрузі  $\approx 25$  В відбувається інтенсивне термічне розпорошення матеріалу анода. Як показують спостереження виконані за допомогою скануючого електронного мікроскопа, утворюються багатошарові нанотрубки, які відростають від катода перпендикулярно його плоскій поверхні і зібрані в циліндричні пучки діаметром до 60 мкм. Ці пучки покривають поверхню катода утворюючи стільникову структуру, в якій простір заповнений неупорядкованими частинками.

Метод окислення - обробка матеріалу сильними окиснювачами. Суть методу полягає в тому, що реакційна здатність протяжного графітового шару значно менше відповідної характеристики для сфероїдальної поверхні, що містить кільця. Окислення переважно відбувається на кінці нанотрубки і сприяє руйнуванню сфероїдальної вершини. Відбувається не тільки окислення вершин, але і видалення зовнішніх шарів нанотрубок. Вуглецеві наночастинки неправильної многогранної форми характеризуються більш високою реакційною здатністю. Можливе також використання газоподібних окиснювачів.

## 1.2 Методи синтезу

### 1.2.1 Газофазний синтез

Ізольовані наночастинки отримують випаровуванням сплаву, металу або напівпровідника, при низькому тиску- це найпростіший спосіб отримання нанокристалічних порошків. Частинок сферичної форми мають розмір  $\approx 20$  нм, більші частинки можуть бути огранованими. Метод синтеза базується на випаровуванні-конденсації. Метал випаровується з тиглю, або надходить у зону нагрівання в виді порошку або дроту. Підведення енергії лазерним випромінюванням або електричним струмом. Випаровування і конденсація можлива в вакуумі або в нерухомому інертному газі. Для збирання використовуються спеціальні фільтри. Утворення наночастинок відбувається при охолодженні пару в зоні конденсації. Якщо тиск газу  $\approx 15$  Па, на стінках камери будуть осідати частинки металів. Даний метод використовується найчастіше для отримання невеликої кількості нанопорошків, і дозволяє отримувати частинки розміром от 2- 200 нм.

### 1.2.2 Плазмохімічний синтез

Плазмохімічний синтез – отримання наночастинок, за рахунок підвищення охолодження потоку плазми. Плазмохімічний синтез забезпечує високу швидкість утворення та конденсації з'єднання і характеризується високою продуктивністю. При синтезі використовується низькотемпературна азотна, аміачна, вуглеводнева плазма тліючого, дугового або надчастотного розряду.

Відбувається утворення активних частинок в дугові, відбувається загартування і інтенсивне охолодження, яке гальмує зростання частинок і підвищує швидкість утворення зародків конденсованої фази.

Головний недолік - широке розподілення частинок, можливість знаходження частинок великого розміру.

### 1.2.3 Осадження з колоїдних розчинів

Отримання наночастинок синтезом з вихідних реагентів та переривання реакції у певний момент часу. Цей метод може отримувати стабілізовані нанокластери і має високу селективність.

## 1.3 Магнітні властивості

Магнітні властивості наночастинок пов'язані з дискретністю фотонних і електронних станів. Осциляційна залежність – це залежність сприйнятливості парамагнітних наночастинок металів від напруженості магнітного поля.

В малих магнітних полях електронний спіновий парамагнетизм металевих частинок з парним числом електронів при низькій температурі зменшується майже до нуля. У частинок з непарними числом електронів при зниженні температури парамагнітна сприйтливості буде зростати за законом Кюрі. При високій температурі з непарним і парним числом електронів парамагнетизм частинок прагне до паулівського магнетизму. Зміна магнітної сприйтливості кластерів може показати їх природу, а саме чи є вони слабкими парамагнетиками. Кластери і наночастинок металів при зменшенні розміру втрачають металеві властивості. При зменшенні розміру наночастинок звужуються лінії ЕПР, такий ефект спостерігається для частинок розміром менше 10 нм. Наноструктурний стан впливає на властивості феромагнетиків. Феромагнітні матеріали мають



доменну структуру, яка утворюється при мінімізації сумарної енергії феромагнетика в магнітному полі. При замиканні магнітних потоків знижується магнітностатична енергія, тоді порушення границь розділу збільшує його внутрішню енергію. Феромагнітна частинка має багатодоменну структуру і при її взаємодії з зовнішнім магнітним полем буде зміщення граничного слою. При досягненні деякого критичного розміру частинки стануть однодоменними. Найбільший розмір однойменних частинок Fe і Ni не перевищують 20 и 60 нм, подальше їх зменшення призведе до падіння коерцитивної сили до нуля. Критичний розмір частинки 1 нм, при якому теплові флуктуації відбуваються і при всіх температурах нижче Кюрі - феромагнетизм зникне.

При порушенні однорідності намагніченості виникає поправка до енергії обмінної взаємодії. Енергія обміну прагне зберегти однорідність намагніченості будь-якого порушення, тобто енергія обміну є енергією магнітного впорядкування. Намагніченість буде зменшуватися при зменшенні розміру наночастинок Fe, Ni, Co. Вимірами коерцитивної сили був виявлений максимум  $H_c$  при  $d \approx 24$  нм. При дослідженнях насичення масивного Ni при 10-300 К, при зменшенні частинок до 12 нм величина  $I_S$  знижується в 2 рази. Отже, можемо зробити висновок при зменшенні розміру наночастинок спостерігається підвищення коерцитивної сили  $H_c$  в 2-3 рази, в залежності від речовини.

Наприклад нанокристалічний порошок  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  був синтезований методом СВЧ і магнітні виміри показують, що  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  супермагнітний з температурою блокування. При зниженні  $T < T_b$  частинки  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  поведуть себе як феромагнетики, залишкова намагніченість зростає. При дослідженні супермагнетизму вихідна мідь сягає 0,01 % розчиненого в залізі, це значить, що початково мідь – діамагнітна. В результаті пластичної деформації отримана субмікрокристалічна мідь  $n\text{-Cu}$ . Побачимо результати при  $T = 300$  К на рисунку 1.7.

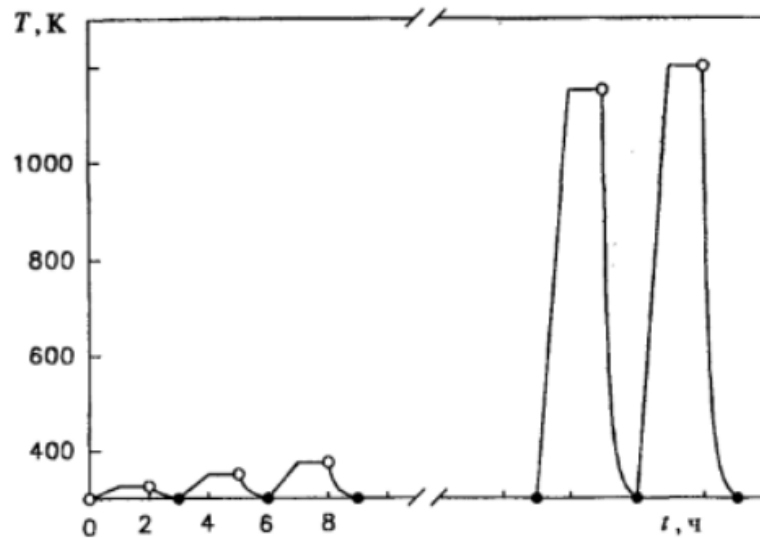


Рис 1.7 – Зміна сприйнятливості при температурах від 200- $\approx$ 1200 К [8]

На рисунку 1.7 бачимо зміну сприйнятливості і нагрівання до  $\approx$ 1200 К . Виміри, зроблені при температурі відпалу відносяться до температурної залежності  $\chi(T)$ .

Отже, сприйнятливість субмікросталічної міді значно більша від вихідної міді. З'явилася залежність сприйнятливості  $n-Su$  обернено пропорційна напруженості магнітного поля  $H$ , що вказує на присутність феромагнітної домішки.

На залежності відпалу при  $T \approx 420$  К бачимо стрипкоподібне підвищення сприйнятливості, в інтервалі 450-650 К майже не змінюється, при  $\approx 980$  К різко зменшується до діамагнітних значень. Залежність  $\chi(T)$  зникає при  $T > 850$  К .

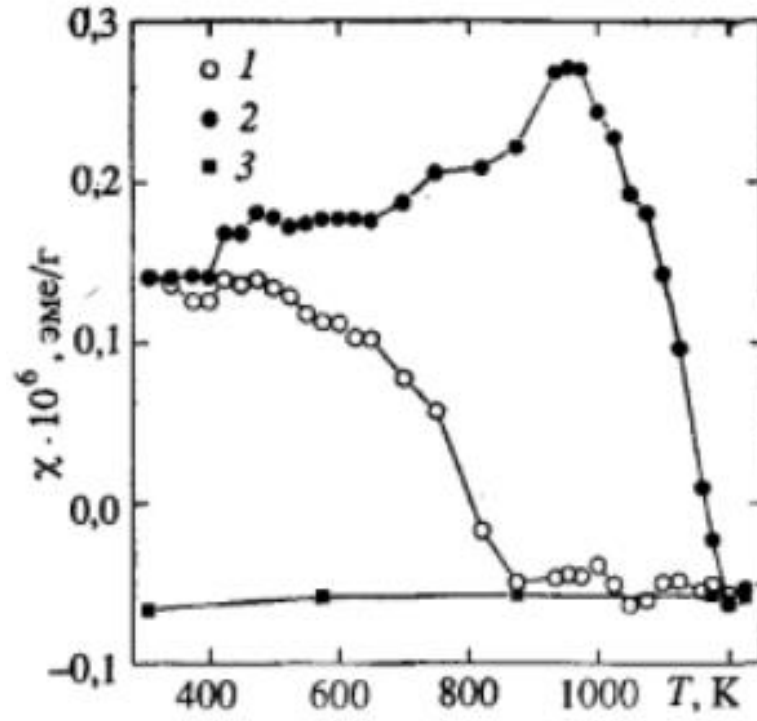


Рис 1.8 – Підвищення сприйнятливості [8]

## РОЗДІЛ 2. ТЕОРІЯ ЛАНДАУ

### 2.1 Рівноважні стани системи та переходи між ними

Для багатьох матеріалів існують різні рівноважні стани, які можна описати різним набором параметрів. Наприклад, такі агрегатні стани як лід рідина і пар можна охарактеризувати за допомогою густини

$$\rho_l \gg \rho_p \gg \rho_n \quad (2.1)$$

При цьому для двох останніх станів більш впорядкованою можна вважати рідину, а неупорядкованим станом назвати пар [11]. Аналогічна ситуація відбувається при порівнянні станів льоду та рідини. Інтерес викликає при цьому не самі рівноважні стани, а умови, за яких відбувається перехід між ними.

До прикладів таких переходів можна віднести і перехід між різними магнітними станами матеріалу або фазами. Магнітні фазові переходи не будуть очевидними одразу (як рідина – пар або лід - рідина), тому для їх дослідження слід виміряти намагніченість зразка у різних станах.

Для порівняння основних особливостей різних фазових переходів (структурних, магнітних та інших) скористаємося теорією Ландау.

Основою цієї теорії є параметр порядку, який розрізняє неупорядкований стан від впорядкованого.

Ландау обрав у якості параметра порядку величину  $\eta$ , яка зміниться від 0 до 1.

$$0 \leq \eta \leq 1 \quad (2.2)$$

Для впорядкованого стану параметр порядку може дорівнювати 1 або менше 0, в невпорядкованому – чітко 0.

При переходах між різними магнітними станами системи, параметр який задовольняє нерівність (2.2) можна представити за допомогою співвідношення поточної намагніченості, мінімальної намагніченості парамагнітного стану та максимальної намагніченості феромагнітного стану:

$$\eta = \frac{M - M_{pt}^{min}}{M_{fm}^{max} - M_{pt}^{min}} \quad (2.3)$$

де  $M$  - поточне значення намагніченості.

## 2.2 Розклад Ландау

Із чотирьох термодинамічних потенціалів для своєї теорії Ландау обрав той, що найпростіше реалізується в експерименті. Оскільки найпростіше фіксувати  $T$  та  $V$ , то Ландау використав саме вільну енергію  $F$ .

В результаті до звичайних змінних (температури та об'єму) було додано параметр порядку.

$$F(T, V) \rightarrow F_L(T, V, \eta) \quad (2.4)$$

$F_L$  – вільна енергія Ландау.

Але в такому випадку вільна енергія стає нерівноважною. Тому необхідно знайти значення параметра порядку в рівноважному стані та підставити до залежності вільної енергії  $F_L$ .

$$F_L(T, V, \eta_0) = F(T, V) \quad (2.5)$$

Значення параметру порядку в рівноважному стані  $\eta_0$  визначається за допомогою умови екстремуму

$$\left. \frac{\partial F_L}{\partial \eta} \right|_{T, V} = 0 \quad (2.6)$$

При мікроскопічному підході визначити  $F_L$  можна за законами статистичної фізики, але для феноменологічного підходу  $F_L$  була отримана із загальних уявлень.

Спершу можна знайти як залежить  $F_L$  від об'єму, а саме скористатися умовою адитивності потенціалу: при розбиванні системи з енергією  $F$  на дві складові з  $F_1$  та  $F_2$  умова адитивності набирає вигляду

$$F = F_1 + F_2.$$

Розіб'ємо систему на безкінечне число частин, та отримаємо залежність від об'єму :

$$F_L(T, V, \eta) = V f_L(T, \eta), \quad (2.7)$$

де  $f_L$  - вільна енергія Ландау одиниці  $V$  або густина вільної енергії.

З огляду на те, що залежність від параметрів порядку невідома і параметр порядку великих чисел не приймає  $\eta \leq 1$ , проведемо розкладання відповідної функції в ряд Макларена поблизу точки  $\eta = 0$ .

$$f_L(\eta) = f_L(0) + \frac{1}{1!} (\partial f_L) / \partial \eta |_{\eta=0} \eta + \frac{1}{2!} \frac{\partial^2 f_L}{\partial \eta^2} |_{\eta=0} \eta^2 + \\ + \frac{1}{3!} \frac{\partial^3 f_L}{\partial \eta^3} |_{\eta=0} \eta^3 + \frac{1}{4!} \frac{\partial^4 f_L}{\partial \eta^4} |_{\eta=0} \eta^4 + \dots \quad (2.8)$$

Перший доданок у правій частині – густина вільної енергії не впорядкованого стану. В невпорядкованому стані порядок порядку дорівнює нулю.

Густину вільної енергії невпорядкованого стану оберемо за початок відліку.

Якщо маємо симетрію в системі (наприклад, стан феромагнетика у випадку магнітних фазових переходів), можна використати умову парності, тобто

$$f_L(\eta) = f_L(-\eta). \quad (2.9)$$

Для ферромагнетику ця умова відповідає рівності вільних енергій зразків, де значення намагніченості однакова, але має протилежні напрямки.

Якщо умову (2.9) підставити у (2.8), отримаємо :

$$\begin{aligned} \frac{1}{1!} \frac{\partial f_L}{\partial \eta} \Big|_{\eta=0} \eta + \frac{1}{2!} \frac{\partial^2 f_L}{\partial \eta^2} \Big|_{\eta=0} \eta^2 + \dots = \\ = \frac{1}{1!} \frac{\partial f_L}{\partial \eta} \Big|_{\eta=0} (-\eta) + \frac{1}{2!} \frac{\partial^2 f_L}{\partial \eta^2} \Big|_{\eta=0} \eta^2 + \dots \end{aligned}$$

Очевидно, що коефіцієнти попереду степенів, які непарні, дорівнюють нулю.

$$\begin{aligned} \frac{\partial f_L}{\partial \eta} \Big|_{\eta=0} &= 0 \\ \frac{\partial^3 f_L}{\partial \eta^3} \Big|_{\eta=0} &= 0 \end{aligned} \quad (2.10)$$

В результаті для магнітного типу фазового переходу можна скористатися наступною моделлю розкладу Ландау

$$f_L(\eta) = \frac{1}{2!} \frac{\partial^2 f_L}{\partial \eta^2} \Big|_{\eta=0} \eta^2 + \frac{1}{4!} \frac{\partial^4 f_L}{\partial \eta^4} \Big|_{\eta=0} \eta^4 \dots \quad (2.11)$$

Значення параметру порядку  $\eta \leq 1$ , а ряд (2.11) – асимптотичний, який можна обмежити певним порядком. За теорією Ландау відомо, що фазовий перехід другого роду (яскравим прикладом якого є магнітний фазовий перехід у масивних зразках) можна описати, якщо обмежитися доданком 4-ї степені



параметра порядку, а перехід першого роду (наприклад, перехід рідина-пар) описується рядом, обмеженим 6-ю степеню.

Також використовуємо стандартні позначення для похідних

$$\frac{\partial^2 f_L}{\partial \eta^2} \Big|_{\eta=0} = A, \quad \frac{1}{3!} \frac{\partial^4 f_L}{\partial \eta^4} \Big|_{\eta=0} = B \quad (2.12)$$

Тоді загальна модель або розклад Ландау для опису магнітних фазових переходів набуває вигляду

$$f_L = \frac{A}{2} \eta^2 + \frac{B}{4} \eta^4 \quad (2.13)$$

Залишилося визначити залежність вільної енергії від температури, яка очевидно міститься у коефіцієнтах  $A$  і  $B$ .

Схематичне зображення вільної енергії (2.13) представлено на рисунку 2.1.

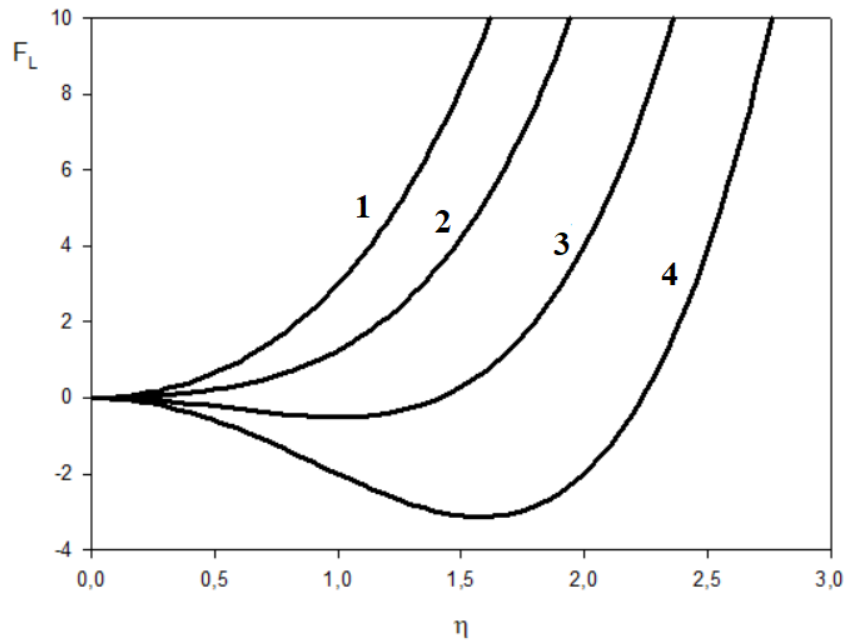


Рис 2.1 – Залежність густини вільної енергії, де  $A=5$ - 1 крива;  $A=1.5$ -2 крива;  $A=-2$ - 3 крива;  $A=-5$ - 4 крива;  $B=2$  для всіх кривих.

Залежність коефіцієнтів також було представлено у вигляді розкладання в ряд.

$$A(T) \approx A(0) + \frac{1}{1!} \frac{dA}{dT} \Big|_{T=0} T + \dots \quad (2.14)$$

$$B(T) \approx B(0) + \dots \quad (2.15)$$

У розкладі (2.14) Ландау обмежився лінійним доданком по температурі, а у (2.15) обмежимся нульовим доданком, оскільки

$$\eta^4 \ll \eta^2 \quad (2.16)$$

Далі були введені наступні позначення

$$A = A(T) = \alpha (T - T_c) \quad (2.17)$$

Де  $T_c$  – критична температура, тобто температура фазового переходу.

Якщо порівняти формули (2.14) і (2.17), то вираз для коефіцієнту  $\alpha$  буде

$$\alpha = \frac{dA}{dT} \Big|_{T=0} \quad (2.18)$$

При цьому

$$\alpha, B > 0 \quad (2.19)$$

Формули (2.14) – (2.18) складають основу феноменологічної теорії Ландау.

Враховуючи рівняння (2.17) бачимо, що коефіцієнт  $A$  змінює знак, а точка зміни знаку відповідає температурі з індексом  $T_c$ , тобто фізичний зміст  $T_c$  – температура переходу.

### 2.3 Вплив зовнішнього поля на фазовий перехід

В попередніх підрозділах були розглянуті тільки фазові переходи, які відбуваються лише зі зміною температури. Наприклад при охолодженні парамагнітного матеріалу до точки Кюрі ( $T_c$ ) він стане феромагнітним, тобто елементарні магнітні моменти замість хаотичного будуть мати один пріоритетний напрямок. Такого визначеного пріоритетного напрямку в розташуванні магнітних моментів можна добитися не лише температурним режимом, а й при зміні зовнішнього магнітного поля.

Таке поле також має впливати на фазовий перехід. Знайдемо як зміниться при цьому вільна енергія та супровідні формули

$$f_L = \frac{A}{2}\eta^2 + \frac{B}{4}\eta^4, \quad A = \alpha(T - T_c) \quad (2.20)$$

Для цього можна провести аналогію. Наприклад, при розміщенні дипольного моменту  $\bar{\rho}$  в полі з напруженістю  $\bar{E}$  отримаємо доданок до енергії такої системи ( $-\bar{\rho} \bar{E}$ ).

Аналогічно для магнітного моменту  $M$ , внесеного в поле з індукцією  $\bar{B}$ , енергія буде змінюватися на величину ( $-\bar{M} \bar{B}$ ). Якщо для магнітних типів переходу параметр порядку визначається намагніченістю,  $M \propto \eta$ , а для переходів діелектрик-сегнетоелектрик  $\eta \propto p$  (де  $p$  – це дипольний момент).

Отже можна зробити висновок, що вільна енергія буде зміниться за певною аналогією при ввімкненні зовнішнього поля, і цей внесок в загальному випадку можна записати

$$\Delta f_L = -h \cdot \eta \quad (2.21)$$

де  $h$  - напруженість ввімкненого зовнішнього поля, що спряжений визначеному параметру порядку.

Якщо об'єднати (2.20) та (2.21), отримаємо густину вільної енергії Ландау у зовнішньому полі (див. Рис. 2.2).

$$f_L = \frac{A}{2} \eta^2 + \frac{B}{4} \eta^4 - h \eta \quad (2.22)$$

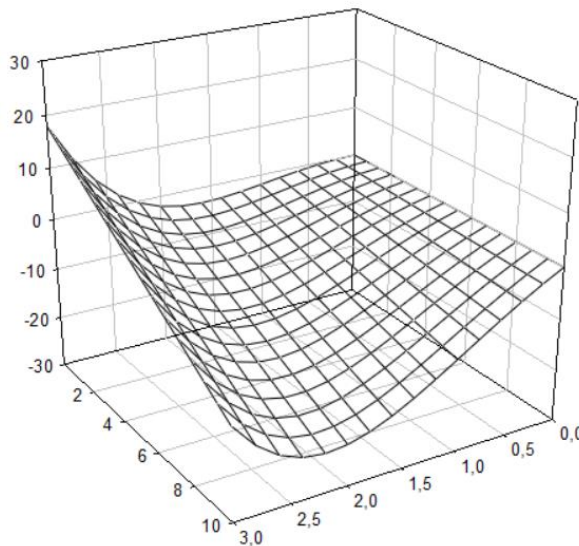


Рис 2.2 – Залежність густини вільної енергії Ландау для фазового переходу другого роду, де  $A=-5$ ,  $B=2$

## РОЗДІЛ 3. ПЕРЕХОДИ В МАГНІТНИХ НАНОКЛАСТЕРНИХ СИСТЕМАХ

### 3.1 Вільна енергія нанокластерів

Відомо, що плавне зникнення магнітного порядку та спонтанної намагніченості відбувається при температурах:

- $T_c$  температура Кюрі
- $T_N$  температура Нееля

При супермагнетизмі  $T_c$ ,  $T_N$  істотно знижуються. При фазовому переході першого роду намагніченість змінюється стрибком за температури  $T_{ec}$ . Для опису цих ефектів використовують термодинамічну модель [14].

При цьому у випадку нанокластерних систем вільна енергія для одиниці об'єму речовини при переході з магнітно-упорядкованого стану в парамагнітний в рамках теорії середнього поля має вигляд:

$$G = -HM_s\delta - \frac{1}{2}N_kT_c\delta^2 + \frac{1}{2K} \frac{(V-V_0)}{V_0} + p \frac{V-V_0}{V_0} - TNk[\ln 2 - \frac{1}{2}\ln(1-\delta^2) - \frac{1}{2}\delta \ln \frac{1+\delta}{1-\delta}] \quad (3.1)$$

Де  $N$  – число частинок в одиниці об'єму (зі спіном  $\frac{1}{2}$ ),

$K$  – коефіцієнт сжимаемости,

$k$  – стала Больцмана,

$P, T$  -- тиск і температура відповідно,

$T_c$  – температура Кюрі,

$\delta = \frac{M}{M_s}$  - відносна намагніченість.

Тут перший доданок правої частини є польовий внесок, де  $H$  - прикладене магнітне поле,  $M_s$  - намагніченість насичення. Другий доданок - енергія обміну; третій – дисторсія (розтягування, спотворення); четвертий – енергія за рахунок тиску, а п'ятий – ентропійний внесок.

Під магнітно-упорядкованим станом мається на увазі феромагнітний або антиферомагнітний стан, коли елементарні магнітні моменти вишикуються в пріоритетному напрямку; під невпорядкованим станом – парамагнітний стан, коли всі магнітні моменти хаотично розташовані.

Якщо у нанокластерних системах відбувається зміна об'єму за рахунок обмінних взаємодій, то критична температура буде залежать від відносної зміни об'єму

$$T_c = T_0 \left[ 1 + \beta \frac{V - V_0}{V_0} \right]. \quad (3.2)$$

$T_0$  – буде температурою для початкового (не стиснутого) стану решітки,  $V$  – поточне значення об'єму,  $V_0$  - об'єм без врахування обмінних взаємодій,  $\beta$ -константа зв'язку.

Розглянемо вільну енергію з урахуванням розкладання Ландау (тільки залежність від параметра порядку  $\delta$  – відносної намагніченості)

$$\Delta G = -HM_s \delta - \frac{1}{2} NkT_c \delta^2 + \frac{NkT_c}{4} \gamma \delta^4 + NkT \delta arth \delta. \quad (3.3)$$

Спочатку розглянемо випадок відсутності зовнішнього поля, тобто  $H=0$ .

У формулі (3.3) було враховано саме зміну енергії. Якщо розглянути відносну вільну енергію, тобто масштабовану  $\Delta g = \frac{\Delta GM_s}{NkT_c}$ , то отримаємо

$$\Delta g = -\frac{1}{2}\delta^2 + \frac{\gamma}{4}\delta^4 + \frac{T}{T_c}\delta arth\delta \quad (3.4)$$

Введемо безрозмірну температуру

$$\theta = \frac{T}{T_c}$$

Тоді замість (3.3) за відсутності поля маємо

$$\Delta g = -\frac{1}{2}\delta^2 + \frac{\gamma}{4}\delta^4 + \theta\delta arth\delta \quad (3.5)$$

З урахуванням поля (3.5) набирає вигляду

$$\Delta g = -h\delta - \frac{1}{2}\delta^2 + \frac{\gamma}{4}\delta^4 + \theta\delta arth\delta \quad (3.6)$$

$$\text{де, } h = \frac{H}{h_m}, \quad h_m = \frac{NkT_c}{M_s}$$

Розглянемо, як впливають температурні ( $\theta$ ) та польові ( $h$ ) параметри на зміну вільної енергії, а також вплив параметра  $\gamma$ , що аналогічний параметру  $B$  в базовому розкладі Ландау (2.20)

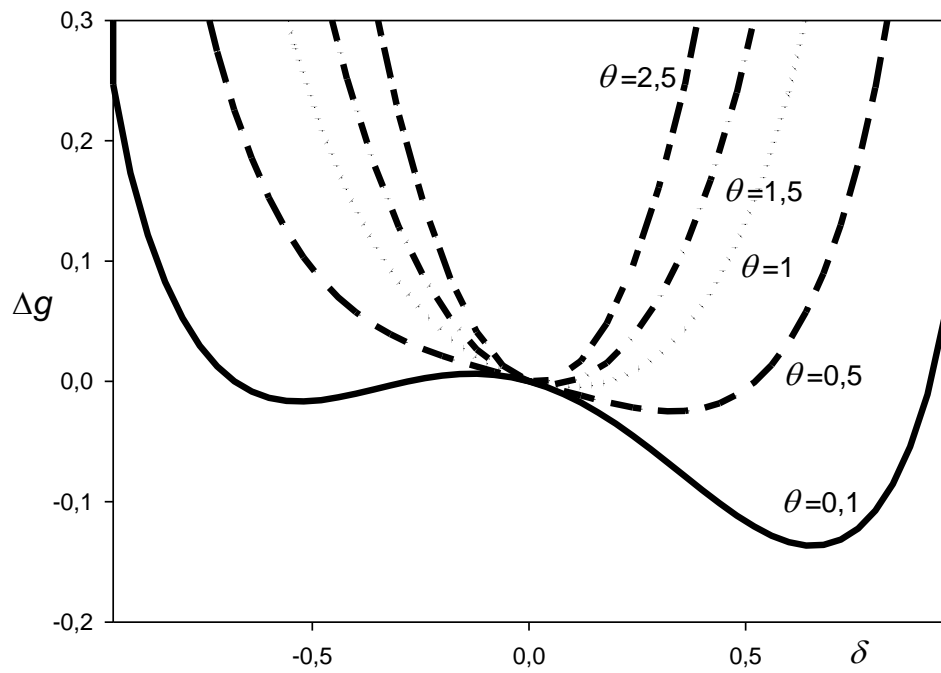


Рис 3.1 – Залежність густини вільної енергії (3.6) для  $h=0,1$   $\gamma=2$  при різних значеннях безрозмірної температури  $\theta$

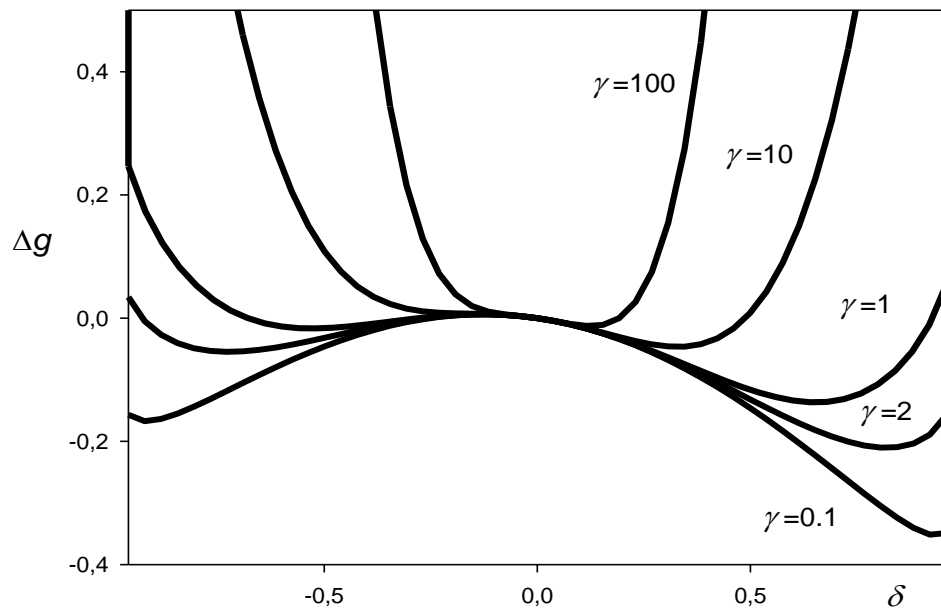


Рис 3.2 – Залежність густини вільної енергії (3.6) для  $h=0,1$ ,  $\theta=0,1$  при різних значеннях коефіцієнта  $\gamma$



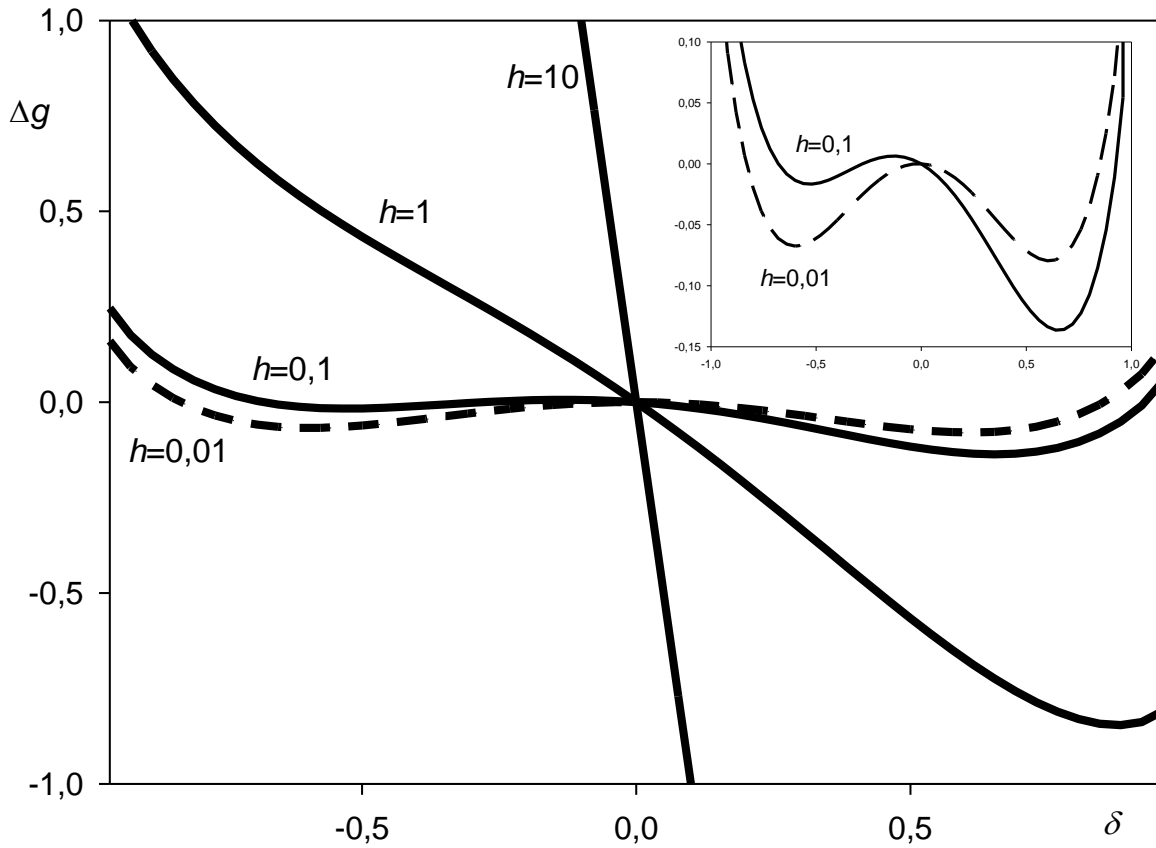


Рис 3.3 – Залежність густини вільної енергії (3.6) для  $\gamma=2$ ,  $\theta=0.1$  при різних значеннях напруженості поля  $h$

Для знаходження стаціонарного значення намагніченості знайдемо мінімум вільної енергії.

$$\frac{\partial \Delta g}{\partial \delta} = 0$$

Підставимо цей вираз в формулу (3.5)

$$\frac{\partial \Delta g}{\partial \delta} = \frac{\partial}{\partial \delta} \left\{ -\frac{1}{2} \delta^2 + \frac{\gamma}{4} \delta^4 + \theta \delta \operatorname{arth} \delta \right\} = \delta - \gamma \delta^3 + \theta \operatorname{arth} \delta + \frac{\theta \delta}{1 - \delta^2} = 0;$$

$$\delta(1 - \gamma \delta^2) = \frac{\theta[(1 - \delta^2) \operatorname{arth} \delta + \delta]}{1 - \delta^2}$$

Тоді

$$\theta = \frac{\delta(1-\delta^2)(1-\gamma\delta^2)}{\delta+(1-\delta^2)\operatorname{arth}\delta} \quad (3.7)$$

Знайдемо екстремуми залежності  $\theta(\delta)$

Для цього вирішимо рівняння

$$\frac{\partial\theta}{\partial\delta} = 0;$$

$$\frac{\partial\theta}{\partial\delta} = \frac{((\delta-\delta^3)(1-\gamma\delta^2))[\delta+(1-\delta^2)\operatorname{arth}\delta] - (\delta-\delta^3)(1-\gamma\delta^2)[\delta+(1+\delta^2)\operatorname{arth}\delta]}{[\delta+(1-\delta^2)\operatorname{arth}\delta]^2} \quad (3.8)$$

Прирівнюємо 0 чисельник рівняння:

$$\begin{aligned} & \left\{ (1-3\delta^2)(1-\gamma\delta^2) + (\delta-\delta^3)(-\gamma 2\delta) \right\} [\delta+(1-\delta^2)\operatorname{arth}\delta] \\ & - (\delta-\delta^3)(1-\gamma\delta^2) [1+(-2\delta)\operatorname{arth}\delta + (1-\delta^2)\frac{1}{1-\delta^2}] = \\ & = \left\{ 1-3\delta^2(1+\gamma) + 5\gamma\delta^4 \right\} * \left\{ \delta[1-\delta\operatorname{arth}\delta] + \operatorname{arth}\delta \right\} \\ & - 2\delta[1-\delta\operatorname{arth}\delta] \left\{ 1-\delta^2-\gamma\delta^2+\gamma\delta^4 \right\} = 0; \end{aligned}$$

Звідси

$$\begin{aligned} & \delta[1-\delta\operatorname{arth}\delta] \left\{ 1-3\delta^2-3\gamma\delta^2+5\gamma\delta^4-2+2\delta^2+2\gamma\delta^2-2\gamma\delta^4 \right\} \\ & + \operatorname{arth}\delta \left\{ 1-3\delta^2(1+\gamma)+5\gamma\delta^4 \right\} = 0; \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & \delta[1-\delta\operatorname{arth}\delta] \left\{ -1-\delta^2-\gamma\delta^2+3\gamma\delta^4 \right\} + \\ & + \operatorname{arth}\delta \left\{ 1-3\delta^2(1+\gamma)+5\gamma\delta^4 \right\} = 0; \end{aligned}$$

$$\delta[\delta\operatorname{arth}\delta-1](1+\delta^2(1+\gamma)-3\gamma\delta^4) + \operatorname{arth}\delta(1-3\delta^2(1+\gamma)+5\gamma\delta^4) = 0 \quad (3.9)$$

Введемо позначення

$$1+\gamma = \sigma \quad (3.10)$$

З урахуванням позначення рівняння (3.10), яке визначає температуру  $T_{c0}$ , отримаємо:

$$\delta[\operatorname{arth}\delta - 1](1 + \sigma\delta^2 - 3\gamma\delta^4) + \operatorname{arth}\delta * (1 - 3\sigma\delta^2 + 5\gamma\delta^4) = 0 \quad (3.11)$$

Знайдемо сприйнятливність до фазового переходу з використанням формули (3.6)

$$\chi = \frac{\partial \delta_0}{\partial h},$$

де  $\delta_0$  - стаціонарне значення намагніченості

$$\frac{\partial \Delta g}{\partial \delta} = -h - \delta + \gamma\delta^3 + \theta \operatorname{arth}\delta + \frac{\theta\delta}{1-\delta^2} = 0;$$

В результаті

$$h = -\delta + \gamma\delta^3 + \theta[\operatorname{arth}\delta + \frac{\delta}{1-\delta^2}]; \quad (3.11a)$$

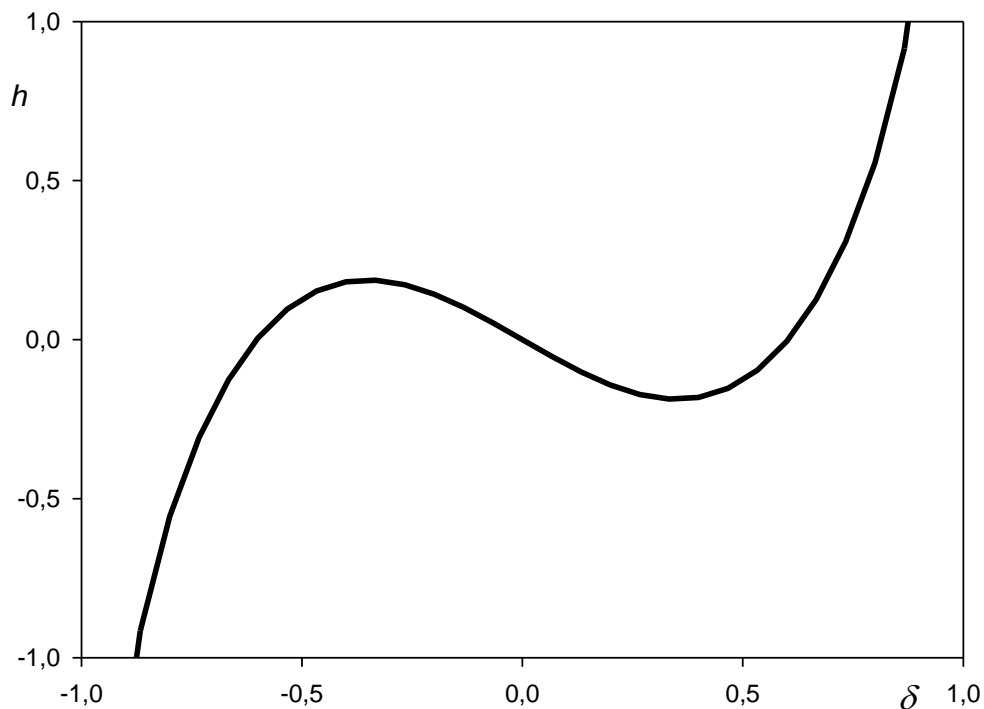


Рис 3.4 – Залежність напруженості поля  $h$  (3.11a) для  $\gamma=2$ ,  $\theta=0.1$

Знайдемо похідну від напруженості зовнішнього поля за відносною намагніченістю

$$\frac{\partial h}{\partial \delta} = -1 + 3\gamma\delta^2 + \theta \left[ \frac{1}{1-\delta^2} + \frac{(1-\delta^2) - \delta(-2\delta)}{(1-\delta^2)^2} \right] = \frac{2\theta - (1-3\gamma\delta^2)(1-\delta^2)}{(1-\delta^2)^2},$$

тоді сприйнятливість визначається

$$\chi = \frac{\partial \delta_0}{\partial h} = \frac{(1-\delta_0^2)}{2\theta - (1-3\gamma\delta_0^2)(1-\delta_0^2)^2}, \quad (3.12)$$

яка при  $\delta_0 = 0$  набуває вигляду

$$\chi \Big|_{\delta_0=0} = \frac{1}{2\theta-1} \quad (3.13)$$

Тобто рівняння (3.12) зводиться до закону Кюри- Вейса.

### 3.2 Неоднорідний розподіл параметра порядку

Неоднорідний розподіл вільної енергії враховує градієнт відносної намагніченості

$$\Delta g = -\frac{1}{2}\delta^2 + \frac{\gamma}{4}\delta^4 + \theta\delta\text{arth}\delta + \frac{\beta}{2}(\nabla\delta)^2 \quad (3.14)$$

де  $\beta$  – позитивна константа.

Використаємо рівняння Ейлера

$$\nabla \frac{\partial \Delta g}{\partial (\nabla \delta)} = \frac{\partial \Delta g}{\partial \delta}, \quad (3.15)$$

Підставимо (3.14) в (3.15)

$$\nabla \frac{\partial \Delta g}{\partial \nabla \delta} = \nabla (\beta \nabla \delta) = \beta \nabla^2 \delta$$

Отже, маємо в результаті

$$\beta \frac{\partial^2 \delta}{\partial x^2} * \frac{\partial \delta}{\partial x} = -\delta \frac{\partial \delta}{\partial x} + \gamma \delta^3 \frac{d\delta}{dx} + \theta \left[ \operatorname{arth} \delta + \frac{\delta}{1-\delta^2} \right] \frac{d\delta}{dx}; \quad (3.16)$$

Знайдемо окремо похідні в рівнянні

$$1) \quad \frac{d\delta}{dx} * \frac{d}{dx} \left( \frac{d\delta}{dx} \right) = \frac{d}{dx} \left[ \frac{1}{2} \left( \frac{d\delta}{dx} \right)^2 \right];$$

$$2) \quad \delta \frac{d\delta}{dx} = \frac{d}{dx} \left( \frac{\delta^2}{2} \right);$$

$$3) \quad \delta^3 \frac{d\delta}{dx} = \frac{d}{dx} \left( \frac{\delta^4}{4} \right);$$

$$4) \quad \frac{d}{dx} [\delta * \operatorname{arth} \delta] = \frac{d\delta}{dx} * \operatorname{arth} \delta + \delta \frac{1}{1-\delta^2} \frac{d\delta}{dx} = \left[ \operatorname{arth} \delta + \frac{\delta}{1-\delta^2} \right] \frac{d\delta}{dx};$$

В результаті формулу (3.16) можливо записати в вигляді

$$\frac{d}{dx} \left\{ \frac{\beta}{\gamma} \left( \frac{d\delta}{dx} \right)^2 + \frac{\delta^2}{2} - \frac{\gamma \delta^4}{4} - \theta \delta \operatorname{arth} \delta \right\} = 0$$

Якщо розглядати випадок антифазної границі, при  $x \rightarrow \pm\infty$ ,  $\frac{d\delta}{dx} = 0$ ;  
отримаємо  $\delta_0 = \pm 1$ ; а (3.16) набирає вигляду

$$\frac{\beta}{2} \left( \frac{d\delta}{dx} \right)^2 = -\frac{\delta^2}{2} + \frac{\gamma \delta^4}{4} + \theta \operatorname{arth} \delta + C$$

### 3.3 Вплив відносної зміни об'єму

При нагріванні феромагнетика магнітний момент (намагніченість) матеріалу плавно зменшується, а потім зовсім зникає за температури Кюрі. Це відповідає фазовому переходу другого роду та досить добре описано теорією Вейса. Однак давно відомо [14], що деякі магнітні матеріали [15] (не тільки суцільні, а й наноструктуровані або нанокластери [15]) змінюють намагніченість стрибком, тобто згідно з механізмом фазового переходу 1-го роду.

Спочатку розглянемо об'ємний метод обробки магнітного безладдя, де передбачається існування феромагнетичної взаємодії між магнітними моментами локалізованими в місці розташування атома (вузла атомної ґрати). Зазвичай передбачалося, що ці взаємодії залежать від простору (параметра) решітки. За низьких температур існує певна намагніченість або так званий далекий порядок. При зростанні температури термальні флуктуації призводять до руйнування порядку та намагніченість зменшується. По досягненню температури Кюрі  $T_c$  спонтанна намагніченість зникає плавно.

Однак при цьому (такої трансформації) не враховується залишкове тепло або уривчаста (стрибком) зміна щільності, що характеризує фазовий перехід 1-го роду.

У роботі [14] було запропоновано врахувати енергію обміну як функцію міжатомного простору. При цьому дисторсія представляє складову вільної енергії - енергію деформації. В результаті виникає баланс між обмінною і дисторсійною складовими вільної енергії. Якщо об'єм системи фіксований, то поведінка системи йде за механізмом фазового переходу 2-го роду з температурою переходу  $T_0$ . Вільна система втрачає намагніченість набагато повільніше і стрибкоподібна зміна відбувається при температурі  $T_c > T_0$ .

Так як рушійна сила розширення решітки викликана впорядкованими магнітними сигналами, втрата магнітного моменту або порядку при високих

температурах викликано зменшенням деформації решітки. Така ситуація може бути описана тільки в рамках стрибкоподібної зміни намагніченості, тобто механізмом фазового переходу першого роду.

Основним припущенням попередніх моделей було співвідношення між температурами Кюрі для вільної ( $T_c$ ) і зафіксованої системи ( $T_0$ ).

$$T_c = T_0 \left( 1 + \beta \frac{V - V_0}{V_0} \right) \quad (3.17)$$

Де  $\frac{V - V_0}{V_0}$  - відносна зміна об'єму,  $V_0$  - рівноважне значення об'єму у відсутності магнітних взаємодій,  $\beta$  - константа зв'язку.

За аналогією з попередніми термодинамічними моделями розглянемо випадок частинок зі спіном 1/2. Згідно [14,15] щільність вільної енергії при переході з магнітовпорядкованого стану в парамагнітне має вигляд:

$$F = -HM_s \delta - Nk_b T_c \frac{\delta^2}{2} + \frac{1}{2k} \left( \frac{V - V_0}{V_0} \right)^2 + p \frac{V - V_0}{V_0} - TNk_b \left[ \ln 2 - \frac{1}{2} \ln(1 - \delta^2) - \delta \tanh^{-1} \delta \right] \quad (3.18)$$

Тут 1-ий доданок з правої частини описує польовий внесок у зміні щільності внутрішньої енергії ( $M_s$ -намагніченість насичення,  $H$ -напруженість зовнішнього магнітного поля, віднесена до одиниці об'єму,  $\delta \equiv M/M_s$ - відносна намагніченість). Другий доданок описує енергію обміну ( $N$ -число атомів зі спіном 1/2,  $k_b$ - постійна Больцмана). Третій доданок описує зміну щільності вільної енергії за рахунок дисторсії ( $K$ - коефіцієнт стисливості,  $(V - V_0)/V_0$ - відносна зміна об'єму) Четвертий доданок враховує дію тиску, який в разі нанокластерів визначається поверхневим натягом  $\alpha$  і радіусом кластера  $R$  ( $p = 2\alpha/R$ ).

Останній внесок у вільну енергію - ентропійний, який визначає температурну залежність намагніченості. Відомо, що феноменологічна теорія фазового переходу була запропонована Ландау Л. Д. При цьому характерно, що дана теорія може бути застосована поблизу температури переходу.

$$|T - T_c| \ll T_c \quad (3.19)$$

Щільність вільної енергії для фазового переходу другого роду при цьому задавалася рівнянням:

$$F = \frac{\alpha}{2}(T - T_c)\delta^2 + \frac{B}{4}\delta^4 \quad (3.20)$$

де,  $\delta$  - параметр порядку, визначаючий стан системи

$$|\delta| \leq 1, \alpha, \beta - const > 0$$

Використовуючи умову Ландау (3.19) зведемо енергію (3.18) до виду (3.20).

При застосуванні макроскопічної моделі до опису даного переходу для отримання феноменологічної моделі в рамках наближення середнього поля. Також була отримана форма (3.20) з вказанням фізичного сенсу коефіцієнтів  $\alpha$  и  $\beta$ .

Однак, при цьому доданок  $TN \ln 2$ , який визначає зменшення щільності вільної енергії за рахунок зростання безладу. Найчастіше це доданок (не залежить від параметра порядку) пов'язують з різними початками відліку впорядкованого і невпорядкованого станів. Даний доданок у феноменологічній теорії Ландау опускають, тому що пов'язують його з втратою інформації при впорядкуванні системи.



Переходячи до наближення Ландау, опустимо даний доданок і будемо розглядати зміну вільної енергії. Для зменшення кількості коефіцієнтів введемо безрозмірні величини. Для цього розділимо отриманий вираз на енергію  $F_0 = Nk_b T_0$ . В результаті отримаємо:

$$\begin{aligned} \frac{\Delta F}{F_0} = & -\frac{HM_s}{Nk_b T_0} \delta - \frac{Nk_b T_0}{Nk_b T_0} \left[1 + \beta \frac{V - V_0}{V_0}\right] \frac{\delta^2}{2} + \\ & + \frac{1}{2kNk_b T_0} \left(\frac{V - V_0}{V_0}\right)^2 + \frac{p}{Nk_b T_0} * \frac{V - V_0}{V_0} + \frac{TNk_b}{Nk_b T_0} * \frac{1}{2} \left[\ln(1 - \delta^2) + \delta \ln \frac{1 + \delta}{1 - \delta}\right] \end{aligned} \quad (3.21)$$

В останньому виразі використано уявлення арктангенса гіперболічного:

$$\tanh^{-1} \delta = \frac{1}{2} \ln \frac{1 + \delta}{1 - \delta}$$

Введемо безрозмірні величини:

$$\begin{aligned} \Delta f = \frac{\Delta F}{F_0}; \quad h = \frac{H}{(Nk_b T_0 / M_s)}; \quad K = K * Nk_b T_0; \\ p = \frac{P}{Nk_b T_0}; \quad \theta = \frac{T}{T_0}; \quad V = \frac{V}{V_0} \end{aligned}$$

Тоді в безрозмірному вигляді формула (3.21) має вигляд:

$$\begin{aligned} \Delta f = & -h\delta - [1 + \beta(V - 1)] \frac{\delta^2}{2} + \frac{1}{2K} (V - 1)^2 + \\ & + p(V - 1) + \frac{1}{2} \theta \left[\ln(1 - \delta^2) + \delta \ln \frac{1 + \delta}{1 - \delta}\right] \end{aligned} \quad (3.22)$$

Розглянемо розкладання вільної енергії в ряд за ступенем параметра порядку. Аналогічно проведемо розкладання логарифмічних доданків, що обмежується четвертою степенню параметра порядку.

$$\ln \frac{1+\delta}{1-\delta} = \ln(1+\delta) - \ln(1-\delta) \approx 2\delta + \frac{2}{3}\delta^3.$$

При дослідженні мікроскопічної моделі було виявлено, що в межі (3.19) коефіцієнт при 4-ій степені параметра порядку пропорційний  $T_c$ . Тому скористаємося даними наближенням при перетворенні (3.22), а саме температурний коефіцієнт при доданку  $\alpha\delta^4$  замінимо на граничне значення  $T \rightarrow T_c$ .

$$\theta \rightarrow \theta_c = \frac{T_c}{T_0} = 1 + \beta(V-1) \quad (3.23)$$

В результаті отримаємо

$$\begin{aligned} \Delta f = & -h\delta - [1 + \beta(V-1)] \frac{\delta^2}{2} + \\ & + \frac{1}{2K}(V-1)^2 + p(V-1) + \frac{1}{2}\theta[-\delta^2 - \frac{\delta^4}{4} + \delta(2\delta + \frac{2}{3}\delta^3)] = \\ & -h\delta - [1 + \beta(V-1)] \frac{\delta^2}{2} + \frac{1}{2K}(V-1)^2 + p(V-1) + \frac{\theta}{2}\delta^2 + \frac{5}{24}\theta_c\delta^4 \end{aligned}$$

Звідки

$$\begin{aligned} \Delta f = & [\theta - 1 - \beta(V-1)] \frac{\delta^2}{2} + \frac{1}{2k}(v-1)^2 + \\ & + p(v-1) + \frac{5}{24}[1 + \beta(V-1)]\delta^4 - h\delta \end{aligned} \quad (3.24)$$

Знайдемо стаціонарні значення намагніченості, мінімізуючи зміну щільності вільної енергії:

$$\frac{\partial \Delta f}{\partial V} = 0; \quad \frac{\partial \Delta f}{\partial \delta} = 0$$

за умови відсутності зовнішнього поля  $h=0$

$$\begin{aligned}\frac{\partial \Delta f}{\partial V} &= -\beta \frac{\delta^2}{2} + \frac{1}{K}(V-1) + p + \frac{5}{24} \beta \delta^4 = 0; \\ \frac{1}{K}(V-1)_{SL} &= \beta \frac{\delta^2}{2} - p - \frac{5}{24} \beta \delta^4; \\ (V-1)_{SL} &= \frac{\beta K}{2} \delta^2 - \frac{5\beta K}{24} \delta^4 - kp\end{aligned}\quad (3.25)$$

З формули (3.25) знайдемо стаціонарну відносну зміну об'єму за рахунок тиску при  $\delta = 0$

$$(V-1)_{C_0} = -kp$$

В результаті відповідна температура:

$$\frac{T_{co}}{T_0} = \theta_{co} = 1 + \beta(V-1)_{co} = 1 - \beta KP$$

Або у кінцевому вигляді

$$\theta_{co} = 1 - \beta KP \quad (3.26)$$

За другою похідною отримаємо

$$\frac{\partial \Delta f}{\partial \delta} = [\theta - 1 - \beta(V-1)_{St}] \delta + \frac{5}{6} \delta^3 [1 + \beta(V-1)_{St}] = 0; \quad (3.27)$$

Підставимо (3.25) до (3.27) і знайдемо температурну залежність параметра порядку

$$\begin{aligned}[\theta - 1 - \beta \left\{ \frac{\beta k}{2} \delta^2 - \frac{5\beta k}{24} \delta^4 - kp \right\}] \delta + \\ + \frac{5}{6} \delta^3 [1 + \beta \left\{ \frac{\beta k}{2} \delta^2 - \frac{5\beta k}{24} \delta^4 - kp \right\}] = 0\end{aligned}$$

Виключаємо з останнього рівняння, рішення  $\delta = 0$ , яке відповідає неупорядкованій фазі.

$$\theta - 1 - \frac{\beta^2 k}{2} \delta^2 + \frac{5\beta^2 K}{24} \delta^4 + \beta k p + \frac{5}{6} \delta^2 \left[ 1 + \frac{\beta^2 K}{2} \delta^2 - \frac{5\beta^2 k}{24} \delta^4 - \beta k p \right] = 0;$$

Згадуючи позначення  $\theta_{co} = 1 - \beta k p$ , маємо:

$$\theta - \theta_{co} - \frac{\beta^2 K}{2} \delta^2 + \frac{5\beta^2 K}{12 * 2} \delta^4 + \frac{5}{6} \delta^2 \left[ \theta_{co} + \frac{\beta^2 K}{2} \delta^2 - \frac{5\beta^2 K}{12 * 2} \delta^4 \right] \quad (3.28)$$

Введемо позначення  $\frac{\beta^2 K}{2\theta_{co}} \equiv \sigma$  і розділимо рівняння (3.28) на  $\theta_{co}$

$$\frac{\theta}{\theta_{co}} - 1 - \frac{\beta^2 K}{2\theta_{co}} \delta^2 + \frac{5}{12} * \frac{\beta^2 k}{2\theta_{co}} \delta^4 + \frac{5}{6} \delta^2 \left[ 1 + \frac{\beta^2 K}{2\theta_{co}} \delta^2 - \frac{5}{12} \frac{\beta^2 k}{2\theta_{co}} * \delta^4 \right] = 0$$

Вирішимо рівняння і отримаємо результат:

$$\frac{\theta}{\theta_{co}} = 1 - \frac{5}{6} \delta^2 + \sigma \delta^2 \left[ 1 - \frac{5}{12} \delta^2 - \frac{5}{6} \delta^2 \right] = 1 - \frac{5}{6} \delta^2 + \sigma \delta^2 \left[ 1 - \frac{15}{12} \delta^2 \right]$$

звідси

$$\frac{\theta}{\theta_{co}} = (1 + \sigma \delta^2) \left( 1 - \frac{15}{12} \delta^2 \right) + \frac{5}{12} \delta^2. \quad (3.29)$$

Знайдемо зворотну залежність

$$\frac{\theta}{\theta_{co}} = 1 + \sigma \delta^2 - \frac{5}{6} \delta^2 - \frac{5}{12} \sigma \delta^4 - \frac{5}{6} \sigma \delta^4$$

Введемо позначення

$$\delta - \frac{5}{6} \equiv m; \frac{15}{12} \delta \equiv n,$$

тоді

$$\frac{\theta}{\theta_{co}} = 1 + m \delta^2 - n \delta^4;$$

або

$$\delta^4 - \mu\delta^2 + \frac{1}{n} \left( \frac{\theta}{\theta_{co}} - 1 \right) = 0;$$

де

$$\mu = \frac{12\delta - 10}{15\delta} \quad (3.30)$$

Рішення біквadratного рівняння

$$\delta^4 - \mu\delta^2 + \frac{1}{n} \left( \frac{\theta}{\theta_{co}} - 1 \right) = 0 \quad (3.31)$$

задає стаціонарне значення намагніченості в залежності від температури

$$D = \mu^2 - \frac{4}{n} \left( \frac{\theta}{\theta_{co}} - 1 \right)$$

$$\delta_{1,2}^2 = \left( \mu \pm \sqrt{\mu^2 - \frac{4}{n} \left( \frac{\theta}{\theta_{co}} - 1 \right)} \right) \frac{1}{2}$$

$$\delta_{1,2,3,4} = \pm \sqrt{\frac{\mu}{2} \pm \frac{1}{2} \sqrt{\mu^2 - \frac{4}{n} \left( \frac{\theta}{\theta_{co}} - 1 \right)}} \quad (3.32)$$

Умова існування стаціонарного рішення:

$$\left( \frac{6\delta - 5}{6\delta^2} \right)^2 - 5 \left( \frac{\theta}{\theta_{co}} - 1 \right) \geq 0 \quad (3.33)$$

### 3.4 Вплив зміни тиску на фазовий перехід

У загальному вигляді сприйнятливість до фазового переходу визначається за формулою:

$$\chi \equiv \frac{\partial \eta_0}{\partial h} = \frac{\partial \delta_0}{\partial h}$$

Для знаходження  $\delta_0$  рівнянням (3.24) знайдемо розв'язок рівняння

$$\frac{\partial \Delta f}{\partial \delta} = 0,$$

при цьому рівняння (3.28), (3.29) з урахуванням рішення  $\delta = 0$  модифікується наступним чином:

$$\left(1 - \frac{5}{6}\delta^2 + \sigma\delta^2\left(1 - \frac{15}{12}\delta^2\right) - \frac{\theta}{\theta_{co}}\right)\delta + h = 0;$$

$$h = \left(\frac{\theta}{\theta_{co}} - 1\right)\delta + \frac{5}{6}\delta^3 - \sigma\delta^3 + \frac{15}{12}\sigma\delta^5;$$

Тоді сприйнятливість, дорівнює

$$\frac{\partial \delta_0}{\partial h} = \frac{1}{\frac{\theta}{\theta_{co}} - 1 + \left(\frac{5}{2} - 3\sigma\right)\delta^2} \quad (3.34)$$

Магнітострикція, тобто зміна намагніченості феромагнетика в магнітному полі, призводить до його деформації.

Це явище пов'язане з обмінними взаємодіями в тілі, оскільки обмін енергії залежить лише від абсолютної величини намагніченості, то її зміна може бути пов'язано лише зі зміною  $M$  в магнітному полі.

Отримаємо температурну залежність стаціонарного параметра порядку

$$\frac{\theta}{\theta_{co}} = 1 - \frac{5}{6}\delta^2 + \sigma\delta^2 - \frac{15}{12}\sigma\delta^4;$$

$$\frac{\theta}{\theta_{co}} = y; \quad y = 1 - \frac{5}{6}x + \sigma x - \frac{15}{12}\sigma x^2;$$

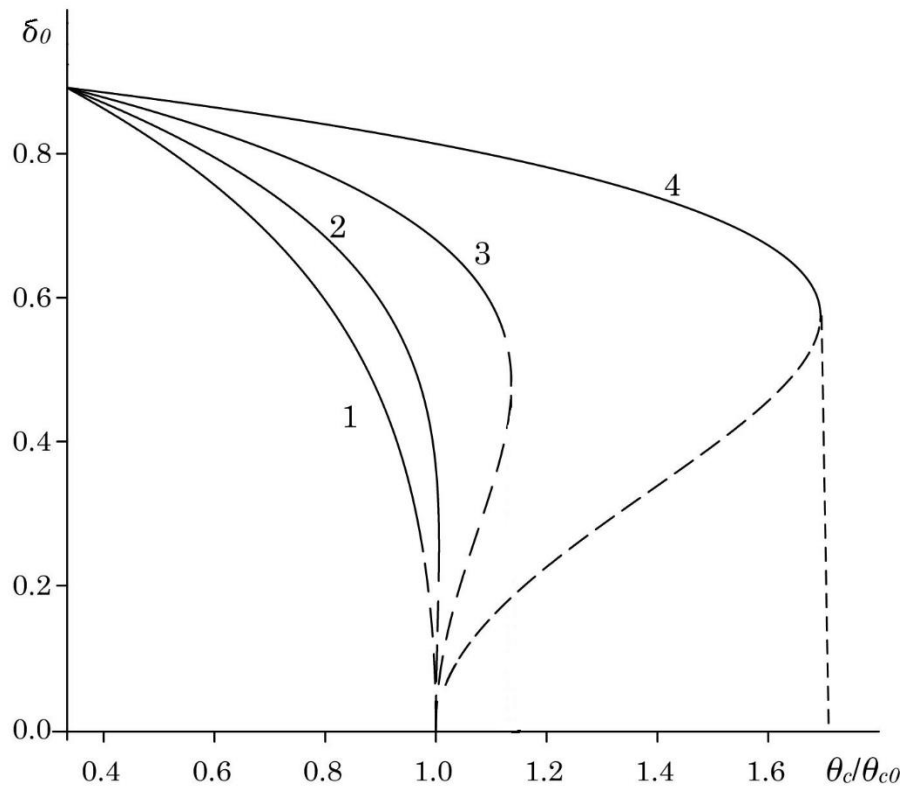


Рис 3.5 – Залежність від температури при  $\sigma = 0,5; 1; 2; 5$

$$x_0 = \frac{6\delta - 5}{15\delta}$$

$$y_0 = y(x_0) = 1 - \frac{5}{6}x_0 + \sigma x_0 - \frac{15}{12}\sigma x_0^2 = \frac{2}{3} + \frac{5}{36} + \frac{\sigma}{5}$$

$$\frac{\theta_c}{\theta_{co}} = \frac{2}{3} + \frac{5}{36\sigma} + \frac{\sigma}{5} \quad (3.35)$$

Ще одним параметром (крім температури) визначаючим характер магнітного фазового переходу є зовнішній надлишковий тиск. Як зазначалося раніше критична температура фазового переходу зменшується при збільшенні тиску за рахунок зміни поверхневого натягу.

З формули (3.26) маємо

$$1 - \theta_{co} = \beta k p;$$

$$P_1 = \frac{1 - \theta_{co1}}{\beta k}; P_2 = \frac{1 - \theta_{co2}}{\beta k};$$

$$p_2 - p_1 = \Delta p = \frac{1 - \theta_{co2} - (1 - \theta_{co1})}{\beta k} = \frac{-\Delta \theta_{co}}{\beta k};$$

$$\Delta p = -\frac{\Delta \theta_{co}}{\beta k}; \frac{\Delta P}{Nk_b T_o} = -\frac{\Delta T_{co}}{T_o \beta K Nk_b T_o}; \Delta P = -\frac{\Delta T_{co}}{T_o} * \frac{1}{\beta K};$$

Отже, в результаті отримаємо

$$\frac{\Delta T_{co}}{T_o} = -\beta K \Delta P \quad (3.36)$$

При зміні тиску на величину  $\Delta P$  температура магнітного переходу кластера змінюється на величину (3.36).

Магнітні фазові переходи першого роду в деяких наносистемах пов'язані з сильними міжкластерними взаємодіями, які призводять до значних напружень в наносистемі. Такі напруження викликають появу величезних тисків, що виникають при спіканні кластерів, або із-за дефектів.

Поведінка може йти за механізмом фазового переходу 2 - го роду в парамагнітний стан.

$$\text{При } \theta = 0, \delta^2 = 1, 0 = 1 - \frac{5}{6} * 1 + \delta * [1 - \frac{15}{12} * 1]$$

$$\delta_c = \frac{2}{3}; \frac{\beta^2 Nk_b T_o K}{2(1 - \beta Nk_b T_o K * \frac{P}{N_k T_o})} > \frac{2}{3};$$

$$\frac{\beta^2 Nk_b T_o K}{(1 - \beta K P)} > \frac{4}{3};$$

$$\beta^2 Nk_b T_o k > \frac{4}{3}(1 - \beta K P);$$



$$P > \frac{1}{\beta K} - \frac{3}{4} \beta N k_b T_o;$$

Фазовий перехід першого роду реалізується при тисках, перевищуючи критичні значення:

$$P > P_c = \frac{1}{\beta K} - \frac{3}{4} \beta N k_b T_o; \quad (3.37)$$

## **РОЗДІЛ 4. ПРАВИЛА ТЕХНІКИ БЕЗПЕКИ ПРИ РОБОТІ ЗА КОМП'ЮТЕРОМ**

Для уникнення негативних наслідків при використуванні комп'ютера треба дотримуватися техніки безпеки. Персональний комп'ютер може задати пряму і непрямую шкоду для здоров'я людини. Непряма шкода непомітна відразу і з'являється при тривалій роботі за ПК. До непрямой шкоди відноситься:

- Негативне і незворотне погіршення зору при синдромі “сухого ока”, а саме зміни на поверхні рогівки ока при низькому зволоженні ока і тривалого часу без моргання очей.
- Неправильна поза при роботі за м – внаслідок чого виникає головна та грудна біль і захворювання суглобів.
- Надмірне навантаження на психіку людини, що призводить до порушення тонуусу і координації при роботі.

При організації праці, що пов'язана з використанням персонального комп'ютера треба звернути особливу увагу на пряму шкоду. Конструкція робочого місця при користуванні ПК грає рішучу роль для безпеки людини.

Перед початком роботи треба перевірити безпечність приладів, а саме:

- В зоні доступності витягнутої руки повинні бути відсутні оголені дроти, які мають потенційну небезпеку при короткому замиканні.
- При знаходженні тріщини або механічних пошкоджень на корпусі ПК треба негайно відключити прилад від електроживлення
- Поверхня монітору потрібна бути чистою, зайві речі не повинні закривати доступ до клавіатури
- При підвищеній вологості не дозволяється вмикати ПК.

- Забороняється займатися очисткою ПК коли він під напругою.
- При відчутті запаху гару потрібно негайно знеструмити персональний комп'ютер.
- При роботі на ПК забороняється доторкатися конденсаторів на материнській платі , або блоку живлення , ці елементи знаходяться під напругою.

При тривалій роботі за комп'ютером окрему увагу варто приділити конструкції робочого місця:

- Клавіатура має бути розміщена оптимально, 10-20 см від столу.
- Робоче місце слід розмістити зліва від джерела світла.
- Монітор комп'ютера має розташовуватися на оптимальній відстані від людини, для безпечної зорової активності, яка становить 700.. 800 мм. Кут нахилу монітора дуже важливий для збереження зору, тому важливо мати монітор з можливістю вільного регулювання нахилу.
- Робочий стілець має бути зручним, спина повинна трохи упиратися в спинку, розмір стільця повинен відповідати зросту людини, ноги повинні упиратися в тверду поверхню.

Періодичні вправи надзвичайно важливі для сидячої роботи:

- Повороти та нахили голови назад і вперед допоможуть відновити кровообіг у мозку, а також м'язи шії.
- Часте моргання допоможе зняти втому очей, а переміщення погляду зліва на право в нерухомому положенні допоможе відновити чіткість зору.
- Розминання спини за допомогою нахилів праворуч і ліворуч і поверненням у вихідне положення є однією з кращих вправ для профілактики викривлення хребта.

- Для зняття втоми рук потрібно зчепити пальці, підняти лікті і повільно повертати кисті пальцями всередину та назовні.

## ВИСНОВКИ

Останнім часом значний прогрес отримало вивчення нанокластерних систем та їх незвичайних властивостей. Знайдено способи регулювання кластерних розмірів, міжкластерних взаємодій і напружень, що дозволяють формувати і змінювати властивості наносистем.

Дана робота присвячена теоретичному вивченню наноструктур і їх властивостей. Було враховано, що різні види кластерів мають особливі властивості, а організація наноструктури з нанокластерів відбувається за тими самими законами, як і формування кристалів з атомів, проте в кластерах є одна істотна відмінність від атомів - вони мають реальну поверхню і реальні міжкластерні кордони.

В нашому дослідженні основна увага була приділена магнітним властивостям нанокластерних систем. Зміна магнітної сприйнятливості кластерів може показати їх природу, а саме, чи є вони слабкими парамагнетиками. Кластери і наночастинки металів при зменшенні розміру втрачають металеві властивості. Наприклад, міжфазні границі і дефекти впливають на магнітні властивості наноструктури міді з домішкою атомів заліза, в результаті пластичних деформації маємо кластери міді розміром 130-150 нм.

Для аналізу магнітних властивостей нанокластерів та дослідження умов переходу між різними магнітними станами було використано аналітичний підхід на основі феноменологічної теорії Ландау. Спочатку був розглянутий об'ємний метод обробки магнітного безладдя, де передбачається існування феромагнетичної взаємодії між магнітними моментами локалізованими в місці розташування атома. Зазвичай передбачалося, що ці взаємодії залежать від простору решітки. Якщо врахувати обмінну взаємодію як функцію параметра решітки або її деформації, то було показано, що магнітний перехід між станами

нанокластерної системи стане фазовим переходом першого роду з безперервною зміною об'єму в точці переходу.

Теоретично доведено, що магнітний безлад має місце, за рахунок фазового переходу першого роду, якщо енергія взаємодії є функцією об'єму решітки і її деформації. Обмінні взаємодії які призводять до впорядкування магнітного стану залежить від міжатомної відстані. Якщо решітка деформується, то спонтанна дисторсія виникає в упорядкованому стані. Були представлені властивості системи, де залежність енергії взаємодії визначається температурою Кюрі, яка залежить від відносної зміни об'єму решітки зі значенням рівноважного значення об'єму за відсутності магнітних взаємодій.

## СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

[1] Спивак Л. В. Физико-Химические основы процессов микро- и нанотехнологии [Электронный ресурс] / Л. В. Спивак, Н. Е. Щепина // Пермь. – 2018.–Режим доступа до ресурсу:

<http://www.psu.ru/files/docs/science/books/uchebnie-posobiya/fiziko-khimiceskie-osnovy-processov-micro-i-nanotehnologii.pdf>.

[2] Олемской А. И. Классификация нанокластеров и наноструктур [Электронный ресурс] / А. И. Олемской, Н. Е. Щепина. – 2012. – Режим доступа до ресурсу: <https://zavantag.com/docs/index-17275595-6.html>.

[3] Кирчанов В. С. Наноматериалы и нанотехнологии [Электронный ресурс] / В. С. Кирчанов, Н. Е. Щепина // Пермский национальный исследовательский политехнический университет. – 2016. – Режим доступа до ресурсу: [https://pstu.ru/files/2/file/kafedra/fpmm/of/Nanomateriali\\_i\\_nanotehnologii\\_bak.pdf](https://pstu.ru/files/2/file/kafedra/fpmm/of/Nanomateriali_i_nanotehnologii_bak.pdf).

[4] Сухно И. В. Углеродные нанотрубки [Электронный ресурс] / И. В. Сухно, В. Ю. Бузько // Краснодар. – 2008. – Режим доступа до ресурсу: [https://www.sgu.ru/sites/default/files/method\\_info/2020/cnt.pdf](https://www.sgu.ru/sites/default/files/method_info/2020/cnt.pdf).

[5] Лозовик Ю. Е. Свойства и нанотехнологическое применение нанотрубок [Электронный ресурс] / Ю. Е. Лозовик, А. М. Попов. – 2007.

[6] Богомолов В. Н. Жидкости в ультратонких каналах // Успехи физических наук.– 1978.– Т. 124. [Электронный ресурс]

[7] Сидоров Л.Н., Юровская М. А., Борщевский А. Я. и др. Фуллерены. — М.: Экзамен, 2005. — 687 с.

[8] Гусев А. И. Нанокристаллические материалы методы и свойства [Электронный ресурс]

[9] C. De Michele, J. Comput. Phys. 229, 3276 (2010).

[10] A.V. Pawar, I. Kretzschmar, Macromol. Rapid Commun. 31, 150 (2010)

- [11] А.Д. Помагайло, А.С. Розенберг, И.Е. Уфлянд, *Наночастицы металлов в кластерах* (Москва: Химия: 2000)
- [12] Ландау Л. Д. Статична фізика / Л. Д. Ландау, Е. М. Ліфшиц.
- [13] T. Vissers, Ph.D. thesis, Utrecht University, [www.colloid.nl](http://www.colloid.nl) (2010)
- [14] P.V. Bean, D.S Rodbell, *Phys Rev.* 126, 104(1962)
- [15] И.П. Суздалев, П.И. Суздалев, *Усп. Хим.* 70, 3 (2001) (I.P. Suzdalev, P.I.Suzdalev, *Usp. Khim.* 70, 3 (2001))
- [16] Dobroserdova A. B. Self-diffusion in bidisperse systems of magnetic nanoparticles / A. B. Dobroserdova, S. S. Kantorovich. // *Physical Review.* – 27. – С. 103.
- [17] Lujten E. Charge Regulation Effects in Nanoparticle Self-Assembly / E. Lujten, T. Curk. // *Physical Review.* – 2021. – №126.
- [18] Programmable two-dimensional nanocrystals assembled from POSS-containing peptoids as efficient artificial light-harvesting systems / [M. Wang, S. Yang, S. Zhang та ін.]. // *Science Advances.* – 2021.
- [19] P. Mu, G. Zhou, C.-L. Chen, 2D nanomaterials assembled from sequence-defined molecules. *Nanostruct. Nanoobjects* 15, 153–166 (2018).
- [20] Z. Su, C. H. Hsu, Z. Gong, X. Feng, J. Huang, R. Zhang, Y. Wang, J. Mao, C. Wesdemiotis, T. Li, S. Seifert, W. Zhang, T. Aida, M. Huang, S. Z. D. Cheng, Identification of a Frank–Kasper Z phase from shape amphiphile self-assembly. *Nat. Chem.* 11, 899–905 (2019).
- [21] T. Buchecker, P. Schmid, I. Grillo, S. Prévost, M. Drechsler, O. Diat, A. Pfitzner, P. Bauduin, Self-assembly of short chain poly-N-isopropylacrylamid Induced by superchaotropic keggин polyoxometalates: From globules to sheets. *J. Am. Chem. Soc.* 141, 6890–6899 (2019).
- [22] Developmental control of plant Rho GTPase nano-organization by the lipid phosphatidylserine. // *Science.* – 2021 – С. 57–62.



[23] Reversible disorder-order transitions in atomic crystal nucleation / [J. Sungho, H. Taeyeong, H. Sang-yeon та ін.]. // *Science*. – 2021. – С. 498–503.

[24] Stratification relieves constraints from steric hindrance in the generation of compact actomyosin asters at the membrane cortex / [A. Das, A. Bhat, S. Mayor та ін.]. // *Science*. – 11.(2021)

[25] Quantum size effects in the magnetic susceptibility of a metallic nanoparticle / [M. Roda-Llordes, C. Gonzalez-Ballester, A. Rubio López та ін.]. // *Physical Review*. –2021- №104.

[26] H. Zheng, G. Luo, A. Zhang, X. Lu, L. He, The synthesis and catalytic applications of nanosized high-entropy alloys. *ChemCatChem* 13, 806–817 (2021).

[27] G. M. Tomboc, T. Kwon, J. Joo, K. Lee, High entropy alloy electrocatalysts: A critical assessment of fabrication and performance. *J. Mater. Chem. A* 8, 14844–14862 (2020).

[28] Optical downfolding method for calculating quasinormal modes of complex nanoparticles. // *Physical Review*. – 17.(2021)

[29] M. Heine, D. Holcman, Asymmetry between pre- and postsynaptic transient nanodomains shapes neuronal communication. *Trends Neurosci.* 43, 182–196 (2020).

[30] L. Groc, D. Choquet, Linking glutamate receptor movements and synapse function. *Science* 368, (2020).