Національна академія наук України
Відділення фізики і астрономії

Наукова рада
з проблеми
“Фізика м’якої речовини”

Короткий підсумок діяльності
у період 2011 - 2015 років

Львів-Київ-2016

Наукова рада з проблеми “Фізика м’якої речовини”. Короткий підсумок діяльності у період 2011-2015 років. – Львів-Київ, 2016. – 227 с.

У книзі представлені вибрані результати робіт із фізики м’якої речовини, які проводилися протягом 2011 – 2015 років у наукових і освітніх установах України і координувалися діяльністю Наукової ради з проблеми “Фізика м’якої речовини” при Відділенні фізики і асторономіі НАН України.

Редакційна колегія

Юхновський І.Р. (відповідальний редактор), Брик Т.М., Булавін Л.А., Волков С.Н., Головко М.Ф., Загородній А.Г., Іванків О.Л., Лев Б.І., Мриглод І.М., Петров Е.Г., Рєзніков Ю.О., Томчук П.М., Трохимчук А.Д., Шестопалова Г.В.

В основі зображення на обкладинці – фотографія, отримана Олегом Лаврентовичем (Інститут рідких кристалів при Кентському університеті, Огайо, США)

© Інститут фізики конденсованих систем НАН України, 2016

Зміст

Передмова 5
Структура Наукової ради 8
Склад секції статистичної фізики..... 9
Склад секції фізики рідкого стану..... 10
Склад секції рідких кристалів..... 11
Склад секції макромолекулярних та біологічних систем..... 12
Список установ..... 13
Короткі наукові огляди..... 15
М.Ф. Головко, Т.М. Пацаган, В.І. Шмотолоха. Властивості плинів у невпорядкованих пористих середовищах..... 15
О.В. Чалий. Вплив обмеженості на фазові переходи в м'якій речовині..... 23
О.В. Золотарюк, Л.С. Брижик, Я.О. Золотарюк. Солітонна динаміка в м’яких молекулярних структурах..... 34
М.І. Лебовка**.** Моделювання процесів самоорганізації протяжних об’єктів, адсорбованих на 2D поверхні…..... 44
Я.М. Ільницький, М.Саф’яннікова, Д.Неєр, М.П.Аллен. Ефекти пам’яті в рідкокристалічних еластомерах..... 52
Л.М. Лисецький, С.С.Міненко, О.М.Самойлов. Вуглецеві нанотрубки в рідкокристалічних середовищах: Прояви структурних особливостей в аномальних властивостях дисперсій…… 59
Ю.О. Плевачук. Електрофізичні властивості нових перспективних розплавів для безсвинцевих припоїв..... 65
Г.І. Довбешко. Взаємодія наночастинок та лікарських препаратів з біологічними макромолекулами та мембранами……... 72
Г.В. Шестопалова. Фізичні принципи побудови і властивостей білків і нуклеїнових кислот..... 79
В.Л. Карбівський. Апатитоподібні структури: синтез, властивості, застосування..... 86
Основні результати……. 97
Анотації вибраних результатів наукових досліджень
1. Статистична фізика..... 151
Аналітичні методи в теорії м'якої речовини……..... 159
Фізика нерівноважних процесів..... 169
Комп’ютерне моделювання м’кої речовини..... 171
2. Фізика рідкого стану..... 176
Дослідження структури, експерименти по дифракції та розсіянню..... 176
Квантові рідини..... 179

Рідкі метали та сплави..... 180
3. Рідкі кристали..... 182
4. Макромолекулярні та біологічні системи..... 189
Довідкові матеріали …..... 199
Монографії..... 199
Підручники..... 200
Тематичні збірники..... 201
Розділи в монографіях…… 201
Координаційна діяльність…….. 203
Відзнаки: премії, нагороди..... 209
Участь в організації конференцій…….. 212
Контакти..... 217

Передмова

У цій книзі Наукова рада з проблеми “Фізика м’якої речовини” при Відділенні фізики і астрономії НАН України представляє результати досліджень з фізики м’якої речовини, що проводились у наукових і освітніх закладах України і координувались Науковою радою протягом останніх п’яти років. Це вже третє видання такого типу. Перші два з них були опубліковані, відповідно, в книгах “Наукова рада з проблеми “Фізика м’якої речовини”.Короткий підсумок діяльності у період до 2006 року”. - Львів-Київ, 2006 та “Наукова рада з проблеми “Фізика м’якої речовини”. Короткий підсумок діяльності у 2006-2010 роках”. Львів-Київ, 2011.

Поняття м’якої речовини виникло понад сорок років тому в групі французького вченого П’єра-Жіля де Жена, лауреата Нобелівської премії, іноземного члена НАН України. М’яка речовина охоплює різноманітні фізичні стани конденсованої речовини, що легко деформуються тепловими флуктуаціями або механічними напруженнями. Серед об’єктів м’якої речовини – рідини, колоїдні системи, рідкі кристали, полімерні та макромолекулярні системи, гранульовані та сипучі матеріали, а також різноманітні біологічні об’єкти. Незважаючи на розмаїття цих матеріалів, вони мають ряд спільних рис. Характеризуючи м’яку речовину, П.-Ж. де Жен у своїй Нобелівській лекції в 1991 році відзначив дві її харатерні риси, а саме складність та гнучкість (м’якість). Складність м’якої речовини проявляється, перш за все, у відсутності простих та наочних уявлень про її будову, таких як, наприклад, поняття ідеального газу для газів чи поняття кристалічної гратки для кристалічних твердих тіл. Структура м’якої речовини має імовірнісний характер. Тому для розуміння та інтерпретації властивостей м’якої речовини виникає потреба у використанні методів статистичної фізики. При цьому, на мікроскопічному рівні структура м’якої речовини характеризується ближнім порядком. У більшості об’єктів м’яка речовина організується у мезоскопічні структури, внаслідок чого в них виникає також мезоскопічне впорядкування. Властивості цих мезоскопічних утворень і взаємодія між ними визначають макроскопічні властивості м’якої речовини. В цьому і полягає основна складність побудови мікроскопічної теорії м’якої речовини, яка повинна передбачити як утворення таких мезоскопічних структур та взаємодію між ними на основі атомно-молекулярних уявлень, так і спрогнозувати макроскопічні властивості.

М’яка речовина, як і тверде тіло, характеризується достатньо високою об’ємною стисливістю. Проте внаслідок наявності теплових флуктуацій і нерегулярності структури вона має дуже низький коефіцієнт зсувного тиску. Завдяки цьому м’яка речовина володіє достатньою гнучкістю, що власне і приводить до її м’якості, що в загальному випадку проявляється в наявності достатньо великої функції відгуку. В цілому м’якість м’якої речовини

зумовлює широку багатогранність та унікальність її властивостей, що переважно не спостерігаються у твердотільних системах. Незважаючи на різні форми матеріалів м'якої речовини, більшість її властивостей мають спільну фізико-хімічну природу, зумовлену багатьма внутрішніми ступенями вільності, слабкими взаємодіями між структурними елементами та витонченим балансом між ентропійними та ентальпійними вкладами. Усвідомлення того, що м'яка речовина включає незліченні приклади порушення симетрії, узагальненої пружності та безліч флуктуюючих ступенів вільності призвело до ренесансу таких класичних напрямків у фізиці, як, наприклад, фізика рідин (неньютонівські рідини та структуровані середовища) або ж фізика пружності (мембрани, волокна, анізотропні мережі). Успіхи в біологічних та медичних дослідженнях безпосередньо пов'язані з розвитком фізики м'якої речовини. Одним з важливих моментів розуміння ролі м'якої речовини у фізиці живого стає усвідомлення існування двох напрямків у біофізичних дослідженнях: фізико-хімічного та синергетичного, останній з яких базується на розгляді біологічних об'єктів як складних систем.

Ряд аспектів, пов'язаних з особливостями м'якої речовини і розвитком цього напрямку досліджень в Україні, представлені в попередніх звітах, що підбивають підсумок діяльності Наукової ради до 2010 року. В цій книзі поряд із коротким викладом основних здобутків різних наукових груп представлено також короткі огляди провідних українських вчених. Новим у цій книзі є представлення найважливіших наукових результатів різних наукових груп. Сподіваємося, що це допоможе краще скласти уявлення про стан наукових досліджень у галузі м'якої речовини в Україні.

Роботи українських вчених у галузі фізики м'якої речовини знаходять визнання як в Україні, так і за кордоном. Так, колектив авторів у складі Л.А. Булавіна, В.М. Уварова, В.М. Антонова, М.О. Стржемечного, В.О. Карачевцева, А.І. Прохватілова, О.В. Долбина, С.В. Лубенця, М.І. Лебовки та С.Г. Шарапова за цикл наукових праць "Квантові ефекти і структурна самоорганізація у нових багатофункціональних наноматеріалах" удостоєний Державної премії в галузі науки і техніки за 2011 рік, а колектив авторів у складі В.О. Ямпольського, Б.О. Іванова, Є.Д. Білоколоса, О.В. Золотарюка, Л.С. Брижик, Я.О. Золотарюка, О.С. Коновалова, О.К. Колежука, П.І. Голода та Ю.С.Ківшара за цикл наукових праць "Нелінійні хвилі та солітони у фізиці конденсованого середовища" удостоєний Державної премії в галузі науки і техніки за 2013 рік. Д.ф.-м.н. Л.С. Брижик за вагомий внесок у дослідження взаємодії електромагнітних полів із біосистемами у 2011 р. удостоєна Золотої медалі імені Іллі Пригожина. Ю.А. Рєзніков, О.В. Ярощук та В.Ю. Решетняк за цикл робіт по фотоорієнтації рідких кристалів у 2012 р. удостоєні премії НАН України імені А.Ф. Приходько. Ю.Б. Гайдідей, Б.І. Лев та І.В. Стасюк за цикл робіт "Теорія динамічних та стохастичних

властивостей конденсованих систем з конкуруючими взаємодіями” у 2013 р. удостоєні премії НАН України імені О.С. Давидова.

Протягом звітного періоду структура ради не зазнала суттєвих змін, хоча дещо оновлено персональний склад ради. На жаль, відійшли у вічність члени Ради Олємской О.І., Антонченко В.Я., Харкянен В.М.

У діяльності Наукової ради набули подальшого розвитку форми, започатковані в попередньому звітному періоді. Регулярно, через кожні два роки, проводяться у Києві Міжнародні конференції “Фізика рідин: Сучасні проблеми” (академік НАН України Булавін Л.А.). Щороку у Львові на початку листопада відбуваються Робочі наради з актуальних проблем фізики м’якої речовини, на яких обговорюються також біжучі проблеми та плани роботи Наукової ради. Наукова рада працює у тісному контакті з міжнародними науковими організаціями, зокрема Європейською та Японською групами з дослідження молекулярних рідин (EMLG/JMLG), Міжнародним центром з рідких кристалів, Міжнародним товариством інформаційних дисплеїв тощо.

До збірника включені матеріали, що були надіслані головами секцій і членами Ради. Укладачі свідомі того, що вклад основних здобутків не може претендувати на повноту і вичерпність

На закінчення ми висловлюємо щиру подяку всім, хто сприяв і допомагав у підготовці цього видання до друку. Ми будемо також вдячні всім за пропозиції щодо покращення роботи Ради.

І.Р. Юхновський, М.Ф. Головко

Львів, квітень, 2016 року

Структура Наукової ради з проблеми
“Фізика м’якої речовини”

Голова
Юхновський І.Р.

Заступники голови
Булавін Л.А., Головко М.Ф.

Секретарі
Брик Т.М., Трохимчук А.Д.

Секції
Статистична фізика
Фізика рідкого стану
Рідкі кристали
Макромолекулярні та біологічні системи

Адреса
Наукова рада з проблеми “Фізика м’якої речовини”
ІФКС НАН України, 79011 Львів, вул. Свєнціцького, 1
e-mail: softmatter@icmp.lviv.ua www.icmp.lviv.ua/~softmatter

Бюро

Юхновський І.Р.,	акад. НАН України, ІФКС НАН України, Львів-Київ
Булавін Л.А.,	акад. НАН України, КНУ ім. Тараса Шевченка, Київ
Головко М.Ф.,	чл.–кор. НАН України, ІФКС НАН України, Львів
Брик Т.М.,	д.ф.–м.н., ІФКС НАН України, Львів
Трохимчук А.Д.,	д.ф.–м.н., ІФКС НАН України, Львів
Загородній А.Г.,	акад. НАН України, ІТФ ім. М.М.Боголюбова НАН України, Київ
Мриглод І.М.,	акад. НАН України, ІФКС НАН України, Львів
Петров Е.Г.,	чл.–кор. НАН України, ІТФ ім. М.М.Боголюбова НАН України, Київ
Сугаков В.Й.,	чл.–кор. НАН України, ІЯД НАН України, Київ
Томчук П.М.,	чл.–кор. НАН України, ІФ НАН України, Київ

Секція статистичної фізики

Головко М. Ф.,	чл.–кор. НАН України, ІФКС НАН України, Львів – голова
Калюжний Ю.В.,	д.ф.–м.н., ІФКС НАН України, Львів – секретар
Бакай О.С.,	акад. НАН України, ННЦ ХФТІ, Харків
Загородній А.Г,	акад. НАН України, ІТФ ім. М.М.Боголюбова НАН України, Київ
Мриглод І.М.,	акад. НАН України, ІФКС НАН України, Львів
Пелетмінський С.В.,	акад. НАН України, ННЦ ХФТІ, Харків
Слюсаренко Ю.В.,	чл.–кор. НАН України, ННЦ ХФТІ, Харків
Стасюк І.В.,	чл.–кор. НАН України, ІФКС НАН України, Львів
Адамян В.М.,	д.ф.–м.н., ОНУ імені І.І. Мечнікова, Одеса
Брик Т.М.,	д.ф.–м.н., ІФКС НАН України, Львів
Вакарчук І. О.,	д.ф.–м.н., ЛНУ імені Івана Франка, Львів
Гончар М.С.,	д.ф.–м.н., ІТФ ім. М.М.Боголюбова НАН України, Київ
Ковалевський М.Ю.,	д.ф.–м.н., ННЦ ХФТІ, Харків
Олємськой О.І.,	д.ф.–м.н., ІПФ НАН України, Суми
Пацаган О.В.,	д.ф.–м.н., ІФКС НАН України, Львів
Сисоєв В.М.,	д.ф.–м.н., КНУ імені Тараса Шевченка, Київ
Токарчук М. В.,	д. ф.–м. н., ІФКС НАН України, Львів

Секція фізики рідкого стану

Булавін Л.А.,	акад. НАН України, КНУ імені Тараса Шевченка, Київ – голова
Остапчук Ю.Л.,	к.ф.-м.н., КНУ імені Тараса Шевченка, Київ – секретар
Рудавський Е.Я.,	чл.–кор. НАН України, ФТІНТ ім. Б.І.Вєркіна НАН України, Харків
Слісенко В.І.,	чл.–кор. НАН України, ІЯД НАН України, Київ
Антонченко В.Я.,	д.ф.–м.н., ІТФ ім. М.М.Боголюбова НАН України, Київ
Альохін О.Д.,	д.ф.-м.н., КНУ імені Тараса Шевченка, Київ
Атамась Н.О.,	д.ф.–м.н., КНУ імені Тараса Шевченка, Київ
Вільчинський С.Й.,	д.ф.–м.н., КНУ імені Тараса Шевченка, Київ
Гаврюшенко Д.А.,	д.ф.–м.н., КНУ імені Тараса Шевченка, Київ
Клепко В.В.,	д.ф.–м.н., ІХВМС НАН України, Київ
Козловський М.П.,	д.ф.–м.н., 1ФКС НАН України, Львів
Лебовка М.І.,	д.ф.–м.н., ІБХ НАН України, Київ
Мазур В.О.,	д.ф.–м.н., Одеська державна академія холоду, Одеса
Маломуж М.П.,	д.ф.–м.н., ОНУ імені І.І.Мечникова, Одеса
Мудрий С. І.,	д.ф.–м.н., ЛНУ імені Івана Франка, Львів
Носенко В.К.,	д.ф.–м.н., 1МФ ім.Г.В.Курдюмова НАН України, Київ
Плевачук Ю.О.	д.ф.–м.н., ЛНУ імені Івана Франка, Львів
Трохимчук А.Д.,	д.ф.–м.н., ІФКС НАН України, Львів
Чалий О.В.,	д.ф.–м.н., НМУ ім.О.О.Богомольця, Київ

Секція рідких кристалів

Томчук П.М.,	чл.–кор. НАН України, ІФ НАН України, Київ – голова
Лев Б.І,	чл.–кор. НАН України, ІТФ ім.М.М.Боголюбова НАН України, Київ – заступник голови
Рєзніков Ю.О. ,	д.ф.–м.н., ІФ НАН України, Київ – заступник голови
Назаренко В.Г.,	д.ф.–м.н., ІФ НАН України, Київ – секретар
Сорокін В.М.,	чл.–кор. НАН України, ІФН ім. В.Є.Лашкарьова НАН України, Київ
Сугаков В.Й.,	чл.–кор. НАН України, ІЯФ НАН України, Київ
Гриценко М.І,	д.ф.–м.н.,Чернігівський педагогічний інститут,Чернігів
Ільницький Я.М.,	д.ф.-м.н., ІФКС НАН України, Львів
Кисельов О.Д.,	д.ф.–м.н., ІФ НАН України, Київ
Лисецький Л.М.,	д.ф.–м.н., Інститут сцинтиляційних матеріалів НТК ІМ НАН України, Харків
Микитюк З.М.,	д.т.н., Національний університет “Львівська політехніка”, Львів
Настишин Ю.А.	д.ф.-м.н., Інститут фізичної оптики МОН України, Львів
Пергаменщик В.М.,	д.ф.–м.н., ІФ НАН України, Київ
Погорєлов В.Є.,	д.ф.–м.н., КНУ імені Тараса Шевченка, Київ
Решетняк В.Ю.,	д.ф.–м.н., КНУ імені Тараса Шевченка, Київ

Секція макромолекулярних та біологічних систем

Петров Е.Г.,	чл.–кор. НАН України, ІТФ ім.М.М.Боголюбова НАН України, Київ – голова
Волков С.Н.,	д.ф.–м.н., ІТФ ім.М.М.Боголюбова НАН України, Київ – секретар
Веселовський М.С.,	акад. НАН України, Інститут фізіології НАН України, Київ
Головач Ю.В.,	чл.-кор. НАН України, ІФКС НАН України, Львів
Корнелюк О.І.,	чл.-кор. НАН України, ІМБГ НАН України, Київ
Стойка Р.С.,	чл.-кор. НАН України, Інститут біології клітини НАН України, Львів
Суходуб Л.Ф.,	чл.-кор. НАН України, ІПФ НАН України, Суми
Благой Ю.П.	д.ф.-м.н., ФТІНТ ім. Б.І.Вєркіна НАН України, Харків
Брижик Л.С.	д.ф.-м.н., ІТФ ім. М.М.Боголюбова НАН України, Київ
Висоцький В.І.	д.ф.-м.н., КНУ імені Тараса Шевченка, Київ
Гайдідей Ю.Б.	д.ф.–м.н., ІТФ ім. М.М.Боголюбова НАН України, Київ
Довбешко Г.І.	д.ф.–м.н., ІФ НАН України, Київ
Забашта Ю.Ф.,	д.ф.–м.н., КНУ імені Тараса Шевченка, Київ
Карачевцев В.О.,	д.ф.–м.н., ФТІНТ ім.Б.І.Вєркіна НАН України, Харків
Карбівський В.Л.	д.ф.–м.н., 1МФ ім.Г.В.Курдюмова НАН України, Київ
Малєєв В.Я.,	д.ф.–м.н., ІРЕ ім.О.Я.Усикова, НАН України, Харків
Харкянен В.М.,	д.ф.–м.н., ІФ НАН України, Київ
Христофоров Л.М.,	д.ф.-м.н., ІТФ ім.М.М.Боголюбова НАН України, Київ
Шестопалова Г.В.	д.ф.-м.н., ІРЕ ім.О.Я.Усикова НАН України, Харків

Список установ,
діяльність яких у галузі фізики м'якої речовини
координується науковою радою

- Інститут фізики (ІФ) НАН України, Київ
- Інститут теоретичної фізики (ІТФ) ім. М.М. Боголюбова НАН України, Київ
- Фізико-технічний інститут низьких температур (ФТІНТ) ім. Б.І. Вєркіна, Харків
- Інститут фізики конденсованих систем (ІФКС) НАН України, Львів
- Національний науковий центр "Харківський фізико–технічний інститут" (ННЦ ХФТІ) НАН України, Харків
- Інститут металофізики (ІМФ) ім. Г.В. Курдюмова НАН України, Київ
- Інститут ядерних досліджень (ІЯД) НАН України, Київ
- Інститут фізики напівпровідників (ІФН) ім. В.Є. Лашкарьова НАН України, Київ
- Інститут радіофізики та електроніки (ІРЕ) ім. О.Я. Усикова НАН України, Харків
- Радіоастрономічний інститут (РІ) НАН України, Харків
- Інститут прикладної фізики (ІПФ) НАН України, Суми
- Донецький фізико–технічний інститут (ДонФТІ) ім. О.О. Галкіна НАН України, Донецьк
- Інститут магнетизму (ІМаг) НАН та МОН України, Київ
- Інститут прикладних проблем фізики і біофізики (ІППФБ) НАН України, Київ
- Інститут фізики гірничих процесів (ІФГП) НАН України, Донецьк
- Міжнародний центр "Інститут прикладної оптики" (МЦ ІПО) НАН України, Київ
- Інститут сцинтиляційних матеріалів НАН України, НТК "Інститут монокристалів" (НТК ІМ), Харків

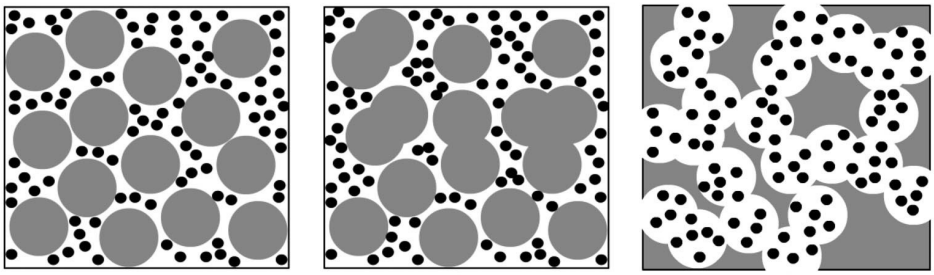
- Інститут проблем безпеки атомних електростанцій (ІПБАЕ) НАН України, Чорнобиль-Київ
- Інститути Секції хімічних і біологічних наук НАН України
- Київський національний університет (КНУ) імені Тараса Шевченка, Київ
- Львівський національний університет (ЛНУ) імені Івана Франка, Львів
- Одеський національний університет (ОНУ) імені І.І. Мечникова, Одеса
- Сумський державний університет (СДУ), Суми
- Харківський національний університет (ХНУ) імені В.Н. Каразіна, Харків
- Національний університет “Львівська політехніка” (НУ ЛП), Львів

КОРОТКІ НАУКОВІ ОГЛЯДИ З АКТУАЛЬНИХ ПРОБЛЕМ ФІЗИКИ М'ЯКОЇ РЕЧОВИНИ

Властивості плинів у невпорядкованих пористих середовищах

М.Ф. Головко, Т.М. Пацаган, В.І. Шмотолоха
(Інститут фізики конденсованих систем НАН України)

Властивості плинів (рідин та газів) у пористих середовищах із розмірами пор від кількох до сотень нанометрів можуть зазнавати значних змін. Особливості статистико-механічного опису плинів у пористих середовищах обумовлені необхідністю проведення подвійного усереднення: звичайного гібсівського усереднення по конфігураціях частинок плину і додаткового усереднення термодинамічних функцій по всіх можливих реалізаціях матричних частинок. Перші аналітичні результати для плину твердих сфер у найпростіших матрицях, представлених на рис. 1, були отримані в роботах [1-6] шляхом узагальнення методу масштабної частинки SPT (scaled particle theory), розробленого раніше для опису плину твердих сфер [7].



a) b) c)

Рис. 1. Схематичне представлення різних моделей невпорядкованого пористого середовища.

Метод SPT базується на введенні в систему додаткової масштабної частинки змінних розмірів і розрахунку роботи, яку потрібно затратити для введення цієї частинки. В основі розрахунку лежить комбінація точного виразу для частинки безмежно малих розмірів і термодинамічного розгляду для частинки макроскопічних розмірів. Отримані результати включають три види пористостей, що описують пористе середовище. Перша з них, так звана геометрична пористість ϕ_0, характеризує вільний об'єм для плину. Другою є термодинамічна пористість ϕ, яка визначається хімічним потенціалом плину при безмежному розведенні і характеризує адсорбцію плину в матриці, вільній від плину. Нарешті, третя пористість ϕ^* вимірюється максимальною упаковкою плину в пористому середовищі і не перевищує відповідного значення в одномірному випадку [3]

$$\phi^* = \frac{\phi\phi_0}{\phi_0 - \phi} \ln \frac{\phi_0}{\phi}. \qquad (1)$$

Отримані аналітичні результати для моделі твердих сфер у пористому середовищі були використані як базисна модель для опису простих [4, 8], асоціативних [9] та іонних [10, 11] рідин у пористих середовищах. Ці результати були також узагальнені на моделі несферичних твердих тіл [6] і використані для опису несферичних анізотропних рідин [6, 12] у пористому середовищі. Результати для моделі твердих сфер недавно були узагальнені на випадок сумішей твердих сфер [13], що в майбутньому дозволить їх використовувати в теорії різноманітних розчинів у пористих середовищах.

Зупинимось на деяких із цих результатів більш детально. На рис. 2 представлено вплив пористого середовища на фазову діаграму простого плину твердих сфер розмірами σ_1 з притягальною взаємодією, вибраною у формі потенціалу Ленарда-Джонса [8]

$$U_{11}(r) = 4\varepsilon\left[\left(\frac{\sigma_1}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma_1}{r}\right)^{6}\right], \qquad r > \sigma_1, \qquad (2)$$

де ε - глибина потенціальної ями.

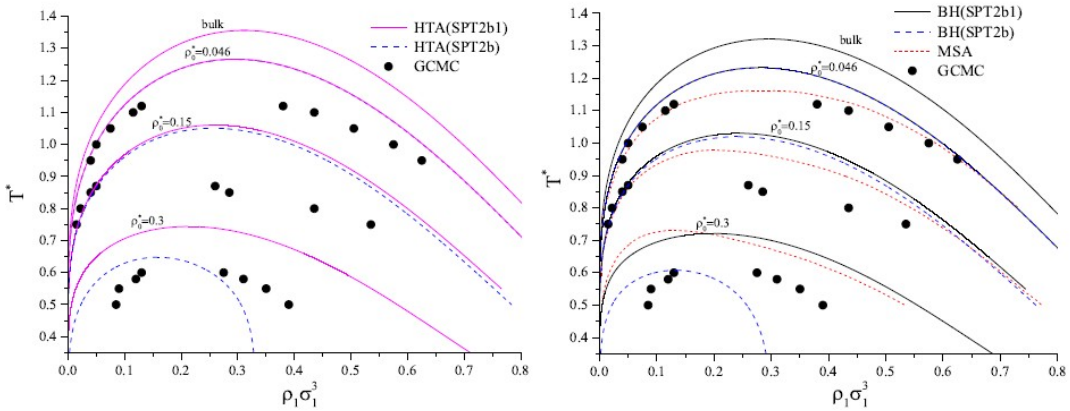


Рис. 2. Вплив пористого середовища на фазову діаграму рідина-газ простих плинів в координатах $\rho_1\sigma_1^3$, $T^* = kT/\varepsilon$ при різних густинах твердосферної матриці $\rho_0^* = \rho_0\sigma_0^3 = 0.046;\ 0.15;\ 0.30$.

Дослідження було проведено в рамках наближень, добре відомих у теорії простих рідин [14], таких як: наближення Ван дер Ваальса, високотемпературне наближення (HTA), наближення Баркера-Хендерсона (BH) і середньосферичне наближення (MSA). Для вияснення придатності використаних наближень на рисунку приведені також дані комп'ютерного моделювання, отримані в рамках методу Монте-Карло в гібсівському ансамблі GEMC [15]. Опис базисної моделі твердих сфер здійснено в рамках двох наближень – SPT2b і SPT2b1. Як видно з рис. 2, всі розглянуті наближення якісно коректно відтворюють основну тенденцію впливу пористого середовища на фазову поведінку фазової діаграми рідина-газ, яка

полягає у звуженні фазової діаграми і зсуві критичної точки в сторону менших густин і температур. Відхилення між теоретичними передбаченнями і даними комп'ютерного моделювання в околі критичної точки зумовлені необхідністю використання ренормалізаційних підходів у цій області [16]. В рамках методу масштабної частинки було отримано також аналітичний вираз для контактного значення бінарної функції розподілу плину твердих сфер у пористому середовищі [9], що дало змогу узагальнити методи, розроблені в теорії асоціативних рідин на випадок наявності пористого середовища. Одним із прикладів таких об'єктів є система функціоналізованих колоїдів у пористому середовищі, схематично представлена на рис. 3. Колоїдні частинки в такій системі мають на поверхні три або більше функціональних груп, зв'язування яких веде до кластеризації колоїдів. При цьому в перколяційній області, коли кластери стають безмежно великими, в системі відбувається фазовий перехід рідина-газ виключно за рахунок зв'язування колоїдів. Особливістю цього переходу є те, що рідка фаза, включаючи критичну точку, повністю знаходиться в перколяційній області. Наявність пористого середовища зсуває фазову діаграму в область менших густин і нижчих температур, одночасно розширюючи перколяційну область. Відповідні результати для колоїдів із чотирма функціональними точками в пористих середовищах, утворених твердосферною матрицею і матрицею твердих сфер, що перетинаються, для двох значень $\tau = \sigma_1 / \sigma_0$, проілюстровані на рис. 4 [9]. Для випадку відсутності пористого середовища $(\phi_0 = 1)$ представлені також дані комп'ютерного моделювання [17].

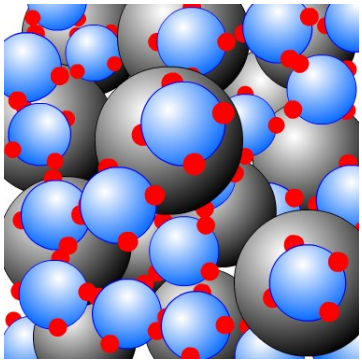


Рис. 3. Модель функціонального колоїду в пористому середовищі.

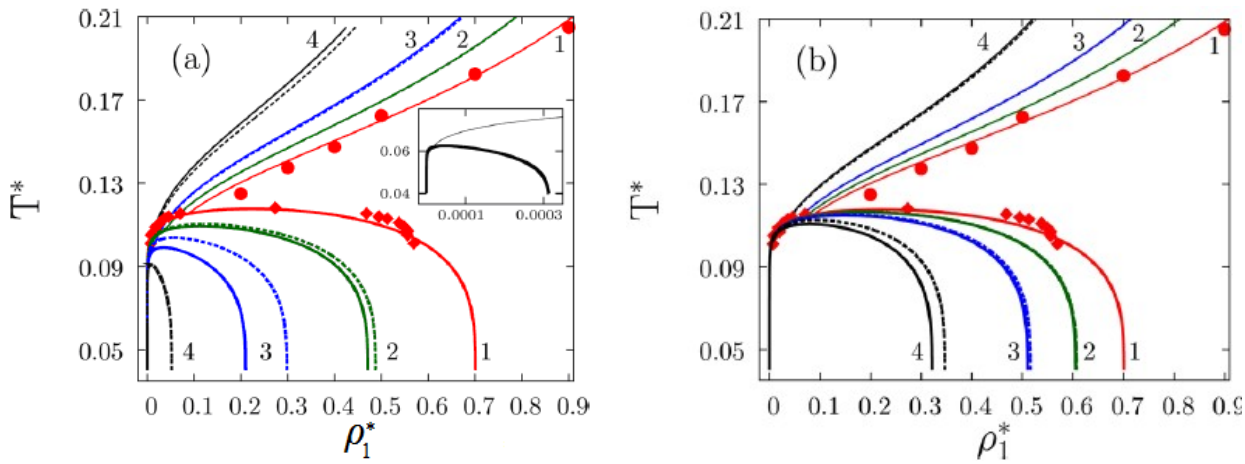


Рис. 4. Фазова діаграма рідина-газ і лінія порогу перколяції для функціонального колоїду в матриці твердих сфер (суцільні лінії) та твердих сфер, що перекриваються (пунктирні лінії), при $\tau = 1$ (а) та $\tau = 1/5$ (в) при: 1) $\phi_0 = 1$; 2) $\phi_0 = 0.9$; 3) $\phi_0 = 0.8$; 4) $\phi_0 = 0.6$.

Комбінуючи методи масштабної частинки та колективних змінних із методом реплік, а також поєднуючи їх із методами теорії асоціативних рідин, в [10, 11] було проведено дослідження впливу пористого середовища на фазовий перехід газ-рідина в іонних плинах. Відповідні результати представлені на рис. 5. З рисунка видно, як і для попередньо розглянутих систем, вплив пористого середовища веде до звуження фазової діаграми та зсуву критичної точки в сторону менших густин і температур. Для випадку відсутності пористого середовища $(\phi_0 = 1)$ на рис. 5 представлені також дані комп'ютерного моделювання [18] іонного плину та плину повністю димеризованих іонів, які позначені, відповідно, чорними і світлими колами.

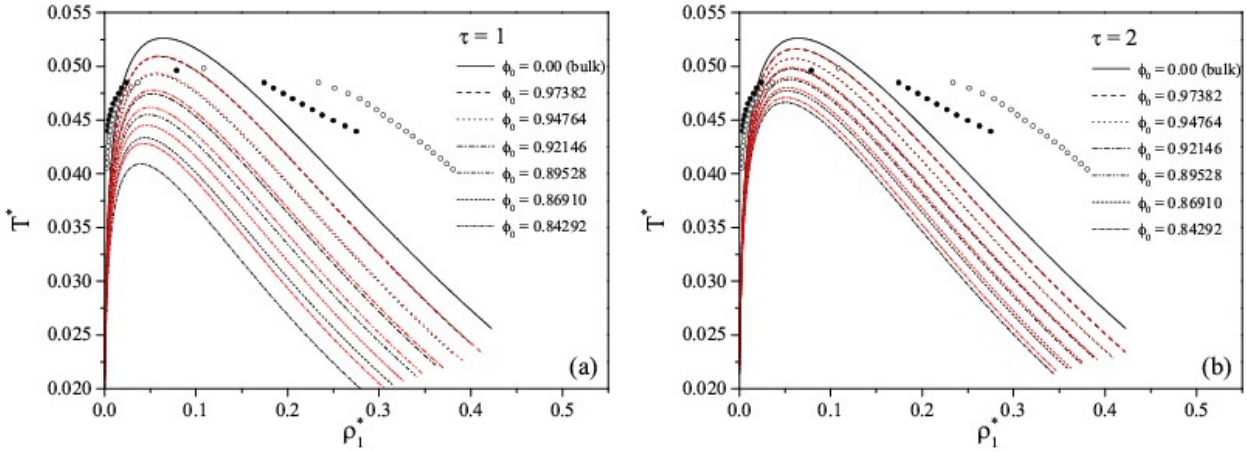


Рис. 5. Фазова діаграма газ-рідина для іонного плину в пористому середовищі в твердосферній матриці (чорні лінії) та матриці твердих сфер, що перекриваються (червоні лінії), при різних значеннях пористості ϕ_0.

Накінець зупинимось на анізотропних плинах, у яких завдяки несферичності форми молекул або завдяки анізотропному притяганню можливе утворення орієнтаційно впорядкованої фази. Для опису впливу несферичності молекул в [6] було узагальнено метод масштабної частинки на плин твердих сфероциліндрів довжиною L_1 і діаметром D_1 в пористому середовищі. Відповідна фазова діаграма для системи твердих сфероциліндрів у твердосферному пористому середовищі при $L_1 / D_1 = 20$ представлена на рис. 6. Як видно з цього рисунка, зі збільшенням густини $C = \frac{1}{4}\pi\rho_1 L_1^2 D_1$ в системі відбувається слабкий фазовий перехід першого роду з ізотропної в орієнтаційно впорядковану нематичну фазу N. При цьому зі зменшенням пористості середовища ϕ_0 фазовий перехід зміщується в сторону менших густин плину. Отримані результати добре узгоджуються з відповідними даними комп'ютерного моделювання [19].

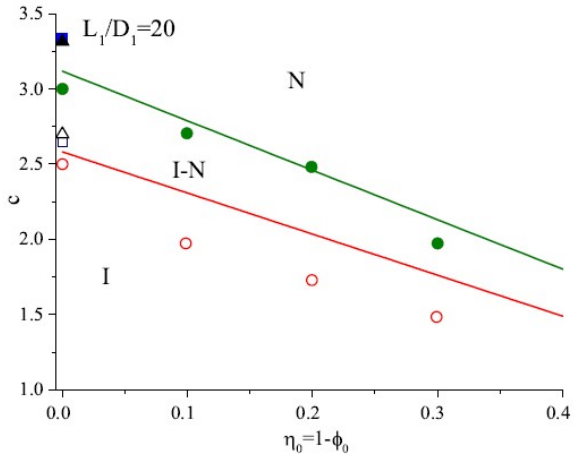


Рис. 6. Лінії співіснування ізотропної та нематичної фаз для системи твердих сфероциліндрів у твердосферній матриці.

В роботах [6, 12] отримані результати для системи твердих сфероциліндрів у пористому середовищі були використані як базові для врахування притягальної анізотропної взаємодії у формі узагальненого потенціалу Ленарда-Джонса

$$U_{11}\left(r,\Omega_1\Omega_2\right) = U_{LJ}\left(\frac{\sigma\left(\Omega_1\Omega_2\Omega_r\right)}{r}\right)\left[1+\chi P_2\left(\cos\vartheta_{12}\right)\right], \quad r > \sigma\left(\Omega_1\Omega_2\Omega_r\right). \tag{3}$$

де $U_{LJ}\left(\frac{\sigma\left(\Omega_1\Omega_2\Omega_r\right)}{r}\right)$ має форму потенціалу Ленарда-Джонса (4) із заміною σ_1 на $\sigma\left(\Omega_1\Omega_2\Omega_r\right)$, $P_2(\cos\vartheta_{12})$ – поліном Лежандра другого порядку, ϑ_{12} – кут між головними осями взаємодіючих молекул, $\sigma\left(\Omega_1\Omega_2\Omega_r\right)$ – контактна відстань між взаємодіючими молекулами, що залежить від їх орієнтації Ω_1 і Ω_2 та

орієнтації вектора відстані $\vec{r}_{12}$ між центрами мас молекул, параметр χ – характеризує ступінь анізотропії притягальної взаємодії.

Результати досліджень впливу параметра χ при різних пористостях ϕ_0 та різних значеннях параметра L_1 / D_1 приведені на рис. 7 у вигляді фазових діаграм у "координатах безрозмірна густина $\eta_1 = \rho_1 \mathrm{v}_1$ – безрозмірна температура $T^* = kT / \varepsilon_0$". Для порівняння впливу параметра χ на рисунках пунктирними лініями представлені також результати для $\chi = 0$. Зокрема, випадок (a) відповідає фазовій діаграмі системи твердих сфер з ізотропною та анізотропною взаємодіями при $\chi = 0.3$ в пористому середовищі з $\phi_0 = 0.8$ та $\tau = 1/3$. Для порівняння приведено також фазову діаграму при відсутності пористого середовища $\phi_0 = 1$. Як видно з рисунка при малих густинах реалізується газова фаза G. При збільшенні густини виникає рідка фаза L, яка при дальшому збільшенні густини переходить у нематичну фазу N, яка виникає виключно завдяки анізотропії притягальної взаємодії. З пониженням температури область переходу рідина-газ переходить у потрійну точку газ-рідина-нематик (GLN), нижче якої має місце перехід газ-нематик (GN). Наявність пористого середовища зсуває фазову діаграму в область нижчих густин і температур.

Вплив параметра L_1 / D_1, відповідального за анізотропію форми молекул, представлений такими випадками: (b) відповідає $L_1 / D_1 = 3$, (c) — $L_1 / D_1 = 5$ і (d) — $L_1 / D_1 = 80$. Як видно, несферичність форми молекул приводить до зсуву фазової діаграми в сторону менших густин і вищих температур. Для випадку $L_1 / D_1 = 3$, як і при $L_1 / D_1 = 0$ анізотропна фаза виникає завдяки анізотропії притягальної взаємодії. Тим не менше, вплив форми молекул є важливим. Область співіснування значно розширюється і стає менш чутливою до зміни температури. Для випадку $L_1 / D_1 = 5$ анізотропія форми є достатньою для виникнення нематичної фази. При цьому притягальна анізотропна взаємодія настільки посилює здатність утворювати орієнтаційне впорядкування, що при $\chi = 0.3$ зникає фазовий перехід газ-рідина [6]. Тому у випадку (c), як і в подальшому у випадку (d), ми дещо ослабили роль притягальної анізотропної взаємодії, поклавши $\chi = 0.1$. Притягальна анізотропна взаємодія веде до підвищення величини трикритичної температури і пониження величини трикритичної густини, що приводить до кривої співіснування газ-рідина. Область співіснування ізотропної та нематичної фаз значно розширюється і зсувається в область менших густин.

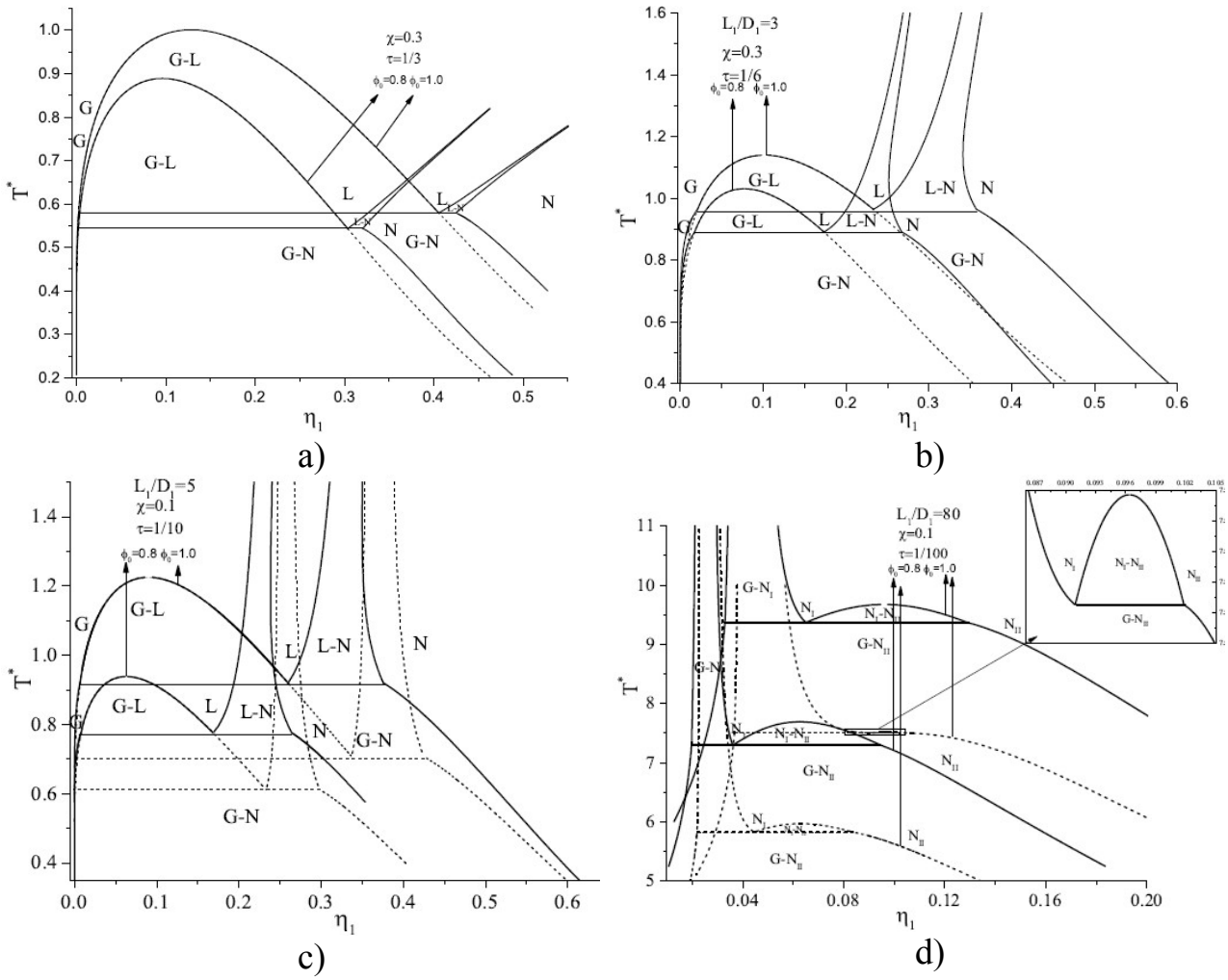


Рис. 7. Фазова діаграма твердих сфероциліндрів з ізотропною та анізотропною притягальними взаємодіями в пористому середовищі: (a) $L_1 / D_1 = 0$, (b) $L_1 / D_1 = 3$, (c) $L_1 / D_1 = 5$, (d) $L_1 / D_1 = 80$.

Випадок (d) відповідає $L_1 / D_1 = 80$, при якому перехід у нематичну фазу зсувається в область достатньо малих густин, так що фазовий перехід газ-рідина спостерігається виключно в нематичній області. Згідно прийнятої класифікації газова фаза в нематичній області позначається N_I, а рідинна фаза – N_{II}. При цьому анізотропна взаємодія мало змінює значення критичної густини, але значно підвищує величину критичної температури. На відміну від випадку $L_1 / D_1 = 5$, анізотропна притягальна взаємодія хоч і значно збільшує величину трикритичної температури, у даному випадку вона суттєво розширює область фазового співіснування газ-рідина. При цьому, як і в попередніх випадках, область співіснування ізотропної та нематичної фаз розширюється і зсувається в область менших густин. Наявність пористого

середовища, відповідно, зсуває фазову діаграму в область менших густин і нижчих температур.

Підсумовуючи, зазначимо, що розвинута теорія відкриває нові можливості для моделювання властивостей плинів у пористих середовищах. Для встановлення зв'язку з більш реалістичними системами може бути використано морфологічний принцип ізоморфізму термодинамічних властивостей плинів у різних матрицях, який був сформульований в [4]. Згідно цього принципу плини в двох різних матрицях мають однакові термодинамічні властивості, якщо обидві матриці мають однакові пористості ϕ, питомі площі поверхні пор s, середні кривизни пор h та однакові гаусівські кривизни κ.

[1] M. Holovko, W. Dong, J. Phys. Chem B, **113**, 6360 (2009).
[2] T Patsahan, M. Holovko, W. Dong, J. Chem. Phys., **134**, 074503 (2011).
[3] M. Holovko, T. Patsahan, W. Dong, Condens. Matter Phys., **15**, 23607 (2012).
[4] M. Holovko, T. Patsahan, W. Dong, Pure and Appl. Chem., **85**, 115 (2013).
[5] M. Holovko, V. Shmotolokha, T. Patsahan. J. Mol. Liq., **189**, 30 (2014).
[6] M. Holovko, V. Shmotolokha, T. Patsahan. In "Physics of liquid matter: Modern Problems" (Springer Proceedings in Physics vol 171) eds. Bulavin L., Lebovka N. (Cham: Springer)p. 3-30 (2015).
[7] H. Reiss, H.L. Frisch, J.L. Lebowitz, J. Chem. Phys., **31**, 369 (1959).
[8] M. Holovko, T. Patsahan, V. Shmotolokha, Condens. Matter Phys., **18**, 10101 (2015).
[9] Y.V. Kalyuzhnyi, M. Holovko, T. Patsahan, P. Cummings. J. Phys. Chem. Lett., **5**, 4260 (2014).
[10] M. Holovko, O. Patsahan, T. Patsahan, J. Phys.: Condens matter (2016).
[11] M. Holovko, T. Patsahan, J. Mol. Liq. (2016).
[12] M. Holovko, V. Shmotolokha, Ukr. J. Phys., **70**, 769 (2015).
[13] W. Chen, S.L. Zhao, M. Holovko, X.C. Chen, W. Dong, J. Phys. Chem A (2016).
[14] И.Р. Юхновский, М.Ф. Головко. Статистическая теория равновесных классических систем. Наукова думка, Київ, 1980.
[15] M. Alvarez, D. Levesque, J.J. Weis, Phys. Rev E. **116**, 8948 (1999).
[16] І.Р. Юхновський, М.П. Козловський, І.В. Пилюк. Мікроскопічна теорія фазових переходів у трьох-мірних системах. Євросвіт, Львів, 2001.
[17] Yu.V. Kalyuzhnyi, C.R. Iacjvella, H. Docherty, M. Holovko, P.T. Cummings. J. Stat. Phys., **145**, 481 (2011).
[18] J.M. Romero-Enrique, G. Orkoulas, A.Z. Panagiotopoulos, M.E. Fisher, Phys. Rev. Lett., **85**, 4558-61 (2000).
[19] M. Schmidt, D. Dijkstra, J. Chem Phys. **121**, 12067 (2004).

Вплив обмеженості на фазові переходи в м'якій речовині

О.В.Чалий

(Національний медичний університет імені О.О.Богомольця, Київ)

Фазові перходи та критичні явища в м’якій речовині, яка знаходиться в системах з обмеженою геометрією, викликають значний експериментальний, теоретичний і практичний інтерес та активно вивчаються в останні роки [1-28]. До таких систем відносяться рідинні системи (в першу чергу – вода і різні водні розчини), рідкі кристали, полімери, тонкі поверхневі шари, пори та інтерфази, поверхнево активні та інактивні речовини, біологічні мембрани, везикули, синаптичні щілини та багато інших об’єктів м’якої речовини. У цій статті висвітлюються результати з фізики фазових переходів і критичних явищ у просторово обмежених системах, які отримані на кафедрі фізики Національного медичного університету та у спільних дослідженнях із співробітниками інших установ.

Класи універсальності для необмежених та обмежених систем

Базові умови для схожої універсальної поведінки критичних явищ і фазових переходів у необмежених (об’ємних) системах різної природи добре відомі [29-38]. Вони потребують, щоб співпадали такі властивості: (1) просторова розмірність; (2) розмірність (кількість компонентів) параметра порядку; (3) тип міжмолекулярної взаємодії (короткро- чи далекосяжна); (4) симетрія гамільтоніану (флуктуаційної частини термодинамічного потенціалу). Схожа універсальна поведінка обмежених систем вимагає, щоб співпадали ще й такі додаткові умови [1-5,10,20,22,27,28]: (5) геометричний фактор (кількість молекулярних прошарків) у напрямку просторової обмеженості систем; (6) типи граничних умов (гідрофобні, гідрофільні або такі, які відповідають частковому змочуванню); (7) нижня кросоверна розмірність, або форма обмеженого об’єму; (8) фізична властивість, що вивчається. Для дослідження властивостей обмежених м’яких речовин нами використовувався метод знаходження парної кореляційної функції (КФ) $G_2(r)$ як функції Гріна оператора Гельмгольца, що відповідає диференціальному рівнянню Орнштейна-Церніке (ОЦ) з відповідними граничними умовами на обмежуючих поверхнях [2,11,38]. Подібні диференціальні рівняння отримуються із точного інтегрального рівняння ОЦ для короткосяжної прямої КФ $C(r)$ і реальних міжмолекулярних потенціалів з урахуванням довільної кількості просторових моментів C_i . У наближенні, що враховує лише основні внески до КФ $G_2(r)$ та нульові (гідрофобні) граничні умови, були отримані наступні формули для $G_2(r)$ просторово обмежених систем у геометрії плоского прошарку та циліндра:

$$G_2(\rho,z)=(2\pi L_0)^{-1}K_0[\rho(\kappa^2+n^2\pi^2/4L_0^2)^{1/2}]\cos(\pi z/2L_0),$$

$$G_2(r,z)=D_1J_0(\mu_1 r/a)\exp[-(\kappa^2+\mu_1^2/a^2)^{1/2}|z|],$$

де $K_0(u)$, $J_0(u)$ – функції Макдональда і Беселя. Ці формули демонструють залежність кореляційних властивостей обмежених систем від їх лінійних розмірів (товщини прошарку $H=2L_0$ та радіуса циліндра a) і граничних умов у відповідності до вимог (5) і (6) для класів універсальності. Відносно вимоги (7) слід зазначити, що нижня кросоверна розмірність *Dcr* визначає розмірність граничного об'єму, в якому один (або два чи усі три) лінійні розміри прямують до мінімальної можливої мономолекулярної товщини [30, 37]. Заключна вимога (8) виявляється також важливою, тому що рівняння для координат точок екстремумів фізичних властивостей систем з обмеженою геометрією містять неуніверсальні амплітуди у скейлінгових законах. Тому, на противагу до об'ємних систем, які можуть мати єдину критичну точку, такі рівняння дають 1) аналоги критичних параметрів, які є різними через неуніверсальні амплітуди, скажімо, для питомої теплоємності чи ізотермічної стисливості, а також 2) несингулярні та «закруглені, rounding» екстремуми для фізичних властивостей у просторово обмежених системах [1,6,7,37]. Оскільки КФ $G_2(r)$ для обмежених систем не мають у загальному випадку експоненціального вигляду, то природно визначити радіус ξ кореляції флуктуацій параметра порядку через другий нормований просторовий момент M_2 парної КФ $\xi = \sqrt{M_2} = \sqrt{\int G_2(r) r^2 dr / \int G_2(r) dr}$. Відповідні формули, отримані таким способом для радіуса кореляції плоского прошарку та циліндричного зразка, містять не лише термодинамічні змінні, але й геометричний фактор $S = L/\xi_0$ – кількість молекулярних шарів вздовж напрямку просторової обмеженості L (для плоского прошарку $L = H$, де H – товщина прошарку, для циліндричної пори $L = a$, де a - радіус циліндра).

Фізичні властивості обмеженої м'якої речовини в околі фазового переходу

Проведені дослідження [1-5,11,20,22,35,37] свідчать, що властивості м'якої речовини в околі фазових переходів і критичних точок для певного класу універсальності демонструють однакову залежність від характерного розміру системи L та термодинамічних параметрів. Це передбачається гіпотезою масштабної інваріантності для обмежених систем, яку можна сформулювати наступним чином для сингулярної частини вільної енергії Гіббса: $G_{синг} = L^{-d} f_G(\Delta x L^{1/\nu}, hL^{\beta\delta/\nu})$. Тут для визначеності розглядається бінарна рідинна суміш, котра відноситься до класу універсальності 3-вимірної моделі Ізінга і для якої критичні індекси приймають значення $\beta = 0{,}3265$, $\delta = 4{,}789$, $\nu = 0{,}630$ [26]. Скористаємося також результатами, отриманими в [27,28,39,40] для температурної змінної та змін тиску і параметра порядку, яким для критичної точки рідина-рідина є відхилення концентрації від критичного значення:

$$\tau(S,\xi^*)=(G/S)^{1/\nu}+[1+(G/S)^{1/\nu}](1/\xi^*)^{1/\nu}sign\tau, \qquad \Delta p(S,\xi^*)=(G/S)^{\beta\delta/\nu}+[1+(G/S)^{\beta\delta/\nu}](1/\xi^*)^{\beta\delta/\nu}sign\Delta p,$$
$$\Delta x(S,\xi^*)=(G/S)^{\beta/\nu}+[1+(G/S)^{\beta/\nu}](1/\xi^*)^{\beta/\nu}sign\Delta x.$$

У цих формулах використані такі позначення: G – множник, який характеризує геометричну форму дослідженої рідинної суміші ($G=\pi$ для плоского прошарку, $G=\mu_1$ для циліндричного зразку, де $\mu_1\approx 2{,}405$ – перший нуль функції Беселя); $\xi^*=\xi/\xi_0$ - безрозмірний радіус кореляції, ξ_0 - його амплітуда, яка для короткодіючих міжмолекулярних потенціалів у низькомолекулярних м'яких речовинах має атомні (молекулярні) розміри (наприклад, для води $\xi_0\approx 0{,}3$ нм). Отримані вирази для $\tau,\Delta p,\Delta x$ дозволяють розглядати граничні випадки, а саме: 1) для наномасштабних систем, коли $S\le\xi^*$, основну роль відіграє перший доданок, що залежить від лінійних розмірів; 2) для об'ємних систем, коли $S>>\xi^*$, домінуюча роль належить доданку, що містить радіус кореляції ξ^*, котрий залежить від термодинамічних змінних. Розглянемо деякі фізичні властивості обмежених систем в залежності від їх близькості до точок фазових переходів (критичних точок).

Флуктуаційна область. Термін "флуктуаційна область" буде використовуватися у двох сенсах: по-перше, як динамічна флуктуаційна область, де сингулярні внески a_S в кінетичні коефіцієнти Онсагера суттєво переважають їх регулярні значення a_0 кінетичних коефіцієнтів і де виконуються наступні нерівності для термодинамічних змінних: $0\le\tau<\tau_D, 0\le\Delta p<Gi^{1/\beta\delta}, 0\le\Delta x<Gi^{1/\beta}$. Тут $\tau_D=(T_D-T_c)/T_c, \Delta p_D=(p_D-p_c)/p_c, \Delta x_D=(x_D-x_c)/x_c$ - так звані кросоверні температура [41], тиск і концентрація [40], для яких $a_S\approx a_0$; по-друге, як область у безпосередній близькості до точок фазових переходів (критичних точок), де згідно з критерієм Гінзбурга-Леванюка роль флуктуаційних ефектів стає вирішальною і де виконуються такі нерівності для термодинамічних змінних $\tau,\Delta p,\Delta x$ та числа Гінзбурга Gi : $0\le\tau<<Gi$, $0\le\Delta p<<Gi^{1/\beta\delta}$, $0\le\Delta x<<Gi^{1/\beta}$.

Динамічна теорія масштабної інваріантності (динамічний скейлінг) [42] передбачає, що сингулярна частина кінетичних коефіцієнтів Онсагера a_S має такі розбіжності: $a_S/a_0\sim\ \xi/\xi_0\sim\tau(S,\xi^*)^{-\nu}\sim\ \Delta p(S,\xi^*)^{-\nu/\beta\delta}\sim\Delta x(S,\xi^*)^{-\nu/\beta}$, де показники степені дорівнюють $\nu/\beta\delta=0403, \nu/\beta=1{,}930.$ Ізобарично-ізотермічна стисливість бінарної суміші $\chi_{p,T}\sim(\partial x/\partial\mu)_{p,T}$, а у загальному випадку - сприйнятливість м'якої речовини визначається флуктуаційно-дисипативними теоремами (для рівноважного випадку – флуктуаційними теоремами) статистичної теорії конденсованих систем (див., наприклад, [43]), і описується в околі критичного стану рідина-рідина обмеженої рідинної суміші з урахуванням зв'язку між індексами $d\nu=2-\alpha, \beta\delta=\beta+\gamma, \alpha+2\beta+\gamma=2$, де $\alpha=0{,}110$ наступною формулою:

$\chi \sim \left(\partial^2 G_{синг} / \partial z^2\right)_y (\partial z / \partial h)^2 \sim L^{-d+2\beta\delta/\nu} \sim L^{-\gamma/\nu} \sim \tau^{-\gamma} \sim \Delta x^{\gamma/\beta} \sim \Delta p^{-\gamma/\beta\delta}$. Коефіцієнт дифузії бінарної рідинної суміші у флуктуаційній області визначається добутком сингулярної частини кінетичного коефіцієнта Онсагера і оберненого значення ізобарично-ізотермічної стисливості та дорівнює $D = a_S (\partial\mu / \partial x)_{p,T} = L^{1-\gamma/\nu} f_D^{(1)}(y,z) \sim \tau^{\gamma-\nu} f_D^{(2)}(y,z) \sim \Delta p (S, \xi^*)^{(\gamma-\nu)/\beta\delta} f_D^{(3)}(y,z)$. Наведена формула передбачає прямування коефіцієнта дифузії до нуля з наближенням до критичного стану рідина-рідина бінарної суміші за степеневими законами $D \sim L^{-0.963} \sim \tau^{0.607} \sim \Delta x^{1.859} \sim \Delta p^{0.388}$. Експериментальним підтвердженням цього результату є, зокрема, зменшення ширини центральної лінії в спектрі релеєвського розсіяння світла. Звичайно, прямування коефіцієнта дифузії та звуження ширини Γ_c центральної лінії Релея до нуля не може відповідати реальності і потребує врахування ефектів просторової або/та часової дисперсії [44,27,28,30]. Разом із тим, як зазначено в [45], дослідження динамічних критичних явищ у флуктуаційній області в рідинних сумішах важко проводити експериментально. Одна з можливих причин полягає в тому, що числова оцінка дає досить мале значення температури динамічного кросовера $\tau_D \approx 10^{-5}$.

Динамічна кросоверна область. У ній виконуються нерівності $\tau_D < \tau < Gi$, $\Delta p_D < \Delta p < Gi^{1/\beta\delta}$, $\Delta x_D < \Delta x < Gi^{1/\beta}$, тому на відміну від флуктуаційної області, сингулярні і регулярні внески в кінетичні коефіцієнти Онсагера стають одного порядку ($a_S \approx a_0$). Тоді особливості критичної поведінки коефіцієнта дифузії D будуть визначатися лише похідною $(\partial\mu / \partial x)_{p,T}$, і формула для нього буде мати такий вигляд: $D \approx 2a_0 (\partial\mu / \partial x)_{p,T} \sim L^{-\gamma/\nu} f_D^{(1)}(y,z) \sim \tau^{\gamma} f_D^{(2)}(y,z) \sim \Delta x^{\gamma/\beta} f_D^{(3)} \sim \Delta p^{\gamma/\beta\delta} f_D^{(4)}(y,z)$. Для певних рідин (наприклад, води) число Гінзбурга $Gi \approx 0.3$ [БСМЧ], тому експериментальні дослідження коефіцієнта дифузії D досить зручно проводити саме у динамічній кросоверній області $10^{-5} < \tau < 0.3$.

Регулярна область. У регулярній області, де виконуються такі умови для термодинамічних змінних і числа Гінзбурга: $Gi < \tau \le 1$, $Gi^{1/\beta\delta} < \Delta p \le 1$, $Gi^{1/\beta} << \Delta x \le 1$, флуктуаційні ефекти не відіграють суттєвої ролі. Відповідні критичні індекси в формулах для коефіцієнта дифузії D мають значення з теорії середнього поля Ландау, а саме: $\beta = \nu = 1/2, \gamma = 1, \delta = 3$. В результаті отримуємо такий вираз для коефіцієнта дифузії: $D \sim L^{-2} \sim \tau \sim \Delta x^2 \sim \Delta p^{2/3}$, який для рідин типу води виконується в інтервалах температур $0.30 < \tau \le 1$, тиску $0.45 < \Delta p \le 1$ та концентрації $0.09 << \Delta x \le 1$.

Розмірний кросовер в обмежених рідинних системах

Кросоверні (перехідні) процеси, що визначають зміну критичної поведінки через зміну одної (або більше) умов, зазначених у п.1 (наприклад, при переході від околу одної критичної точки до іншої, скажімо, від

критичної до трикритичної точки чи від моделі Ізінга до моделі Гейзенберга) досліджувались у низці робіт [46,20,36,27,28]. Розмірний кросовер (РК), як частинний випадок загальних кросоверних явищ, може відбуватися як в об'ємних, так і в обмежених системах. Нами (див. посилання у [28]) вивчалися два типи РК. Перший тип РК відповідає переходу від 3*D* об'ємних до 3*D* обмежених рідин. У цьому випадку залежність фізичних властивостей від термодинамічних змінних (температури, густини, тиску, тощо) в об'ємних рідинах з $L >> \xi$ переходить у залежність цих властивостей від лінійних розмірів в обмежених рідиних з $L \le \xi$.

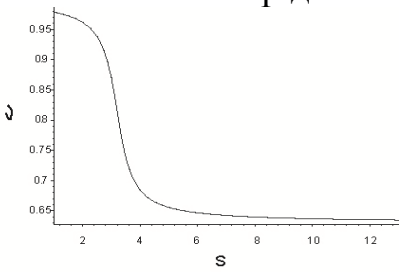


Рис. 1.

Другий тип РК відповідає випадку, коли подальше зменшення лінійних розмірів обмежених рідин може розглядатися за певних умов як зміна просторової розмірності. Обидва типи РК повинні бути плавними, без стрибків та втрати неперервності. Використовуючи ідеї динамічного скейлінгу [47], в нашій роботі [27] була запропонована наступна формула: $n_{eff} = n_3 + \{(2/\pi)arctg(ax-b)-1\}(n_3 - n_2)/2,$ яка дає плавний перехід довільного критичного індексу n_{eff} між значеннями n_3 і n_2 у 3D та 2D обмежених системах. Тут x - безрозмірна координата в напрямку обмеженості щілини чи пори; a та b - параметри, які характеризують 3D $\Leftrightarrow$ 2D кросовер. Як приклад на рис. 1 наведено результати розрахунку $3D \Leftrightarrow 2D$ РК для критичного індексу ν радіуса кореляції від значення $\nu = 0{,}630$ для D=3 до значення $\nu = 1$ для D=2 [6,36]. З метою перевірки формули для n_{eff} було порівняно результати комп'ютерного «експерименту» [21] і теоретичні результати розмірної залежності $\nu(H)$ та критичної температури $T_c(H)$ плоского прошарку шириною H , що заповнений водою [10,22]: $T_c(H)/T_c(\infty) = 1 + kH^{-1/\nu}$, де $T_c(\infty)$ – критична температура об'ємної води. Точки на рис. 2 задають залежність $T_c(H)/T_c(\infty)$, яка отримана в комп'ютерном експерименті, суцільна крива відповідає нашим теоретичним розрахункам. Початок РК від 3D до 2D припадає на товщину $H_{cr} \approx 2{,}4$ nm, що видно з рисунка та зазначалося авторами [21]. Це значення з урахуванням того, що діаметр молекули води $d_0 \approx 0{,}3$ nm, відповідає приблизно 8 молекулярним шарам води.

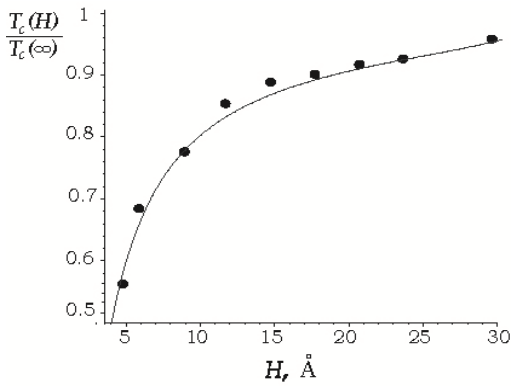


Рис. 2

Таблиця 1 містить результати розрахунку ефективних критичних індексів м'якої речовини зі скалярним параметром порядку з урахуванням відомих значень [26] критичних індексів, між якими відбувається $3D \Leftrightarrow 2D$ РК, а саме: $\alpha = 0, \beta = 1/8, \delta = 15, \gamma = 7/4, \nu = 1$ для 2-вимірних систем та $\alpha = 0{,}011, \beta = 0.3265, \gamma = 1{,}237$ для 3-вимірних систем, що належать класу універсальності моделі Ізінга. Крім того, в останніх двох стовпцях наведені ефективні просторова та фрактальна розмірності, що супроводжують цей РК.

Таблиця ефективних критичних індексів і просторової та фрактальної розмірностей

S	α	β	δ	γ	ν	$D_{eff} = (2-\alpha_{eff})/\nu_{eff}$	$D_{fr} = D_{eff} - \beta_{eff}/\nu_{eff}$
1	$\to 0$	$\to 0.125$	$\to 15.00$	$\to 1.750$	$\to 1.000$	2.000	1.875
2	0.025	0.171	12.649	0.632	0.915	2.158	1.971
3	0.026	0.173	12.585	1.629	0.912	2.163	1.973
4	0.027	0.174	12.503	1.625	0.910	2.168	1.977
5	0.028	0.176	12.394	1.619	0.906	2.177	1.982
6	0.030	0.179	12.240	1.611	0.900	2.189	1.990
7	0.032	0.184	12.011	1.600	0.892	2.206	2.000
8	0.036	0.191	11.638	1.581	0.878	2.237	2.019
9	0.044	0.205	10.952	1.547	0.853	2.293	2.053
10	0.059	0.233	9.546	1.476	0.802	2.420	2.129
11	0.084	0.278	7.243	1.360	0.719	2.665	2.278
12	0.102	0.313	5.487	1.272	0.655	2.898	2.742
13	$\to 0.110$	$\to 0.3265$	$\to 4.789$	$\to 1.237$	$\to 0.630$	3.000	2,482

Важливим висновком, який необхідно зробити на підставі цих результатів, є наступний: просторова і фрактальна розмірності можуть змінюватися під час зміни лінійних розмірів системи.

Дифузійні аномалії та розмірний кросовер в обмеженій суперохолодженій воді (ОСВ)

Список обмежених м'яких речовин, поза всяким сумнівом, треба розширити найбільш унікальною і загадковою речовиною – рідкою водою. Теоретичні, експериментальні та комп'ютерні дослідження демонструють аномальну поведінку суперохолодженої води, яка поряд з критичною точкою при $T_{1c} \approx 647$ K ($t \approx 374^0$C), має ще одну критичну точку при $T_{2c} \approx 228$ K ($t \approx -45^0$C) [18,19]. Треба зазначити, що об'ємна вода, охолоджена до таких

низьких температур, не може існувати у звичайному рідкому стані. Тому друга критична точка води відповідає переходу об'ємної води у склоподібний стан. Разом з тим, в умовах просторової обмеженості води за рахунок гідрофобних поверхонь її критична температура $T_c(H)$ може досягати суттєво менших значень за $T_c(\infty)$ в об'ємній фазі, що запобігає кристалізації води. Це дозволяє вивчати критичні аномалії ОСВ в реальному [11] і комп'ютерному [8,21,24,27,48] експериментах навіть поблизу $T_{2c} \approx 228$ K та на їх підставі зробити такі важливі висновки: (А) термодинамічні властивості обмеженої суперохолодженої води (ОСВ), а саме: теплоємність, ізотермічна стисливість та коефіцієнт розширення мають степеневі розбіжності з наближенням температури до $T_{2c} \approx 228K$; (Б) не тільки термодинамічні, але й такі динамічні властивості, як коєфіцієнт дифузії і зсувна в'язкість ОСВ демонструють сингулярну поведінку [48]; (В) теоретичне пояснення аномалій ОСВ частіше базується на гіпотезі щодо існування критичної точки рідина-рідина (КТРР) [18,19], яка знаходиться на кривій співіснування двох фаз ОСВ у метастабільній області - води з низькою та високою густиною, які відокремлюються одна від одної лінією Відома; (Г) існує декілька ліній (границь), що розрізняють "рідиноподібні" та "газоподібні" стани флюїдів у докритичній ($T<T_c$) та закритичній ($T>T_c$) областях: 1) лінія Френкеля, що характеризує границю між "жорстким (rigid)" або "твердоподібним" та "м'яким (soft)" або "газоподібним" станами флюїду [49]; 2) лінія Фішера-Відома, яка розділяє області з різними типами поведінки парної КФ $G_2(r) = g(r) - 1$, де $g(r)$ – радіальна функція розподілу [50]; 3) лінія Відома – це лінія максимумів радіуса кореляції флуктуацій параметра порядку [51] (назва була запропонована Стенлі); лінія Відома визначає границю між двома станами, один з яких має більшу густину і неарреніусівську поведінку, а другий – меншу густину і арреніусівську поведінку коефіцієнта дифузії в ОСВ та деяких інших речовинах. Слід зазначити, що в нашій статті [52] була отримана незалежно і практично одночасно лінія екстремумів ізотермічної стисливості, яка еквівалентна лінії Відома [51] екстремумів радіуса кореляції через існування відомого "інтегралу стисливості", що зв'язує ізотермічну стисливість і радіус кореляції.

Дослідимо більш докладно коефіцієнт дифузії D поблизу КТРР для ОСВ. Коефіцієнт дифузії D демонструє аномальну поведінку вздовж ізобар при переході через лінію Відома від (а) неарреніусівської, крихкої ("fragile"), степеневої залежності $D(T) \propto (T - T_{MCT})^{\gamma}$, де $T_{MCT} = 231$ K - критична температура в теорії взаємодіючих мод (mode coupling theory) і $\gamma = 1.7 - 1.9$, до (б) арреніусівської, сильної ("strong"), експоненціальної залежності $D(T) \propto \exp(-E_{act}/kT)$, де E_{act} – активаційна енергія (див., наприклад, [48]). Значення показника $\gamma = 1.7 - 1.9$ у степеневій температурній залежності $D(T)$ достатньо близьке до значення критичного індексу $\gamma = 7/4$ у формулі для

коефіцієнта дифузії 2-вимірної рідинної суміші, яка може експериментально спостерігатися у динамічній кросоверній області та наведена вище таблиця критичних індексів. Ця важлива обставина підтверджує гіпотезу ізоморфізму критичної поведінки ОСВ та неперервних фазових переходів поблизу КТРР як реального підходу до вивчення динамічних критичних явищ. Спираючись на цю гіпотезу, слід очікувати, що у наномасштабних порах, заповнених ОСВ, зі збільшенням геометричних параметрів (товщини H плоского прошарку або радіуса R циліндричної пори) буде відбуватися $2D \Leftrightarrow 3D$ РК у відповідності до формули: $D \sim L^{-\gamma/\nu} \sim \tau^{\gamma} \sim \Delta x^{\gamma/\beta} \sim \Delta p^{\gamma/\beta\delta}$. Таким чином, в реальному експерименті та комп'ютерному моделюванні при переході від 2-вимірної до 3-вимірної ОСВ слід очікувати такі результати: 1) показник степені γ температурної залежності коефіцієнта дифузії $D(\tau)$ повинен поступово зменшуватися від значення $\gamma = 1{,}750$ до значення $\gamma = 1{,}237$; 2) показник степені концентраційної залежності $D(\Delta x)$ (іншими словами, залежності коефіцієнта дифузії від параметра порядку) повинен зменшуватися від значення $\gamma/\beta = 14.0$ до значення $\gamma/\beta = 3.789$; 3) показник степені залежності коефіцієнта дифузії від відхилення тиску $D(\Delta p)$ повинен зменшуватися від значення $\gamma/\beta\delta = 0.933$ до значення $\gamma/\beta\delta = 0.791$; 4) від'ємний показник степені розмірної залежності коефіцієнта дифузії $D(L)$ повинен зменшуватися від значення $-\gamma/\nu = -1.750$ до значення $-\gamma/\nu = -1.963$. Результати обчислень критичних індексів, наведені в таблиці, показують, що подібні кросоверні залежності повинні спостерігатися для значень H або R, котрі змінюються в інтервалі від 0.5 нм до 2.4 нм.

Методи фізики м'якої речовини для дослідження міждисциплінарних задач

Фізика і медицина. В останні роки зростає роль природничих наук у вивченні фундаментальних і прикладних аспектів конденсованого стану м'якої речовини, зокрема мезомасштабних рідинних систем медико-біологічної природи. До них, в першу чергу, слід віднести біологічні мембрани клітин; канали і пори різної геометрії, які забезпечують пасивний і активний транспорт речовини; синаптичні щілини, в яких відбуваються процеси міжклітинної взаємодії, які створюють фундаментальну основу для більш глибокого розуміння процесів мислення людини і тварини, тощо. Саме дослідження молекулярних механізмів функціонування цих об'єктів живої природи представляє собою один із найбільш актуальних напрямків розвитку сучасної природничої науки. Можна сподіватися, що такий шлях приведе до створення нових підходів у майбутньому вирішенні таких проблем практичної медицини, як рання діагностика та лікування онкологічних захворювань. Нами були вивчені наслідки гіпотези ізоморфізму явищ, які відбуваються, з одного боку, в процесі нуклеації у метастабільній системі рідина-пара, та, з другого боку, в процесі канцерогенезу, що може створити певні перспективи для запобігання ракових новоутворень [53]. На ранніх стадіях процесу

зародки нової фази є фракталами [54]. Висновки щодо фрактальної природи кластерів нової фази підтверджуються комп'ютерним моделюванням і тим фактом, що флуктуація числа частинок в зародках нової фази $<\Delta N^2>^{1/2} = L^D f f_N$ ($A\tau L^{1/\nu}$, $BhL^{\beta/\nu}$) безпосередньо визначається фрактальною размірністю D_f , для якої існує формула Мандельброта $D_f = D - \beta/\nu$. Подальше зростання фрактальних кластерів призводить до того, що зародки нової фази досить швидко набувають сферичну форму. Вивчення динаміки процесу зародження нової фази демонструє такі особливості: а) якщо розмір зародка $R < R_{кр}$ ($R_{кр}$ - критичний розмір зародку), то такі докритичні зародки самовільно зникають; б) якщо ж має місце нерівність $R > R_{кр}$, то такі закритичні зародки починають зростати. Синергетична схожість процесів нуклеації та канцерогенезу дозволяє визначити необхідні умови, які можуть стримати процес формування патологічних новоутворень, а саме: 1) збільшення критичного розміру $R_{кр}$ зародку нової фази; 2) створення більш високого нуклеаційного бар'єру $W(R_{кр})$; 3) використання нетоксичних поверхнево-інактивних речовин, які збільшують коефіцієнт поверхневого натягу σ і запобігають тим самим процесу утворення злоякісних пухлин, оскільки $R_{кр} \sim \sigma$ та $W(R_{кр}) \sim \sigma^3$.

Фізика і економіка. Інша міждисциплінарна проблема, яка досліджувалась протягом звітного періоду на кафедрах теоретичної фізики КНУ та медичної і біологічної фізики НМУ, відноситься до еконофізики - використання фізичних методів в економіці. Цій тематиці було присвячено дослідження «Моделювання макроекономічної динаміки методами еконофізики» [55]. В роботі вивчався вплив різних режимів оподаткування (різних типів фіскальної політики) на динаміку макроекономічної системи. Розрахована крива Лафера, яка визначає залежність між рівнем сукупних податкових доходів та ефективною ставкою податку. Запропоновано модель, яка дозволяє на основі статистичних даних розрахувати параметри цієї моделі та зробити прогноз динаміки валового внутрішнього продукту України.

Фізика і математична лінгвістика. Універсальні методи статистичної фізики в м'яких конденсованих системах знаходять своє ефективне застосування у математичній лінгвістиці [56-59]. Так, у [58] автори для вивчення українських текстів застосували кількісний аналіз лінгвістичної системи на основі ефектів безмасштабності та тісного світу для систем зі структурою складної мережі. В [59], як і раніше в [58], увага була приділена розрахунку статистичних характеристик тексту, виявленню функціональних співвідношень між частотою вживання слова та його рангом (закон Зіпфа, або ранговий розподіл), залежності кількості слів від частоти їх уживання в тексті (закон Хайтуна-Тулдави, або спектральний розподіл) тощо. Використання феноменологічних моделей на основі диференціальних рівнянь дозволяє отримати регресійні співвідношення, що пов'язують між собою параметри та

характеристики лінгвістичних систем, перевіряючи їх статистичними методами.

[1] M.E. Fisher, in edited by M.S. Green (1971).
[2] E.L. Lakoza, V.M. Sysoev, A.V.Chalyi, JETP **65**, 605 (1973).
[3] Stanley H E, Teixeira J, Geiger A, Blumberg R L Physica **A 106**, 266 (1981).
[4] M.N. Barber, in edited by C.Domb and J.L.Lebowitz (Academic Press, 1983).
[5] V. Privman, M.E. Fisher, Phys. Rev. B **30**, 322 (1984).
[6] Finite Size Scaling and Numerical Simulation of Statistical Systems (ed. V. Privman). – World Scientific, 1990.
[7] Binder K. Annu. Rev. Phys. Chem**. 43,** 33 (1992).
[8] P.H.Poole, F. Sciortino, U. Essmann, H.E.Stanley Nature **360**, 324 (1992).
[9] L.A.Bulavin, A.V.Chalyi, K.A.Chalyy et al., Preprint Institute for Theor. Phys. (ITP-93-15E, Kiev, 1993).
[10] A.V Chalyi, J. Mol. Liquids **58**, 179 (1993).
[11] C.A.Angell Science **267**, 1924 (1995).
[12] W. Koch, V.Dohm Phys. Rev. E. **58**, R1179 (1998).
[13] K.A.Chalyy, K.Hamano, Rept.Prog.Polym.Phys.Japan **41**, 103 (1998).
[14] K.A.Chalyy, K.Hamano, Rept.Prog.Polym.Phys.Japan **42**, 37 (1999).
[15] A.V.Chalyi, K.A.Chalyy, L.M.Chernenko, A.N.Vasil'ev, Cond.Matt. Phys. **3**, 335 (2000).
[16] A.V.Chalyi, A.N.Vasilev, J. Mol. Liquids **84**, 203 (2000).
[17] K.A.Chalyy, K.Hamano, A.V.Chalyi, J. Mol. Liquids **92**, 153 (2001).
[18] P.G.Debenedetti, H.E.Stanley, Physics Today **56**(6), 40-46 (2003).
[19] P.G.Debenedetti J Phys: Condens Matter **15**, R1669 (2003).
[20] M.O.Kimball, K. P.Mooney, F. M. Gasparini, Phys. Rev. Lett. **92**, 15301 (2004).
[21] I. Brovchenko, A. Oleinikova, Handbook Theor. Comp. Nanotech **62**, 1 (9(2005).
[22] О.В.Чалий, В.П.Лукомський, І.С.Ганджа, Я.В.Цехмістер, К.О.Чалий. Нелінійні процеси.-К. (2005).
[23] I.Brovchenko, A.Oleinikova, J. Chem Phys **126**, 214701 (2007).
[24] K.Stokely, M.G.Mazza, H.E.Stanley, G.Franzese Proc Natl Acad Sci USA **107** (4), 1301 (2010).
[25] G.G.Simeoni, T.Bryk, F.A.Gorelli et al. Nature Physics **6**(7), 503 (2010).
[26] M.A. Anisimov, V.F.Agayan, P.I.Collings, Phys. Rev. E **57**, 582 (1998).
[27] A.V.Chalyi, L.A.Bulavin, V.F.Chekhun et al, Cond.Matt. Phys. **16**, 23008 (2013).
[28] A.V. Chalyi, in Springer Proceedings in Physics, eds.L.Bulavin, N.Lebovka,**171**, 31 (1915).
[29] L.P. Kadanoff, Physica **2,** 263 (1966).
[30] H.E. Stanley, Introduction to phase transitions and critical phenomena (1971).
[31] M.E.Fisher, Rev. Mod. Phys. 46, 597 (1974).

[32] K.G. Wilson and J. Kogut, Phys. Rep. **12**, 75 (1974)
[33] A. Patashinskii, V.Pokrovskii, Fluctuation Theory of Phase Transitions (1979).
[34] I.R.Yukhnovskii, Phase Transitions of the Second Order (1987).
[35] M.A. Anisimov, Critical Phenomena in Liquids and Liquid Crystals (1991).
[36] A.V.Chalyi, A.G. Lebed, Non-homogeneous liquids near the critical point and theory of percolation (1993).
[37] Л.А.Булавін, К.О.Чалий, Нейтронна фізика мезомасштабних рідин (2006).
[38] М.П. Козловський, Вплив зовнішніх полів на критичну поведінку 3-вимірних систем (2012).
[39] A.V.Chalyi, E.V.Zaitseva Bulletin of the Kiev University (Phys.&Math.), №1, 287 (2009).
[40] A. V. Chalyi, G. V. Hrapijchuk, L.M.Chernenko et al. Ukr. Phys. J. **55**, 1113 (2010).
[41] A. Onuki, J. Chem. Phys.**85**, 1122 (1986).
[42] P.C.Hohenberg, B.I.Halperin, Rev.Mod.Phys. **49**, 435 (1977).
[43] И.Р.Юхновский, М.Ф.Головко, Статистическая теория классических равновесных систем, К.(1980).
[44] V.M. Sysoev, A.V.Chalyi, Theor. Math. Physics, **26**, 126 (1976).
[45] M.A.Anisimov, E.E.Gorodetskii, V.D.Kulikiv, A.A.Pjvodyrev, J.A.Sengers, Physics A, **220,** 277 (1995).
[46] E.K. Riedel, F.J. Wegner, Phys. Rev. Lett., **29**, 349 (1972).
[47] K. Kawasaki, in Phase transitions and critical phenomena, eds. C.Domb, M.S.Green, **5a,** 165 (1976).
[48] L.Xu, P.Kumar, S.V.Buldyrev, S.-H.Chen, P.H.Poole, F.Sciortino, H.E.Stanley, Proc Natl Acad Sci USA **102** (46), 16558 (2005).
[49] J.Frenkel. Kinetic theory of liquids (1947).
[50] M.E.Fisher and B.Widom J. Chem. Phys. 50 3756 (1969).
[51] B. Widom, in Phase Transitions and Critical Phenomena, eds. C. Domb & M.S.Green, (1972).
[52] A.D.Alekhin, N.P.Krupskii, A.V.Chalyi, JETF **63,** 1417 (1972).
[53] О.В.Чалий, ДАН України, **9,** 170 (2012).
[54] В.Г.Бойко, Х.-Й.Могель, В.М.Сысоев, А.В.Чалый, Усп. Физ. Наук, **161,** 77 (1991).
[55] О.М.Васильєв, О.В.Чалий, Журн. Фіз. Досл. **15** (2011).
[56] D.Abrams, S.Strogatz, Nature **424,** 900 (2003).
[57] Ю.Головач та ін. Журн. Фіз. Досл. **10**, 247 (2006).
[58] Ю. Головач, В.Пальчиков Журн. Фіз. Досл. **11,** 22 (2007).
[59] О.М.Васильєв, О.В.Чалий, І.В.Васильєва Журн. Фіз. Досл. **17,** 1001 (2013).

Солітонна динаміка в м'яких молекулярних структурах

О.В. Золотарюк, Л.С. Брижик, Я.О. Золотарюк
(Інститут теоретичної фізики ім. М.М. Боголюбова НАН України)

У лінійному наближенні будь-яка фізична система може бути представлена як сукупність незалежних простих об'єктів, наприклад, лінійних осциляторів або нормальних мод у класичному випадку, або квазічастинок у квантовому випадку. Нелінійність включає врахування суттєвої взаємодії елементарних збуджень системи, яке, в свою чергу, породжує величезне різноманіття нових фізичних явищ. Зараз відомо багато прикладів фізичних систем, динаміка яких є істотно нелінійною, і для опису яких ідеї та методи слабонелінійної теорії вже не працюють. Яскравим прикладом є поняття солітона, яке описує стабільні локалізовані розв'язки еволюційних рівнянь. Серед нелінійних систем такого типу можна виділити молекулярні ланцюжки, які моделюють біологічні макромолекули різної природи. Елементарними збудженнями в цих молекулах є не квазічастинки лінійної теорії, а істотно нелінійні об'єкти – солітони. У випадку, коли мономери макромолекули не піддаються якому-небудь локальному впливу іншої (твердої, наприклад, кристалічної) підсистеми, таку макромолекулу можна називати м'якою. Точніше, якщо в лінійному спектрі даного ланцюжка є присутня принаймні одна акустична мода, то цю систему будемо називати м'якою.

Давидовські солітони в ангармонічних молекулярних ланцюжках

Дослідження нелінійних механізмів транспорту енергії та зарядів у квазі-одновимірних молекулярних системах було започатковано в Україні піонерською роботою О.С. Давидова та М.І. Кислухи [Phys. Status Solidi B **59**, 465 (1973)] на прикладі простого ланцюжка. Ключовим моментом цієї роботи є автолокалізація (self-trapping) внутрішньомолекулярного збудження амід-I чи надлишкового електрона, яка відбувається подібно полярону Пекара: електрон чи збудження завдяки взаємодії з акустичними коливаннями гратки "риє" собі потенціальну яму, в той же час самі зміщення молекул докупи (локалізоване стиснення ланцюжка) створюють яму для електрона чи збудження. Важливо, що такий автолокалізований стан може рухатись вздовж молекулярного ланцюжка із сталою швидкістю, зберігаючи при цьому свій профіль. Такий рухливий стан прийнято називати давидовським солітоном і у випадку, коли взємодія між сусідніми молекулами ланцюжка є гармонічною, цей солітон може поширюватись тільки з дозвуковими швидкостями. При цьому амплітуда локального стиснення у давидовському солітоні зростає до нескінченності, коли його швидкість збільшується. При певному критичному значенні цієї швидкості сусідні молекули дотикаються одна до іншої, а при швидкостях, що перевищують дану критичну швидкість, взагалі "проходять" одна через іншу, що не має фізичного сенсу. Тому в роботі [1] було

запропоновано узагальнити давидовську модель таким чином, щоб позбутися описаного вище “проходження” молекул одна крізь іншу. “Обмежувачем” такого проходження може бути, наприклад, потенціал Леннарда-Джонса або будь-який інший потенціал із твердим ангармонізмом на зближення сусідніх молекул. При введенні ангармонічного потенціалу ситуація різко міняється і динаміка молекулярного ланцюжка стає набагато багатшою: крім процесу автолокалізації тут ще присутній механізм балансу між ангармонізмом і дискретністю ланцюжка, що призводить при відсутності автолокалізації до появи акустичних солітонів. В цілому, чотири фактори присутні в динаміці ланцюжка: інтеграл перескоку електрона (збудження) з однієї молекули на сусідню (дисперсія), електрон-фононна взаємодія, дисперсія фононів, зумовлена дискретністю ланцюжка і ангармонізм міжмолекулярної взаємодії. В результаті аналітичного і чисельного аналізу динаміки даного ланцюжка було доведено існування двох двокомпонентних солітонних мод. Обидві компоненти кожної із цих мод мають якісно однакові профілі, а саме одногорбові, що суттєво ускладнило аналіз хвильових рівнянь. Одна мода описує рух давидовських солітонів, що мають як дозвукові, так і надзвукові швидкості, включно із швидкістю звуку. Домінантою існування цього типу солітонів є автолокалізація, а дискретність ланцюжка і його ангармонізм тільки розширюють спектр швидкостей солітонів, не змінюючи форми їх профілю. Друга мода описує тільки надзвукові солітони типу Бусінеска, які захоплюють збудження (або надлишковий електрон) і його транспортують, деформуючи при цьому свій профіль, але не змінюючи його форми. Домінантою існування цих солітонів є баланс між дисперсією, зумовленою дискретністю ланцюжка, і його ангармонізмом [1].

Крім існування двох типів двокомпонентних нетопологічних солітонів у молекулярних ланцюжках із надлишковим електроном (чи внутрішньомолекулярним збудженням) і типовим ангармонізмом міжмолекулярної взаємодії в роботі [1] було відкрито можливість спарювання двох акустичних солітонів за допомогою надлишкового електрона (або збудження). При цьому профіль солітонної компоненти, що описує зміщення молекул із положень рівноваги, має двогорбову форму. Показано, що впадина, яка розділяє два горби, збільшується, розділяючи ці горби при рості швидкості солітона.

Доведено можливість зв’язування двох надлишкових електронів у ангармонічних одновимірних молекулярних ланцюжках у зв’язаному бісолітонному або бісолектронному стані [2-6]. Як приклад досліджено ланцюжки з кубічним та четвертним ангармонізмом. Бісолітонний стан утворюється, коли нелінійність системи, зумовлена електрон-фононною взаємодією, домінує над нелінійністю (ангармонізмом) ланцюжка, а бісолектронний стан — у протилежному випадку. Показано стабілізуючий вплив ангармонізму міжмолекулярної взаємодії у ланцюжку на залежність

параметрів бісолітонів від їх швидкості при звукових та надзвукових швидкостях. Встановлено, що зв'язаний синглетний стан двох надлишкових електронів у ангармонічному ланцюжку може мати місце також з урахуванням кулонівського відштовхування між електронами, коли воно не є достатньо сильним порівняно з енергією зв'язування електронів у бісолітонний (бісолектронний) стан. Показано, що при слабкому міжелектронному відштовхуванні огинаюча бісолітона має дзвін-подібну форму, тобто має один максимум. При зростанні величини кулонівського відштовхування огинаюча розщеплюється на криву з двома максимумами, відстань між якими зростає зі зростанням відштовхування. Відповідні випадки наведено на Рис. 1.

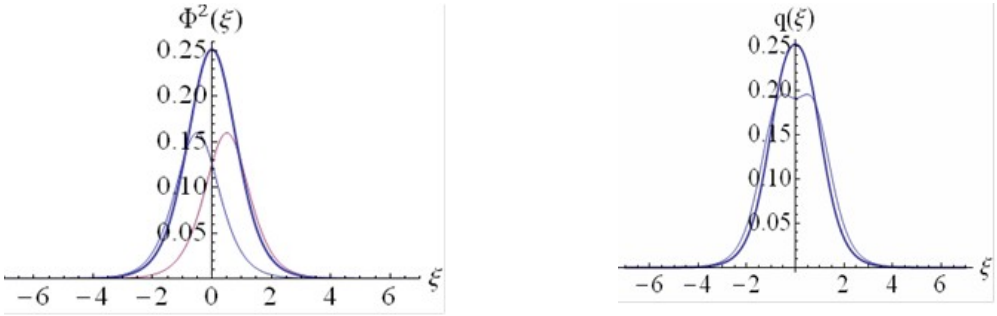


Рис. 1. Зліва: Квадрати амплітуд одноелектронних (тонкі лінії) та бісолітонної (жирна лінія) хвильових функцій у бісолітонному стані за наявності помірного кулонівського відштовхування. Справа: розподіл густини заряду у бісолітонному стані у ланцюжку при двох значеннях кулонівського відштовхування: меншого, як на лівому рисунку (жирна лінія) та більшого (тонка лінія).

Визначено критичне значення величини кулонівського відштовхування, коли бісолітон розвалюється на два солітони. Відповідні аналітичні результати добре узгоджуються з результатами чисельного моделювання у широкому інтервалі параметрів досліджуваної задачі [5-6].

Гібридні молекулярні солітони

В роботі [7] показано, що в ланцюжках із двома та більше атомами в елементарній комірці область існування солітонних станів значно більша, ніж у простих ланцюжках. Таким чином встановлено, що солітонний механізм транспорту енергії та зарядів, розвинутий спершу на прикладі простого ланцюжка, справедливий і для складних систем з багатьма атомами в елементарній комірці, до яких відноситься переважна більшість систем. Встановлено, що структурні особливості системи істотно визначають не лише параметри солітонів, а можуть приводити і до декількох типів солітонних розв'язків різної енергії та симетрії. Так, показано, що в альфа-спіральних

білках існує гібридний солітон, енергія якого нижча більш ніж на півтора порядки за енергію солітона в ізольованому поліпептидному ланцюжку, а час життя гібридного солітона більш ніж на три порядки перевищує час життя солітона окремого ізольованого ланцюжка. Це і є однією з причин високої стабільності солітонів як носіїв енергії та заряду в біологічних процесах. Ці результати пояснюють експериментальні дані з вимірювання часу життя амід-І коливання ряду біомолекул (R.H.Austin, et al, J. Phys.: Cond.Matt. 15 (2003) S1693).

Солітонний механізм затриманої люмінесценції

Побудовано теорію затриманої люмінесценції автолокалізованих електронних станів та показано, що саме такі стани зумовлюють основний вклад в люмінесценцію біологічних систем. Передбачено нелінійний характер повного квантового виходу затриманої люмінесценції від інтенсивності збудження (опромінення) системи та відмінність кінетики від експоненційної чи степеневої. Ці передбачення повністю підтверджені експериментальними вимірюваннями затриманої люмінесценції, а сама теоретична модель не лише вперше в світовій літературі дозволила розрахувати кінетику люмінесценції біологічних систем, а і з високою точністю пояснила кінетику люмінесценції у широкому діапазоні інтенсивностей опромінення. Робота Brizhik L., Musumeci F., Scordino A., Tedesco M., Triglia A.: Nonlinear dependence of the delayed luminescence yield on the intensity of irradiation in the framework of a correlated soliton model. Phys. Rev. E, Stat. Nonlin. Soft Matter Phys.; 2003;67:021902 понад 10 років займала першу позицію у списку BioMed з відповідної тематики, а зараз входить у десятку найкращих: http://biomedupdater.com. Пояснено кількісно експериментальні дані з кінетики люмінесценції одноклітинних водорослей *acetabularia acetabulum* для різних інтенсивностей опромінення [8].

Узагальнено солітонний механізм затриманої люмінесценції від колагенових волокон [9] в залежності від їх вологості. Показано, що не лише параметри колагену, що залежать від вологості, зокрема, його пружність, впливають на люмінесценцію, а що повний квантовий вихід та кінетика люмінесценції нелінійно залежать від вологості: при перевищенні концентрації молекул води певного критичного значення у колагені появляється акустична мода, що зумовлює зміну режиму кінетики люмінесценції. Модель з високою точністю пояснює затриману люмінесценцію колагену у всьому діапазоні вологості. Ці результати з вивчення механізму затриманої люмінесценції мають важливе прикладне значення, оскільки вимірювання затриманої люмінесценції використовується для контролю якості продуктів харчування, води, та для діагностики захворювань у медицині.

Показано, що зовнішнє магнітне поле впливає на динаміку солітонів у молекулярних ланцюжках та що цей вплив відмінний від впливу поля на динаміку вільних електронів. Ця зміна динаміки солітонів відбивається на процесах транспорту зарядів в окислювально-відновлювальних реакціях під час метаболізму, що може складати один з механізмів впливу магнітних полів на живі організми. Показано, що солітонний механізм транспорту енергії та зарядів у поліпептидних білках зумовлює утворення електромагнітного поля, та що взаємодія між цим полем та відповідними молекулярними структурами приводить до встановлення когерентного самоузгодженого стану "поле-речовина" [10,11]. На основі загальних принципів фізики відкритих систем проаналізовано можливу роль такої взаємодії для здоров'я, а також проаналізовано стани "здоров'я" та "хвороба" як фізичні атрактори [12,13].

Випрямлення руху частинок та солітонів

Важливими в багатьох областях фізики є задачі, які пов'язані з однонапрямленим рухом, що виникає під дією зовнішніх сил з нульовим середнім і є викликаним порушенням певних просторово-часових симетрій цими зовнішніми силами. Проблему: чи можна отримати корисну роботу з теплових флуктуацій? сформулював ще в 1912 році Смолуховський (а Фейнман популяризував у своїх відомих Лекціях з фізики). Парадокс, який описаний у Лекціях Фейнмана, отримав назву храповикового ефекту або речету (*ratchet*) і спонукав науковців подивитися більш широко на проблеми випрямлення руху. Зокрема, якщо неможливий напрямлений рух у рівноважній системі (згідно з другим началом термодинаміки), то логічним кроком було б розглянути можливість напрямленого руху під дією нерівноважного збурення. Тому під впливом фейнманівської моделі храповика було запропоновано просту нелінійну модель частинки, яка рухається в пилоподібному потенціалі, що нагадує форму храповика, і який мав би пропускати частинки переважно в одному напрямку [M.O.Magnasco, Phys. Rev. Lett., **71**, 1477 (1993)]. Якщо на частинку діють лише теплові флуктуації, то, очевидно, напрямленого руху не буде. Якщо ж флуктуації нетеплові (або містять в собі кольоровий шум, або є суперпозицією білого шуму та періодичного в часі сигналу з нульовим середнім), то такий напрямлений рух відбувається.

В роботах [14-17] доведено, що необхідною умовою для одержання ненульового усередненого за фазовим простором та за часом струму потрібно порушити *усі симетрії* рівняння руху, які пов'язують траєкторії з протилежними за знаком та однаковими за модулем швидкостями. В загальному випадку таких симетрій рівняння руху класичної частинки $\mu\ddot{x}+\gamma\dot{x}+\partial_x V(x)=E(t),\ E(t)=E(t+T),\ V(x)=V(x+L)$ може бути лише дві, одна з них складається з просторової інверсії та часового зсуву , а інша – навпаки, з

інверсії у часі та просторового зсуву. Порушення цих симетрій досягається відповідним вибором періодичного у часі зовнішнього поля або просторово-періодичного потенціалу. В роботх [14,15] вперше встановлено перелік необхідних умов, яким повинні задовольняти зовнішні сили, для того щоб речет мав місце. Важливість цих робіт було визнано низкою груп експериментаторів. Зокрема, група *F. Renzoni*, *University College London (UK)* використовувала розроблений у вищезгаданих працях симетрійний підхід для вибору правильної форми просторової залежності та часової модуляції періодичної оптичної ґратки та її часової модуляції при дослідженні напрямленого руху та маніпуляції холодними атомами Cs на оптичних ґратках [R. Gommers S. Denisov, and F. Renzoni, Phys. Rev. Lett. **96**, 240604 (2006)].

Оскільки солітони ведуть себе як частинки, то виникла ідея застосувати механізм речету до випрямлення руху солітонів, як топологічних [18], так і нетопологічних, зокрема, давидовських солітонів. В роботах [19,20] досліджено динаміку давидовських солітонів у молекулярних ланцюжках за наявності зовнішнього періодичного електромагнітного випромінювання. Показано, що за певних умов має місце явище речету, тобто випрямлення руху солітонів під дією періодичного поля з нульовим середнім значенням за період. Доведено, що вирішальну роль для встановлення цього явища відіграє існування періодичного рельєфу Пайєрлса-Набарро, утвореного завдяки дискретності молекулярних ланцюжків, та дисипація енергії [19,20]. Так, у простих ланцюжках (з одним атомом в елементарній комірці або в молекулярних ланцюжках з просторовою симетрією елементарної комірки) явище речету наступає під дією навіть простої гармонічної сили, а у ланцюжках з просторово несиметричною елементарною коміркою (у найпростішому випадку діатомному молекулярному ланцюжку) солітони набувають випрямленого руху під дією асиметричного за період періодичного поля (напр., бігармонійного).

Вивчено вплив температури на динаміку давидовських солітонів у молекулярних ланцюжках за наявності зовнішнього періодичного електромагнітного поля. Встановлено, що існує критичне значення температури, вище якого електрон переходить із зв’язаного локалізованого солітонного стану в стан вільного делокалізованого електрона, а вивільнена відповідна деформація ланцюжка, що була утворена солітоном, переходить у теплові коливання атомів. Доведено стабілізуючу роль температури в інтервалі нижче критичного значення для випрямленого руху давидовських солітонів у зовнішньому періодичному електромагнітному полі та показано, що в молекулярних ланцюжках має місце стохастичний резонанс у речет-динаміці солітонів [20], як це видно на рис. 2. Доведено, що явище речету є критичним по відношенню до інтенсивності поля та його періоду. Встановлено, що як саме явище речету, так і стохастичний резонанс істотно

залежать від параметрів поля та молекулярного ланцюжка, а також від інтенсивності дисипації енергії.

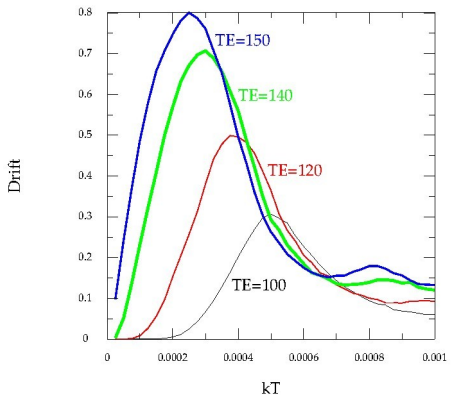


Рис. 2. Залежність зсуву координати центру мас солітона за період коливань поля (в одиницях сталої гратки) від температури для декількох значень періоду коливань цього поля, наведених на графіку, в безрозмірних одиницях (деталі див. [20]).

Солітони у ланцюжках водневих зв'язків

Однією із основних проблем в біоенергетиці є питання як переносяться протони через мембрани клітин, тобто який молекулярний механізм протонної провідності вздовж ланцюжків із водневими зв'язками. В роботі [21] запропоновано солітонний механізм переносу протонів у системах із водневим зв'язком. Було вибрано найпростішу нелінійну модель у вигляді нескінченного ланцюжка молекул води, які зв'язані між собою за допомогою водневих зв'язків. Така модель описує одновимірну ґратку водневих мостиків, що створюються атомами кисню. У кожному водневому мостику міститься по одному протону і саме ці протони беруть участь у переносі протонів. В основному стані кожний протон, що міститься у ланцюжку водневих мостиків (зв'язків), по один бік утворює із іоном кисню (сильніший) ковалентний зв'язок, а по інший бік із другим іоном кисню – (слабший) водневий зв'язок. Схематично ця ситуація може бути зображена як O–H...O або O...H–O, де рискою "–" позначено ковалентний зв'язок, а трьома крапками "..." – водневий зв'язок. Тому в роботі [21] було запропоновано моделювати протонний потенціал у водневому мостику у вигляді подвійної ями із бар'єром, що лежить посередині цього мостика. Тоді протон буде знаходитись у двох основних станах, що вироджені по енергії, і зможе перескакувати через даний бар'єр із однієї ями в іншу. Солітонний рух протонів спостерігався експериментально в системах із водневим зв'язком, зокрема групою японських експериментаторів у кристалічній структурі BSQB_4$H_2$0 [H. Terao et al., J. Am. Chem. Soc. 123, 10468 (2001)].

Іншим важливим моментом солітонної моделі для переносу протонів є залежність висоти бар'єру, що знаходиться між двома ямами, від відстані між сусідними атомами кисню. При зближенні цих атомів бар'єр суттєво знижується, тобто відбувається кореляція рухів протона і сусідних атомів кисню, що утворюють водневий зв'язок. Показано, що в результаті такої взаємодії протонної і кисневої підграток цілий (діатомний) ланцюжок описується системою двох зв'язаних нелінійних хвильових рівнянь, які допускають двокомпонентні солітонні розв'язки. Так, в [22-24] досліджено випадок взаємодії протонної підгратки із акустичними коливаннями, тобто випадок коли система є м'якою. Тоді солітонні розв'язки можна записати у явному вигляді [23], із якого випливає існування щілини у спектрі швидкостей солітонів, якщо характерна швидкість протонного звуку менша за швидкість звуку в іонній підґратці (коли протонна підгратка є більш м'якою, ніж іонна підґратка). Показано, що профілі кінка й антикінка для протонної компоненти є асиметричними функціями, а профіль іонної компоненти має вигляд ями (локалізованого стиснення).

Солітони в ланцюжках із поперечними ступенями вільності

Реальні макромолекули є квазіодновимірними структурами і через це потрібно враховувати їх поперечні ступені вільності при дослідженні солітонів на їх стійкість. Як відомо, найпростішою солітонною моделлю в одному вимірі є модель Фермі-Паста-Улама (ФПУ). Тому логічно було узагальнити саме цю модель на два чи навіть на три виміри. В роботах [25-27] було проведено дослідження найпростішого ланцюжка частинок (амінокислот чи інших молекул), які взаємодіють між собою попарно і ця взаємодія є центральною, тобто має сферичну симетрію. При цьому кожна молекула має три ступені вільності, так що її положення описується трьома координатами. Проте, щоб зафіксувати стабільне положення всього ланцюжка, тобто його основний стан, уже недосить взаємодії між тільки найближчими сусідами, як це має місце в одновимірній моделі ФПУ. Тут необхідно як мінімум ще два типи взаємодій, наприклад, між другими та третіми сусідами. Ця важлива обставина призводить до того, що геометрія ланцюжка, тобто його стабільного скелета, повинна задаватися у тривимірному просторі однозначно трьома параметрами – рівноважними відстанями між найближчими, другими та третіми сусідами. Тоді рівноважна структура ланцюжка у трьох вимірах набуває вигляду спіралі. Отримано систему різницевих рівнянь, для розв'язування якої було застосовано градієнтний метод найшвидшого спуску, розвинутий в роботі [25]. В результаті знайдено розв'язки у вигляді стійких трикомпонентних солітонів, що поширюються в повздовжньому напрямку. Радіальна компонента солітона має вигляд дзвоноподібного горба і тому вона описує локалізоване розбухання спіралі. Подібний вигляд має також азимутальна компонента і через це вона описує локалізоване розкручування

спіралі. Третя повздовжня компонета має вигляд ями і тому вона описує локалізоване стиснення спіралі. Таким чином, пряме узагальнення солітонного ланцюжка ФПУ веде до всюдисущої в біології спіральної структури, яка теж допускає існування надзвукових солітонів.

“Солітонне” пояснення існування плато в діаґрамах “сила-розтяг” для молекул ДНК і альфа-спіральних білків

Запропоновано просту одновимірну модель для опису плато, яке спостерігається експериментально в діаграмах “сила-розтяг” (force-stretching) для деяких макромолекул. У цій моделі враховано взаємодію із найближчими сусідами типу потенціала Морса (щоб мати гілку насичення) і гармонічну взаємодію між другими сусідами. При дії зовнішньої розтягуючої сили, що прикладається до кінців макромолекули, міжвузловий потенціал Морса призводить до появи двоямного потенціалу в кожному мономері ланцюжка, в той час як взаємодія між другими сусідами забезпечує існування однорідного бістабільного (виродженого) основного стану, принаймні, в деякій частині ланцюжка. В результаті різні конформаційні зміни виникають у ланцюжку при застосуванні до його кінців зовнішньої сили. Області переходу між цими конформаціями описуються топологічними солітонами. При сильній взаємодії між другими сусідами солітони описують перехід між бістабільними основними станами. Проте основною особливістю моделі є поява однорідної структури, коли взаємодія між другими сусідами є достатньо слабкою. У цьому випадку якась частина ланцюжка має короткі зв’язки із одноямним потенціалом, а компломентарна частина допускає існування сильно розтягнутих зв’язків із двоямним потенціалом. Ця обставина дозволяє пояснити існування плато в діаграмі “сила-розтяг” для молекули ДНК, а також для альфа-спіральних білків [28].

Наведені вище результати досліджень відзначені Державною премією України в галузі науки і техніки за 2013 рік (Л.С. Брижик, О.В. Золотарюк, Я.О. Золотарюк). Крім цього, Л.С. Брижик нагороджена Міжнародною золотою медалью Іллі Пригожина (2011), Медаллю НАН України “За професійні здобутки” (2012) і Грамотою Верховної Ради України (2016). Посилання на ці результати наведені нижче:

[1] A.V. Zolotaryuk, K.H. Spatschek, A.V. Savin, Phys. Rev. B **54**, 266 (1996).

[2] M.G. Velarde, L. Brizhik, A.P. Chetverikov, L. Cruzeiro, V. Ebeling, G. Röpke, Int. J. Quant. Chem. **112**, 551 (2012).

[3] M.G. Velarde, L. Brizhik, A.P. Chetverikov, L. Cruzeiro, V. Ebeling, G. Röpke, Int. J. Q. Chem. **112**, 2591 (2012).

[4] L. Brizhik, A.P. Chetverikov, V. Ebeling, G. Röpke, M.G. Velarde, Phys. Rev. B, **85**, 245105 (2012).

[5] L. Brizhik, A.P. Chetverikov, V. Ebeling, G. Röpke, M.G. Velarde, Ukr. J. Phys. **58**, 562 (2013).

[6] L. Brizhik, A.P. Chetverikov, V. Ebeling, G. Röpke, and M.G. Velarde, Springer Series in Materials Science, **221**, pp. 291—319 (2015).

[7] L. Brizhik, A.Eremko, B. Piette, W. Zakrzewski, Phys. Rev. E **70**, 031914 (2004).

[8] L. Brizhik, A. Scordino, A. Triglia, F. Musumeci, Phys. Rev. E **64**, 31902 (2001).

[9] L. Brizhik, F. Musumeci, A. Scordino, A. Triglia, Europhys. Lett. **52**, 238 (2000).

[10] L.S. Brizhik, Int. J. Design & Nature and Ecodyn. **6**, 301 (2011).

[11] L. Brizhik, A. Foletti, Medicina Funzionale **2**, 24 (2013).

[12] L. Brizhik, A. Foletti, J. Biol. Reg. Homeost. Agents **28**, 367 (2014).

[13] L. Brizhik, Nanoscience and Nanotechnology **3**, 120050570 (2013).

[14] Denisov, S. Flach, A.A. Ovchinnikov, O. Yevtushenko, Y. Zolotaryuk, Phys. Rev. E **66,** 041104 (2002).

[15] S. Flach, Y. Zolotaryuk, A.E. Miroshnichenko, M.V. Fistul, Phys. Rev. Lett. **88** 184101 (2002).

[16] M. Salerno, Y. Zolotaryuk, Phys. Rev. E **65** 056603 (2002).

[17] Y. Zolotaryuk, M. Salerno, Phys. Rev. E **73**, 066621 (2006).

[18] A.V. Savin, G.P. Tsironis, A.V. Zolotaryuk, Phys. Rev. E **56**, 2457 (1997).

[19] L.Brizhik, A.Eremko, B.Piette, W.Zakrzewski, Phys.Rev.E,**89** 062905 (2014).

[20] L. Brizhik, Electromagn. Biol. Med., **34**, 123 (2015).

[21] V.Y. Antonchenko, A.S. Davydov, and A.V. Zolotaryuk, Solitons and proton motion in ice-like structures, Phys. Stat. Solidi B **115,** 631 (1983).

[22] A.V. Zolotaryuk, K.H. Spatschek, E.W. Laedke, Phys. Lett. A **101,** 517 (1984).

[23] A.V. Zolotaryuk, M. Peyrard, K.H. Spatschek, Phys. Rev E **62**, 5706 (2000).

[24] V.M. Karpan, Y. Zolotaryuk, P.L. Christiansen, A.V. Zolotaryuk, Phys. Rev. E 70, 056602 (2004).

[25] P.L.Christiansen, A.V.Savin,AV.Zolotaryuk, J.Comput.Phys.**134**, 108 (1997).

[26] P.L. Christiansen, A.V. Zolotaryuk, A.V. Savin, Phys. Rev. E **56,** 877 (1997).

[27] A.V. Zolotaryuk, P.L. Christiansen, B. Norden, A.V. Savin, Condensed Matter Phys. **2**, 293 (1999).

[28] P.L. Christiansen, A.V. Savin, A.V. Zolotaryuk**,** Phys. Rev. E **85**, 046601 (2012).

Моделювання процесів самоорганізації протяжних об'єктів, адсорбованих на 2D поверхні

М. І. Лебовка
(Інститут біоколоїдної хімії ім. Ф. Д. Овчаренка НАН України, Київ)

Процеси самоорганізації, що відбуваються при адсорбції протяжних частинок на двовимірні (2D) поверхні стабільно привертають велику увагу дослідників [1]. При моделюванні таких процесів досить часто використовується модель випадкової послідовної адсорбції (RSA). В RSA моделі, кожна наступна осаджена частинка не може перетинатися з частинками, що осаджені раніше. Адсорбовані об'єкти залишаються фіксованими, і кінцевий стан є невпорядкованим. Максимальна густина пакування частинок, що може бути досягнута в системі, називається концентрацією джамінгу, p_j. Перколяційна густина пакування p_c відповідає формуванню зв'язного нескінченного кластера у системі, і зазвичай $p_c \leq p_j$. В випадку, коли перколяція не спостерігається навіть при концентрації джамінгу, вважається, що перколяція подавлюється джамінгом.
На даний час проведені детальні теоретичні дослідження поведінки величин p_j і p_c для частинок різної форми і розмірів (наприклад, лінійної чи гнучкої форми, *k*-мерів, Т-подібної та хрестоподібної форми, квадратної форми, дискової та еліптичної форми) [2]. Відзначимо, що вивчення процесів пакування і формування зв'язних структур має також практичне значення і може бути корисним для прогнозування фізичних та хімічних властивостей композиційних систем, наповнених наночастинками анізотропної форми (нанотрубками, нанопластинками), передбачення їх транспортних, термодинамічних і оптичних характеристик [3–5].

Останнім часом проведені детальні дослідження особливостей пакування лінійних *k*-мерів (частинок, що займають *k* сусідніх адсорбційних центрів уздовж прямої лінії) на квадратній гратці. Зокрема, із застосуванням методу Монте Карло вивчена адсорбція частково орієнтованих *k*-мерів (2 до 256) [6].

В анізотропній задачі вертикальні та горизонтальні орієнтації *k*-мерів можуть зустрічатися з різною ймовірністю. У цьому випадку ступінь анізотропії характеризується параметром порядку *s* визначеним наступним чином:

$$s = \frac{|N_| - N_-|}{N_| + N_-},$$

де $N_|$ та N_- це кількості *k*-мерів, орієнтованих, відповідно, у вертикальному та горизонтальному напрямках. Для ізотропної задачі s=0, для *k*-мерів, ідеально орієнтованих у вибраному напрямку, s=1.

Були досліджені дві різні моделі осадження, а саме традиційна модель RSA, в якій заданий параметр порядку *s* при осадженні не зберігається і

релаксаційна модель осадження (RRSA), в якій зберігається задане значення *s*. Для повністю впорядкованих систем (s=1) отримані дані обчислень практично співпадали з відомими аналітичними результатами для одновимірних систем. Зокрема, при великих k величина p_j прямувала до значення $p_\infty = c_R \approx 0.7475979202$ (константа паркування Рен'ї) [1].

Для частково орієнтованих систем в області джамінгу $p=p_j$ спостерігалося утворення стеків із вертикально і горизонтально орієнтованих к мерів (v і h блоків, відповідно) (рис.1). При однакових значеннях k і початкових s процес RSA дозволяє досягнути більш компактного пакування (з меншим радіусом і об'ємом пустих пор), ніж процес RRSA .

На рис. 2 представлена залежність концентрації джамінгу p_j від k при різних ступенях анізотропії s для моделей RSA та RRSA [6]. Було виявлено, що чисельні результати можна досить добре апроксимувати степеневою функцією

$$p_j(k) = p_j(\infty) + a / k^{\alpha},$$

де параметри цього рівняння залежать від параметру порядку s.

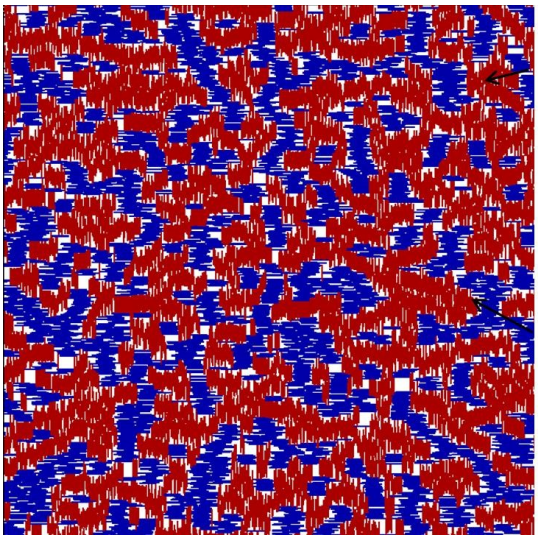


Рис. 1. Приклад утворення вертикальних і горизонтальних стеків (v і p блоків, відповідно) для k-мерів (k = 16) у стані джамінгу для параметра порядку s =0.2 (тут переважає вертикальна орієнтація k-мерів). Модель RSSA(з даних, отриманих в [6]).

Продемонстровано також, що джамінгові структури проявляють фрактальні властивості з фрактальною вимірністю d_f, що залежить від s типу моделі осадження [6].

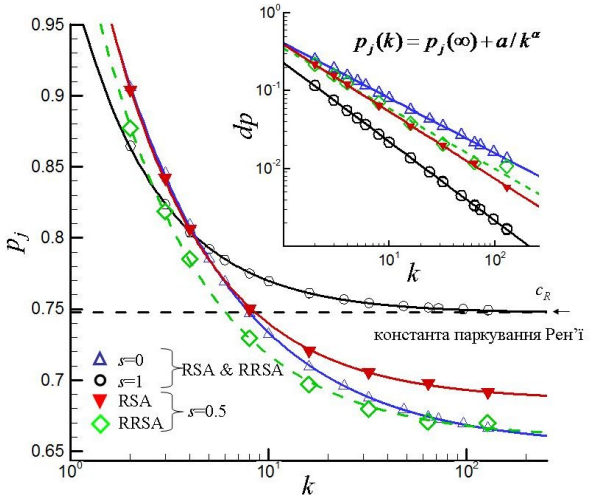


Рис. 2. Залежності концентрації джамінгу p_j від k при різних значеннях параметру порядку s. На вставці представлена залежність $dp = p_j - p_j(k \to\infty)$ від k, різні кути нахилу кривих відповідають різним скейлінговим експонентам α. (моделі RSA та RRSA) (з даних, отриманих в [6]).

Для моделі RRSA більш детально було досліджено також перколяційні властивості упорядкованих k-мерів при різних значеннях параметра порядку s [7]. При s<1 (для частково впорядкованих систем) на залежностях $p_c(k)$ при певному значенні $k=k_m$ спостерігався мінімум величини p_c (рис.3). Така поведінка p_c може бути зумовлена конкуренцією між впливом дискретності ґратки (що переважає при малих значеннях k) та тенденцією k-мерів до агрегації з утворенням квадратних v і h блоків (що домінує при великих значеннях k).

При s=0 для апроксимації залежності $p_c(k)$ запропонована формула:

$$p_c = a/k^\alpha + b\log_{10}k + c,$$

де a, b, c, α є параметрами апроксимації, які змінюються в залежності від величини s. Було висловлено припущення, що у випадку великих k ($k= k_{max} \approx 1.2\text{x}10^4$) для ізотропного випадку, s=0, перколяція не може виникнути навіть при концентрації джамінгу, тобто вона подавляється джамінгом.

Для перевірки цього припущення необхідне проведення скейлінгових досліджень явищ перколяції для великих k (k>1000) з розміром гратки порядку 100k. Попередні дослідження показали, що такі задачі важко розраховувати навіть з використанням розпаралелювання на сучасних суперкомп'ютерах. Для з'ясування можливості подавлення перколяції джамінгом були проведені дослідження для узагальнених «дефектних» моделей адсорбції [8–10]

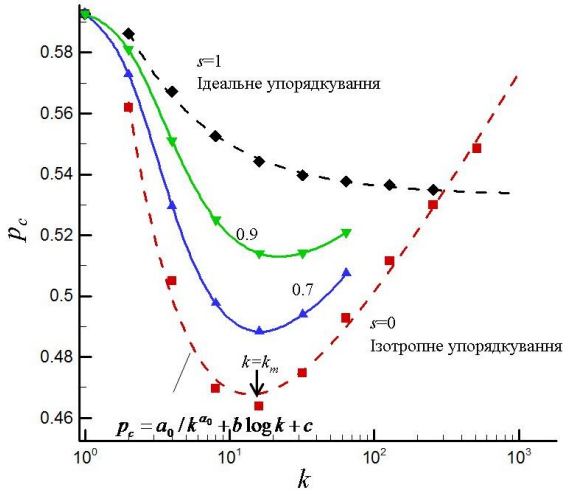


Рис. 3. Залежність порогу перколяції p_c від величини k при різних значеннях параметра порядку s (з даних, отриманих в [7]).

В одній із таких узагальнених моделей, моделі LK_d, враховується можливість існування непровідних дефектів як на гратці (з концентрацією d_l), так і на k-мерах (з концентрацією d_k) [8,9]. Наявність дефектів цих двох типів може ефективно подавляти перколяцію. На рис. 4 показані фазові діаграми для різних k, де області нижче суцільних кривих відповідають можливості реалізації перколяційних станів [9].

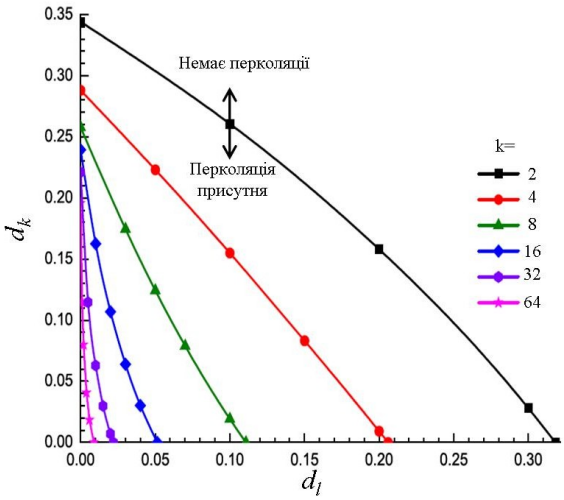


Рис. 4. Фазові діаграми для моделі LK_d представлені як залежності концентрації дефектів на гратці, d_l, від концентрації дефектів на k -мерах, d_k. Області, нижче кривих, відповідають можливості реалізації перколяційних станів (з даних, отриманих в [9]).

У другій моделі кооперативної послідовної адсорбції (модель C_d) вводиться обмеження на максимальну кількість латеральних контактів адсорбованих k-мерів. Ця модель відповідає наявності сильних відштовхувальних латеральних взаємодій. Визначальним параметром моделі є концентрація заборонених контактів d=0-1 (або концентрація латеральних дефектів). Отримані залежності концентрацій джамінгу, p_j, і перколяції, p_c, від концентрації латеральних дефектів, d, дозволили зробити висновок, що перколяція може спостерігатися при концентрації дефектів нижче певного критичного значення $d \leq d_c$ (рис.5).

Вплив анізотропії осадження на джамінг та перколяцію k-мерів на квадратній ґратці з точковими дефектами вивчався для моделі RRSA та моделі росту окремого кластера з релаксацією (RSC) [10]. У моделі RSC осадження k-мерів здійснюється лише на периметрі кластера, а ріст кластера починається з k-меру, розміщеного в центрі ґратки.

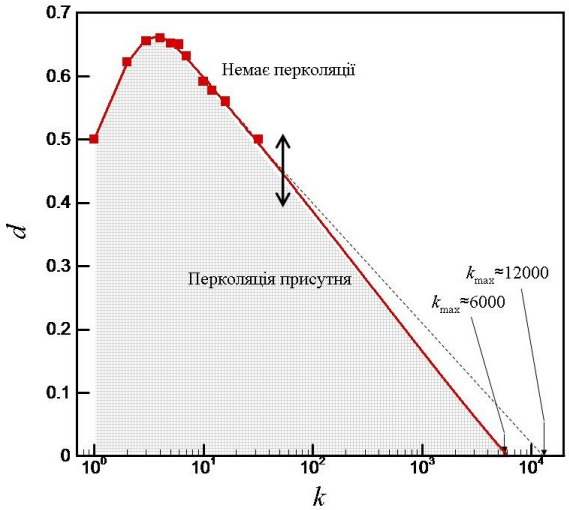


Рис. 5. Перколяційна фазова діаграма для моделі кооперативної послідовної адсорбції (модель C_d) у вигляді залежності концентрації латеральних дефектів, d, від довжини k-меру k. Заповнені квадрати відповідають критичним значенням d_c нижче яких можлива перколяція. Пунктирні прямі відповідають логарифмічним екстраполяціям залежностей $d_c(k)$ до значень, отриманих значень k_{max} ≈12000 [7] і k_{max}≈ 6000 [10] (з даних, отриманих в [9]).

Відзначимо, що у моделі RRSA механізм осадження приводить до формування множини кластерів, які консолідуються в процесі росту. З іншого боку, у моделі RSC окремий кластер зростає за рахунок приєднання нових k-мерів на периметрі і формування нескінченного кластера нічим не обмежене для будь-яких значень k. Форма кластера для цієї моделі росту проявляє сильну анізотропію зі збільшенням значення параметра порядку s. Для обох моделей виявлено існування критичної концентрації дефектів d_c, яка приводить до подавлення росту нескінченного (перколяційного) кластера і побудовано відповідні фазові діаграми (рис. 6 а,б).

а) б)

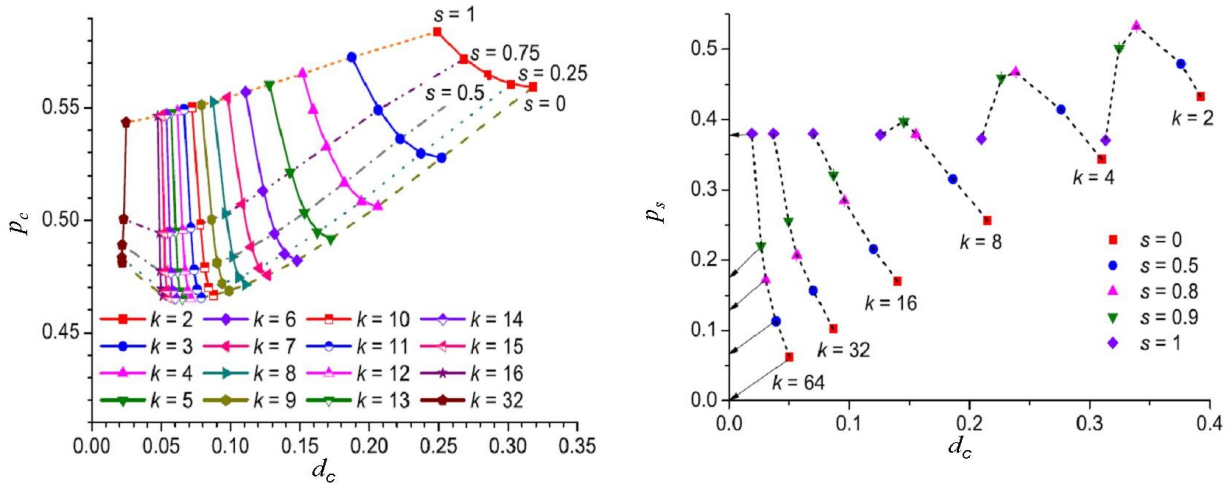


Рис. 6. Залежність перколяційної концентрації, p_c, (а, модель RRSA) і густини кластерів, p_c, (б, модель RSC) від критичної концентрації дефектів, d_c, при різних значеннях параметра порядку s і довжини k (з даних, отриманих в [10]).

Проведені також дослідження особливостей пакувань і перколяції для частинок квадратної форми [11]. Такого типу частинки є об'єктами для використання моделей анізотропних 2D протяжних об'єктів і потенційних мезогенів. У моделі використовувалась однокластерна модель росту на квадратній гратці. Вузли гратки заповнювались однаковими за розмірами $k \times k$ квадратами (Е-задача) або сумішшю $k \times k$ та $m \times m$ ($m \leq k$) квадратів (М-задача). Більші за розмірами $k \times k$ квадрати вважалися активними (провідниками), а менші $m \times m$ квадрати – блокуючими (ізоляторами) (рис. 7). Для Е-задачі для концентрації джамінгу була одержана степенева залежність типу $\left|p_j - p_j^{\infty}\right| \propto k^{-\alpha}$, де $p_j^{\infty} = 0{,}638 \pm 0{,}001$ та $\alpha \approx 1{,}0$. Поріг перколяції p_c збільшувався із збільшенням k (рис.7). Було запропоновано, що залежність $p_c(k)$ може бути описана наступним відношенням: $p_c = 0{,}75 - ak^{-\alpha}$, де $a = 0{,}156 \pm 0{,}001$ та $\alpha = 0{,}051 \pm 0{,}001$. Отримані дані свідчать про те, що досліджувана проблема відноситься до класу універсальності звичайної випадкової перколяції.

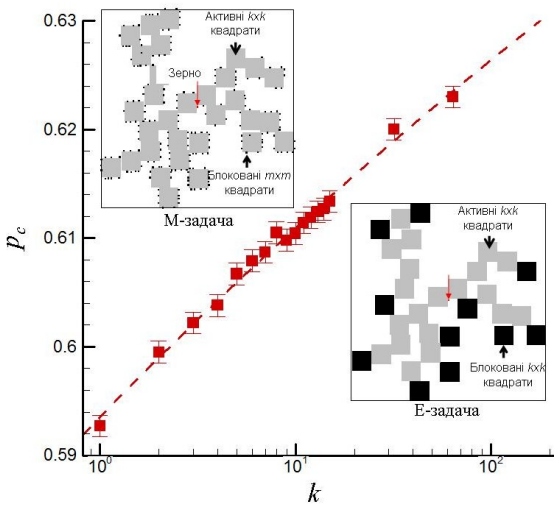


Рис. 7. Поріг перколяції p_c в залежності від розміру квадрату k, розрахований для Е-задачі. На вставках показані приклади перколяційних кластерів для М-задачі та Е-задачі (з даних, отриманих в [11]).

Для М-задачі (суміш $k \times k$ та $m \times m$ ($m \leq k$) квадратів) показано, що поріг протікання p_c помітно збільшувався з ростом k при фіксованому значенні m та наближувався до 1 при $k \geq 10m$. Продемонстровано, що перколяція більших активних $k \times k$ квадратів може бути ефективно подавлена в присутності менших блокуючих квадратів $m \times m$.

Модель k-мерів була використана також для чисельних досліджень бар'єрних властивостей упакувань анізотропних частинок [12]. Ця задача має практичний інтерес, оскільки бар'єрні плівки можуть застосовуватися на практиці, зокрема як ізолюючі покриття в різних типах резервуарів, для упакування харчових продуктів, газованих напоїв та небезпечних відходів. Вивчені різні варіанти регулярних та нерегулярних пакувань на квадратній гратці на основі моделей випадкової послідовної адсорбції (RSA) та

випадкової адсорбції (RD). На рис. 8 показані залежності густини упакування p від довжини k-меру для моделей нерегулярних пакувань RSA і RD. При збільшенні k величина p зменшувалася і спостерігалися степеневі залежності типу $p \propto 1/k^{\beta}$.

Була вивчена задача дифузії пробної частинки по зв'язках гратки, в якій k-мери (k≤512) ідеально орієнтовані перпендикулярно до напрямку дифузії. Припускалося, що дифузія крізь певну частку зв'язків f_b є заблокованою, тобто вони слугують бар'єру. Бар'єрна ефективність оцінювалася шляхом обчислення співвідношення D/D_o, де D –коефіцієнт дифузії у напрямку, перпендикулярному до напрямку орієнтації k-мерів, а D_o - коефіцієнт дифузії на квадратній гратці без заблокованих зв'язків, тобто, при f_b=0. Залежності D/D_o від f_b, отримані для щільних упакувань (p=1), відхилялися від таких, що передбачаються теорією ефективного середовища (EM), причому ці відхилення були найбільш сильними у випадку регулярної незміщеної конфігурації частинок.

Для нещільних упакувань, утворених в рамках моделей випадкової послідовної адсорбції (RSA) та випадкового осадження (RD), спостерігалася перколяційна поведінка D/D_o з порогом перколяції при $f_b=p_\infty$ (рис. 9).

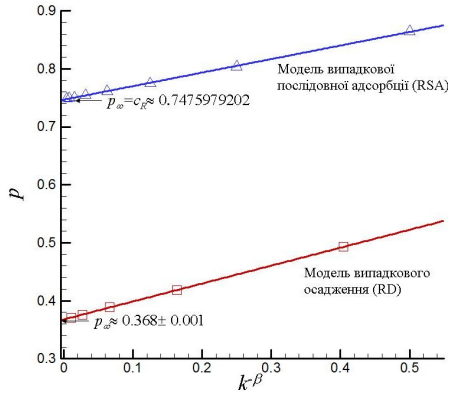


Рис. 8. Залежність густини упакування p від $1/k^{\beta}$ для моделі випадкового осадження (RD) (β=1.306±0.024) та випадкової послідовної адсорбції (RSA) (β≈1.0). Граничні значення при $k\to\infty$ дорівнюють p_∞=0.368±0.01 (RD) та $p_\infty=c_R$≈0.7475979202 (RSA) (константа паркування Рені [1]) (з даних, отриманих в [12]).

Показано, що бар'єрні властивості таких упакувань k-мерів при великих значеннях k можуть бути більш ефективними для нещільних упакувань, ніж для деяких щільних упакувань.

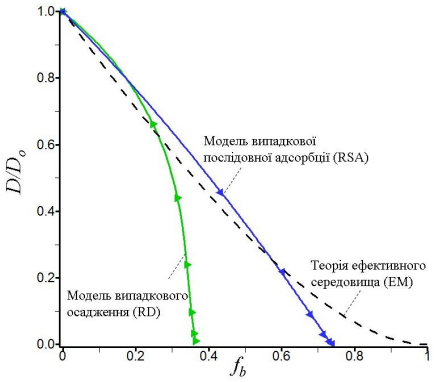


Рис. 9. Залежності відносного коефіцієнта дифузії D/D_o від частки блокованих вертикальних зв'язків f_b. Дані одержані для RD (модель випадкового осадження) і RSA (модель випадкової послідовної адсорбції) пакувань k-мерів, пунктирна лінія отримана за допомогою теорії ефективного середовища EM (з даних, отриманих в [12]).

Така аномальна поведінка може відображати особливості просторової організації (агрегації) *k*-мерів і структури пор для упакувань, утворених згідно моделей випадкового осадження (RD) та випадкової послідовної адсорбції (RSA). В роботі детально аналізуються розходження між даними моделювання та передбаченнями теорії ефективного середовища.

[1] J.W. Evans, Rev. Mod. Phys. **65,** 1281 (1993).

[2] N.I. Lebovka, L.N. Lisetski, M.S. Soskin, A.I. Goncharuk, V. V Ponevchinsky, N.S. Pivovarova, Percolation phenomena in anisotropic media, in: T.Y. Yu (Ed.), Simulation of Physical Properties of Disordered Systems: Self-organisation, Critical and Percolation Phenomena, Publishin house: Astrahan University, 2011, 5–22.

[3] В.М. Антонов, Л.А. Булавін, О.В. Долбин, В.О. Карачевцев, М.І. Лебовка, С.В. Лубенець, et al., Цикл наукових праць "Квантові ефекти і структурна самоорганізація у нових багатофункціональних наноматеріалах", Комітет з Державних премій України в галузі науки і техніки, 2011.

[4] L. Lisetski, M. Soskin, N. Lebovka, Chapter 10: Carbon Nanotubes in Liquid Crystals: Fundamental Properties and Applications, in: L. Bulavin, N. Lebovka (Eds.), Physics of Liquid Matter: Modern Problems, Springer, 2015, 243–298.

[5] O. Yaroshchuk, S. Tomylko, N. Lebovka, Physical Review E - Statistical, Nonlinear, and Soft Matter Physics. **92,** 12502 (2015).

[6] N.I. Lebovka, N.N. Karmazina, Y.Y. Tarasevich, V. V Laptev, Physical Review E - Statistical, Nonlinear, and Soft Matter Physics. **84,** 61603 (2011).

[7] Y.Y. Tarasevich, N.I. Lebovka, V. V Laptev, Physical Review E - Statistical, Nonlinear, and Soft Matter Physics. **86,** 61116 (2012).

[8] Y.Y. Tarasevich, D.O. Dubinin, V. V Laptev, N.I. Lebovka, Journal of Physics: Conference Series (JPCS). 681, 12038 (2016).

[9] N.I. Lebovka, Y.Y. Tarasevich, D.O. Dubinin, V. V Laptev, N. V Vygornitskii, Physical Review E - Statistical, Nonlinear, and Soft Matter Physics. E **92,** 62116 (2015).

[10] Y.Y. Tarasevich, V.L. Valeri, N. V Vygornitskii, N.I. Lebovka, Physical Review E - Statistical, Nonlinear, and Soft Matter Physics. **91,** 012109 (2015).

[11] I.A. Kriuchevskyi, L.A. Bulavin, Y.Y. Tarasevich, N.I. Lebovka, Condensed Matter Physics. **17**, 33006 (2014).

[12] N. Lebovka, S. Khrapatiy, M. Vygornitskyi, N. Pivovarova, Physica A **408,** 19 (2014).

Ефекти пам'яті в рідкокристалічних еластомерах

Я.М.Ільницький*, М.Саф'яннікова, Д.Неєр, М.П.Аллен
*(*Інститут фізики конденсованих систем НАН України)*

Поєднання рідкокристалічної (РК) та полімерної компонент в одному метаматеріалі призводить не лише до комбінації їх властивостей, але і ефектів не властивих кожній окремо взятій компоненті, тобто появи нових ефектів [1]. Так, для випадку РК еластомеру (РКЕ) вплив на РК компоненту (термічно, електромагнітним полем тощо) передається полімерній підсистемі, що відображається на пружних властивостях зразка та його формі. При знятті зовнішнього збурення пружні сили спроможні повернути систему до початкового стану. І навпаки, механічна деформація зразка впливатиме на орієнтаційне впорядкування його РК підсистеми. При цьому спостерігаються як ефекти стимулювання, так і руйнування РК впорядкування механічним полем. Ці властивості [2], теоретично передбачені ще П. де Женом у 1970х роках, зумовили застосування РКЕ у нано- та мікророботиці та медицині (штучні м'язи). Комп'ютерне моделювання таких ефектів дає широкі перспективи для встановлення їх мікроскопічних особливостей, зокрема, впливу деталей молекулярної архітектури та структурних змін, які відбувається у РКЕ від час морфологічних перетворень.

Модельний РКЕ будується на основі гребеноподібних макромолекул, кожна з яких складається із основного ланцюга та 50 бічних відгалужень. Основний ланцюг містить 100 мономерів, кожен другий із яких є точкою розгалуження. Бічні відгалуження першого типу (80%) мають довжину 6 мономерів та закінчуються РК групою (зображених як видовжені еліпсоїди), відгалуження другого типу (20%) мають довжину 4 мономери, останній з яких вважається хімічно активним (див. рис. 1). Чергування бічних ланцюгів обох типів – випадкове. З хімічної точки зору мономер – це вуглеводнева група CH_2. Таким чином, одна модельна молекула налічує всього 380 сферичних мономерів та 40 РК груп.

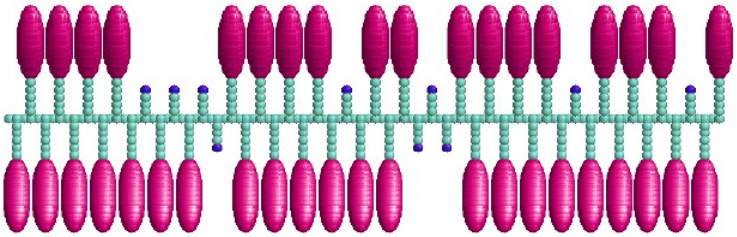


Рис. 1. Модельна макромолекула, яка містить основний та бічні вуглеводневі ланцюги (сірі сфери), а також рідкокристалічні (видовжені фіолетові еліпсоїди) та хімічно-активні (сині) фрагменти, див. пояснення в тексті.

Розглянуто розплав із $N_{mol} = 28$ таких молекул із початковою густиною 0.8 г/см^3. З метою його “перемішування” він спочатку нагрівається до 800К (рис. 2 (a)), а далі охолоджується до 450К із одночасним накладенням орієнтуючого поля, яке діє на РК групи. Останнє задається таким доданком до потенціальної енергії системи: $U^{rot} = -F\cos^2(\phi)$, де F - амплітуда поля, а ϕ - кут між орієнтаціями РК групи та заданим напрямком поля. Дослідження виконано із застосуванням методу молекулярної динаміки в $NP_{xx}P_{yy}P_{zz}T$ - ансамблі [3], типові часові масштаби симуляцій – 60-100нс, часовий крок алгоритму – $2\cdot10^{-15}$ с. Використання орієнтуючого поля сприяє самоорганізації розплаву у впорядковану монодоменну фазу (в іншому разі формується метастабільна полідоменна структура). Впорядкована фаза – шарувата смектична із періодом між шарами близько 26.5Å, в якій шари із полімерних ланцюжків чергуються із шарами із РК груп (рис. 2 (b)). Ця фаза зрівноважується на протязі 30нс при вимкнутому орієнтуючому полі.

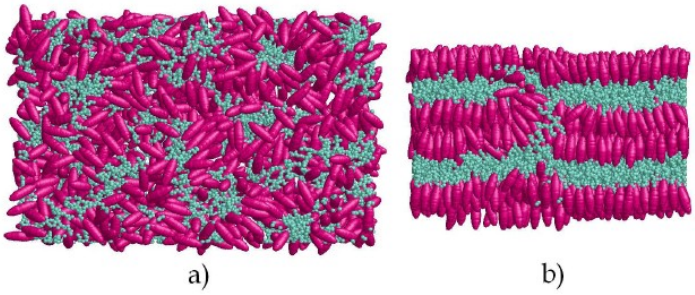


Рис. 2. Ізотропна фаза при 800К (а) та наноструктурована шарувата при 450К (в), період між шарами близько 26.5Å.

Подальші дослідження спрямовані на вивчення стабільності цієї фази під впливом зовнішніх чинників, як для випадку розплаву, так і РКЕ, який утворено із розплаву формуванням 10% всеможливих зв’язків між хімічно-активними групами, що належать до різних молекул. Так, при нагріванні смектичної фази спостерігається фазовий перехід до ізотропної фази, причому температура переходу зростає від $T_{SI} \approx 507K$ для випадку розплаву до $T_{SI} \approx 512K$ для РКЕ. Це видно із графіків для часової еволюції орієнтаційного параметра порядку $S_2 = \langle P_2(\cos\vartheta_i)\rangle$ РК груп (тут $P_2(x)$ - другий поліном Лежандра, а ϑ_i-кут між орієнтацією *i*-ї РК групи та напрямком нематичного директора), поданих для обох випадків на рис. 3. Таким чином, моделювання вказує на стабілізацію тієї фази, у якій було виконано «зшивання» розплаву та призводить до типового зсуву T_{SI} на декілька градусів, який типово спостерігається на експерименті [4].

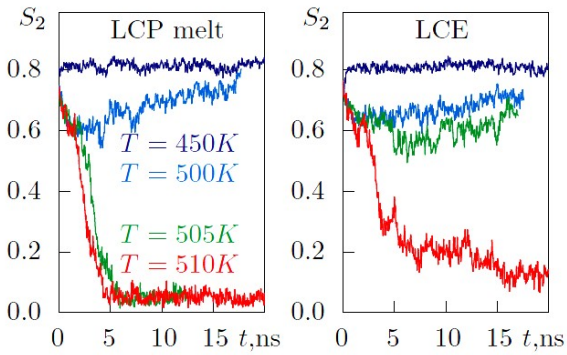


Рис. 3. Часова еволюція орієнтаційного параметра порядку $S_2 = \langle P_2(\cos\vartheta_i)\rangle$ для випадку розплаву (зліва) та РКЕ (справа). Температури вказано на графіках.

Ефекти пам'яті змодельовано накладенням на РКЕ реверсивного термічного збурення: спочатку нагріванням та утриманням при T=510К >T_{SI} на протязі відповідно t_1=4, 12, 20 та 28нс, а по тому — охолодженням до T=450К<T_{SI}. В результаті взаємозв'язку між РК та полімерною підсистемами спостерігаються два ефекти: (а) вплив РК фазового переходу на деформацію зразка $\varepsilon = L_z(t)/L_z(t=0)$, де вісь Z колінеарна до вектора нормалі шарів та (б) відновлення смектичної фази зразка завдяки еластичності полімерної підсистеми. Обидва відображено на Рис.4, звідки можна порівняти оцінки типових часових масштабів для ефекту пам'яті для випадків розплаву (лівий верхній графік) та РКЕ (лівий нижній графік). У першому випадку – це часи порядку 4-8нс, в другому – не менш ніж 30нс. Зміни в молекулярній структурі при виконанні циклу $450K \xrightarrow{20ns} 510K \xrightarrow{21ns} 450K$ подано на цьому ж рисунку в центрі (зображено полімерну та РК компоненти) та справа (зображено лише полімерну компоненту).

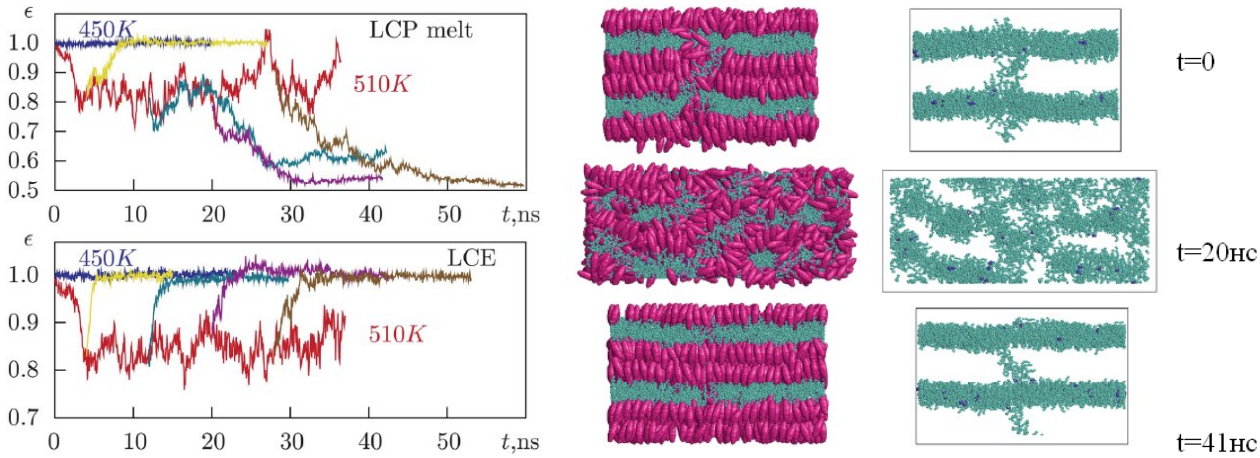


Рис. 4. Зліва: деформація зразка $\varepsilon = L_z(t)/L_z(t=0)$ вздовж вектора нормалі до шарів (Z) при дослідженні ефекту пам'яті $450K \longrightarrow 510K \longrightarrow 450K$ для випадку розплаву (вгорі) та РКЕ (внизу). По центру: зміни в молекулярній структурі на характерних стадіях вищевказаного процесу для випадку РКЕ (показано полімерну та РК компоненти). Справа: те саме, але показано лише полімерну компоненту. Морфологія відновленої смектичної фази (t=41нс) повністю повторює морфологію початкової (t=0нс).

Основним механізмом ефекту пам'яті в РКЕ є придушення дифузії полімерної матриці, спричинене ініційованими в ньому міжмолекулярними зв'язками. Це доводить поведінка середньо-квадратичного зміщення частинок в напрямку вектора нормалі шарів $g_{1,z}(t) = \left\langle \left(z_i(t) - z_i(0)\right)^2 \right\rangle$, подана на рис. 5. Можна вважати, що шарувата структура із періодом 26.5Å руйнується при досягненні значення $g_{1,z}(t) \approx [26.5\text{Å}]^2 \approx 700\text{Å}^2$, що, як видно із рис. 5, досягається на ~15нс та ~35нс, відповідно, для розплаву та РКЕ. Ці оцінки часових масштабів стабільності смектичної фази в обох випадках корелюють із даними, отриманими із реверсивного термічного збурення (рис. 4).

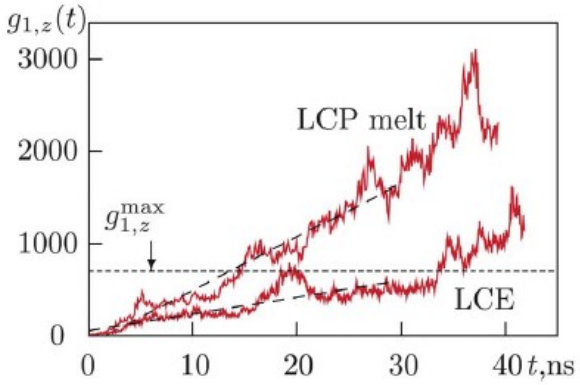


Рис. 5. Середньоквадратичне зміщення частинок вздовж нормалі смектичних шарів для випадків розплаву (LCP melt) та РКЕ (LCE).

При накладенні на смектичну фазу одновісного навантаження $P_L = 73$ атм спостерігаємо зворотній ефект – збурення полімерної підсистеми передається РК компоненті. Із експериментальних досліджень відомо, що при спрямуванні навантаження впоперек до вектора нормалі шарів РКЕ залишається прозорим аж до деформації 200%, а зміни розміру зразка вздовж вектора нормалі шарів (перпендикулярно до осі навантаження) не відбувається [6]. Цей же результат повторює наша модель для випадку гелю. Так, відносне видовження $\varepsilon = L_z(t)/L_z(t=0)$ паралельно до вектора нормалі шарів – незмінне, як практично незмінні параметри орієнтаційного впорядкування $S_\alpha = \langle P_2(e_\alpha)\rangle, \alpha = 1,2,3$ відносно осей X,Y,Z ($\alpha = 1,2,3$) окрім невеликого часового інтервалу на початку (рис. 6, зліва). Єдиним ефектом, до якого приводить прикладення навантаження – це розтяг полімерної матриці всередині полімерних шарів, що виявляється у його деформації у 230% перпендикулярно до вектора нормалі та суттєвою зміною анізотропії радіуса гірації основних ланцюгів, $R_\parallel / R_\perp$: від 1 до 4.0 (рис. 6, зліва).

Ситуація радикально змінюється при прикладенні такого ж одновісного навантаження $P_L = 73$ атм вздовж вектора нормалі шарів: у цьому випадку крім

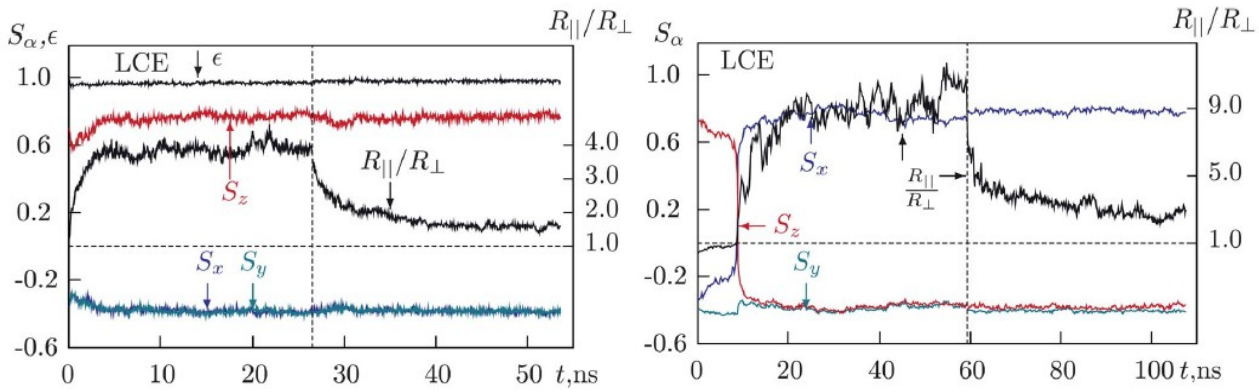


Рис. 6. Параметри орієнтаційного впорядкування S_α відносно осей X,Y,Z, деформація $\varepsilon = L_z(t)/L_z(t=0)$ паралельно до вектора нормалі шарів та анізотропія радіуса гірації $R_\parallel / R_\perp$ при прикладенні одновісного навантаження перпендикулярно (зліва) та паралельно (справа) до вектора нормалі шарів. Після вертикальної штрих-лінії навантаження знято. Температура: 480К.

розтягу полімерної матриці ($R_\parallel / R_\perp$ зростає до 8-9) спостерігається суттєвий перерозподіл значень між параметрами орієнтаційного впорядкування S_z (змінюється від 0.7 до –0.4) та S_x (змінюється від –0.3 до 0.7), що вказує на те, що нематичний директор переорієнтовується від осі Z до осі X (рис. 6, справа). Це підтверджує візуалізація системи в характерні моменти часу (рис. 7). Така поведінка директора спостерігається на численних експериментах з РКЕ [7].

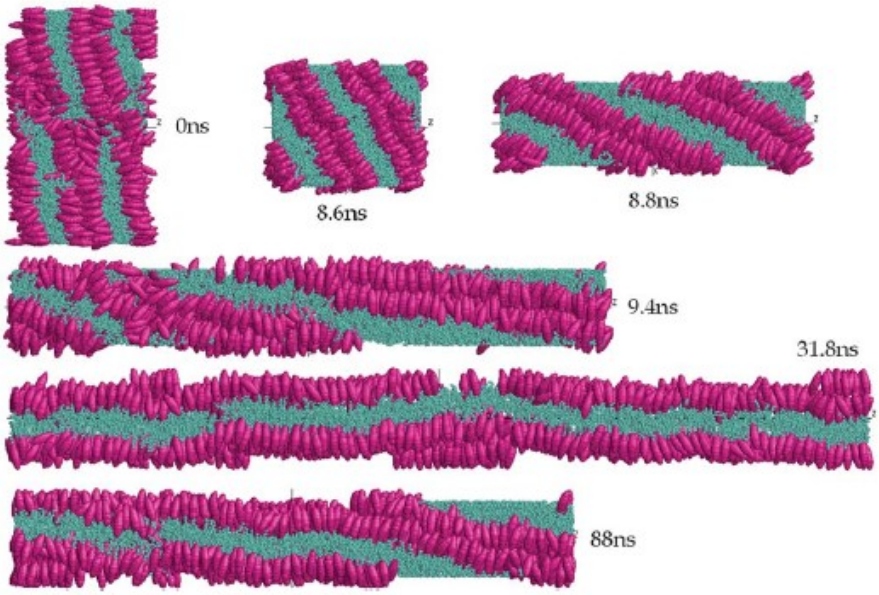


Рис. 7. Візуалізація повороту директора РКЕ при прикладенні одновісного навантаження $L = 73$ атм вздовж вектора нормалі шарів (t=0-60нс) та його знятті (t=60-110нс). Напрям прикладення навантаження – горизонтальний в площині малюнку.

В експериментальних роботах групи Фінкельмана [8] знайдено і інший сценарій поведінки смектичних фаз під навантаженням, а саме формування зигзаго-подібних “шеврон”-структур. Теоретично утворення таких текстур обгрунтовано пониженням вільної енергії при сумісному згині та зсуві смектичних шарів [9]. Крім того, в низці експериментальних досліджень [10] вказувалось, що конкретний механізм переорієнтації директора та симетрія деформованої структури залежить також від тонких деталей системи (історія приготування зразка, його однорідність). Модельна система, яка використовується в наших дослідженнях занадто мала, щоб сформувати періодичну “шеврон”-структуру, проте ми спостерегли клиноподібну деформацію шарів, яка імовірно є фрагментом такої “шеврон”-структури (рис. 8).

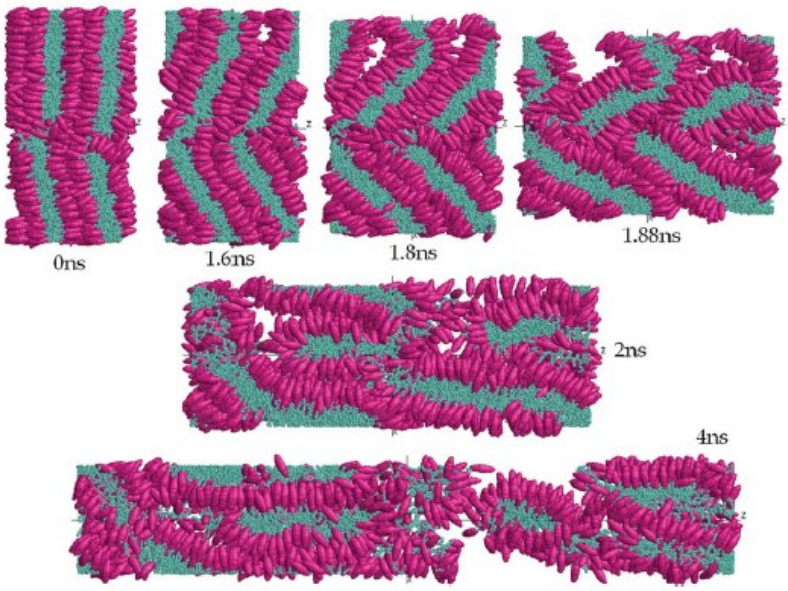


Рис. 8. Візуалізація клиноподібної деформацій структури РКЕ при прикладенні одновісного навантаження $L = 73$ атм вздовж вектора нормалі шарів. Напрям прикладення навантаження – горизонтальний в площині малюнку.

Цей результат отримано при тих же параметрах, що і на рис. 7, але для іншої історії приготування РКЕ зразка. Розмір системи, проте, не дозволяє однозначної інтерпретації отриманої клиноподібної деформації смектичних шарів, оскільки вона може бути викликана як ентальпійними факторами, про які вказувалось (синхронний згин та зсув шарів), так і дефектом посередині модельної комірки, який призводить до незалежної переорієнтації директора у верхній та нижній частині.

Таким чином, у серії робіт [11-13] вперше в літературі виконано моделювання та вивчено властивості розплавів РК полімерів та РКЕ гребеноподібного типу. Показано, що модельні системи цього типу самоорганізовуються у шаруваті смектичні фази. Модель РКЕ досліджена на

предмет відтворення і передбачення ефектів пам'яті, пов'язаних із взаємозв'язком між РК та полімерною компонентами. Показано присутність ефектів пам'яті при термічному збуренні РК компоненти (реверсивні зміни шаруватого впорядкування в циклах нагрівання-охолодження), так і ефекти впливу деформації зразка на РК впорядкування (однорідний поворот директора та клино-подібні деформації шарів) залежно від внутрішньої архітектури (розплав чи РКЕ). Ультимативним завданням подальшого моделювання можна вважати передбачення механічного відгуку таких систем залежно від деталей хімічної структури. Подальшим розширенням моделювання може стати розгляд фото-активних еластомерів, які характеризуються оборотніми фото-деформаціями, які мають технологічне застосування. Такі роботи авторами вже виконано для випадку розплаву [13]. Дослідження вказує на необхідність розгляду систем суттєво більшого розміру та, імовірно, використання мезоскопічних підходів до їх моделювання.

[1] Thermotropic Liquid Crystalline Polymers, Technomic: Lancaster, PA, T.S. Chung (ed.), 2001.

[2] M. Behl, A. Lendlein, Materials Today, 10, 20 (2007); S. Ahn, P. Deshmukh, M.Gopinadhan, C.O.Osuji, R.M. Kasi, ACS Nano, 5, 3085 (2011).

[3] J. Ilnytskyi and M. R. Wilson, Comput. Phys. Commun., **134**, 23 (2001); J. Ilnytskyi, M.R. Wilson, Comput. Phys. Commun., **148**, 43 (2002); J. M. Ilnytskyi, D. Neher, J. Chem. Phys., **126**, 174905 (2007).

[4] A.J. Symons, F.J. Davis, G.R. Mitchell, Liq. Cryst. 14, 853 (1993); Polymer 40, 5365 (1999); F.J. Davis, G.R. Mitchell, Polymer, 37, 1345 (1996); M. Warner, K.P Gelling and T.A Vilgis, J. Chem. Phys. 88, 4008 (1988).

[5] D.K. Shenoy, D.L. Thomsen, A. Srinivasan, P. Keller and B.R. Ratna, Sens. Actuators, A, 96, 184 (2002); C.M. Spillman, J. Naciri, B. D. Martin, W. Farahat, H. Herr and B.R. Ratna, Sens. Actuators, A, 133, 500 (2007).

[6] E. Nishikawa and H. Finkelmann, Macromol. Rapid Commun., 18, 65 (1997).

[7] J. Kupfer and H. Finkelrnann, Makromol. Chem., Rapid Commun, 12, 717 (1991); J. Kupfer and H. Finkelmam, Macromol. Chem. Phys., 195, 1353 (1994); I. Kundler and H. Finkelmann, Macromol. Rapid Commun, 16, 679 (1995); P. M. S. Roberts, G. R. Mitchell, F. J. Davis and J. A. Pople, Mol. Cryst. Liq. Cryst., 299, 181 (1997).

[8] I. Kundler and H. Finkelmann, Macromol. Rapid Commun., 16, 679 (1995); I. Kundler and H. Finkelmann, Macromol. Chem. Phys., 199, 677 (1998).

[9] G. C. Verwey, M. Warner and E. M. Terentjev, J. Phys. II, 6, 1273; (1996); J. S. Biggins, Liq. Cryst., 36, 1139 (2009); H. Finkelmann, I. Kundler, E. M. Terentjev and M. Warner, J. Phys. II, 7, 1059 (1977).

[10] F. Zhang, P. A. Heiney, A. Srinivasan, J. Naciri and B. Ratna, Phys. Rev. E 73, 021701 (2006).
[11] J.M. Ilnytskyi, M. Saphiannikova, D. Neher, M.P. Allen, Modelling elasticity and memory effects in liquid crystalline elastomers by molecular dynamics simulations, Soft Matter, 8, 11123-11134 (2012), DOI: 10.1039/C2SM26499D
[12] J. Ilnytskyi, Microphase separation driven transitions in soft matter: computer simulations, The 4th Conference "Statistical Physics: Modern Trends and Applications", 3-6 July 2012, Book of Abstracts, Lviv, Ukraine, Lviv, 2012, p. 115.
[13] J.M. Ilnytskyi, M. Saphiannikova, D. Neher, M.P. Allen, Computer Simulation of Side-Chain Liquid Crystal Polymer Melts and Elastomers, in Liquid Crystal Polymers (V.K. Thakur and M.R.Kessler, Eds.), vol.1, pp. 93-129, Springer, 2016.

Вуглецеві нанотрубки в рідкокристалічних середовищах: Прояви структурних особливостей в аномальних властивостях дисперсій

Л.М.Лисецький, С.С.Міненко, О.М.Самойлов
(Інститут сцинтиляційних матеріалів НАН України)

Одним із перспективних напрямків світового наукового пошуку є створення нових композитних наноматеріалів на основі рідких кристалів (РК) із диспергованими вуглецевими нанотрубками (ВНТ) та іншими наночастинками. З одного боку, ці матеріали можуть використовуватися в різноманітних пристроях електрооптики та мікроелектроніки. З іншого боку, такі системи є цікавим прикладом складних рідин, з'ясування властивостей яких є важливою задачею сучасної фізики м'якого тіла.

Останніми роками дослідження систем РК+ВНТ проводять у двох основних напрямках. З одного боку, це спроби мінімізувати негативні впливи агрегації нанотрубок, яка робить такі композити нестабільними в часі. З іншого боку, це пошук нових можливостей, пов'язаних із використанням ВНТ різних типів та РК-матриць у різних фазових станах, що містять компоненти різної хімічної природи. Сучасний стан проблеми було підсумовано в низці оглядів [1-5]. У цій роботі ми розглянемо деякі результати досліджень, які проводилися нашою групою в цих напрямках протягом останніх п'яти років і які, з нашої точки зору, становлять певний інтерес з точки зору загальних питань молекулярної фізики.

Із загальних міркувань, оскільки вуглецеву нанотрубку можна розглядати не тільки як наночастинку, а і як свого роду молекулу дуже великого розміру

(згадаємо суто молекулярний механізм люмінесценції одностінкових нанотрубок), можна було очікувати залежність оптичної густини *D* системи РК+ВНТ від концентрації нанотрубок *c* подібною до поведінки згідно закону Бугера-Ламберта-Бера. Отримані залежності *D(c)* для дисперсій ВНТ в нематичному 5СВ [6,7] наведено на рис. 1. Вимірювання проводили при 700 нм, тобто далеко від смуг поглинання РК.

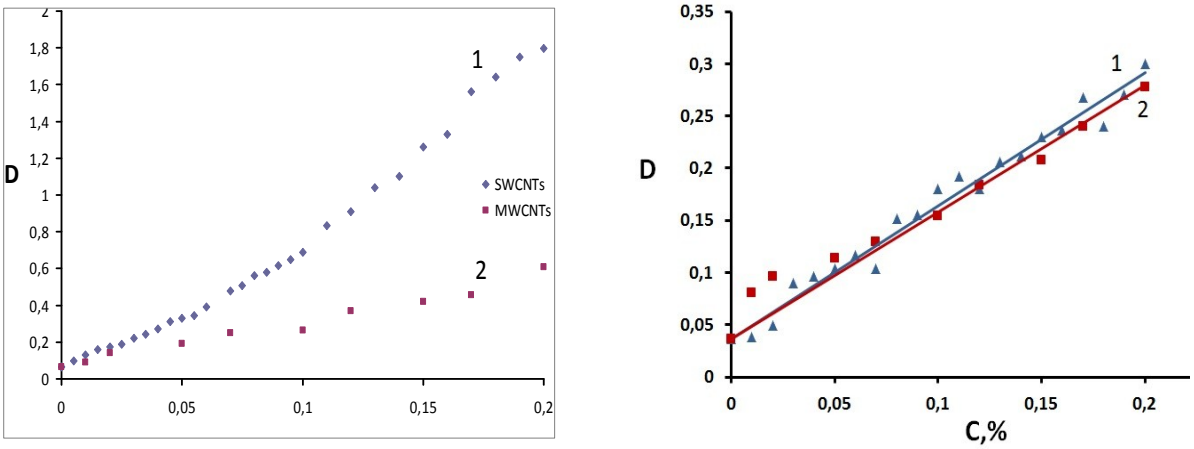


Рис. 1. Залежність оптичної густини від концентрації ВНТ в 5СВ для нематичної фази (t =28ºC, зліва) та ізотропної фази (t =38ºC, справа): 1 – одностінкові нанотрубки, 2 – багатостінкові нанотрубки.

Основним новим результатом тут є те, що ефективний коефіцієнт екстинкції (тобто, нахил лінійного графіка *D*(*c*) при постійній товщині комірки) для одностінкових ВНТ приблизно в три рази більший у порівнянні з багатостінковими. Природним поясненням цього може бути те, що одностінкові ВНТ мають набагато більшу питому поверхню в порівнянні з багатостінковими за однакових масових чи об'ємних концентрацій. Проте ця різниця, в межах експериментальних похибок, повністю зникає в ізотропній фазі. Це свідчить про зв'язок такої поведінки з орієнтаційним впорядкуванням нанотрубок, яке спричинено рідкокристалічною структурою матриці 5СВ.

В паралельних дослідженнях на тій самій системі 5СВ+ВНТ ми виявили подібну поведінку і для діелектричних властивостей [6,7]. Наявні дані для систем РК+ВНТ суперечливі [8-11] - внесення ВНТ в нематичну РК-матрицю може спричиняти як зростання діелектричної проникності, так і її зменшення. Це могло бути пов'язано з різною дією іонних забруднень у різних конкретних системах; також відзначалася різниця для високо- і низькочастотного діапазону.

Ми проводили наші вимірювання з нематичною фазою 5СВ в планарній текстурі, тому наші результати відображають перпендикулярну компоненту $\varepsilon'_{\perp}$ анізотропної діелектричної проникності (рис. 2).

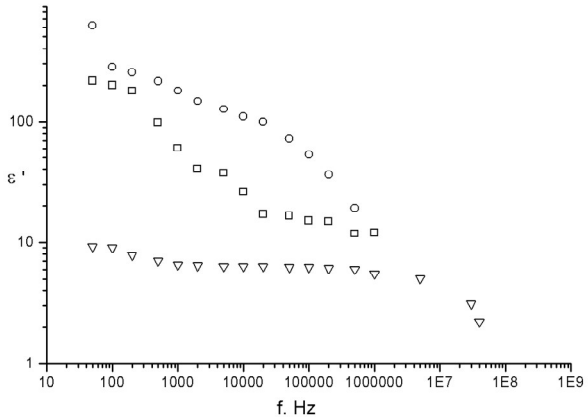


Рис. 2. Частотні залежності $\varepsilon'_{\perp}$ для 5CB та нанокомпозитів з 0,1% ВНТ:
○ – одностінкові,
□ – багатостінкові,
∇ – висхідний 5CB.

Відмінності в отриманих величинах спостерігаються головним чином в низькочастотній області. Відомо, що зростання $\varepsilon'_{\perp}$ на низьких частотах визначається рухом іонів поблизу поверхні. Для чистого 5CB рух іонів відбувається поблизу електродів комірки, а для композитів додається ще рух поблизу поверхні нанотрубок. У високочастотній області величини $\varepsilon'_{\perp}$ відрізняються неістотно, бо поверхневі ефекти відіграють роль саме в низькочастотній області. На низьких частотах діелектрична проникність в композитах з одностінковими нанотрубками істотно вища, ніж з багатостінковими – вірогідно, внаслідок різниці в питомій поверхні. Це повністю узгоджується з результатами досліджень оптичного пропускання (рис. 1).

Можна відзначити, що в наших експериментах внесення нанотрубок призводило до значного підвищення діелектричної проникності в низькочастотному діапазоні (рис. 2), тоді як в літературі є відомості, що за аналогічних умов вимірювання діелектрична проникність знижується – завдяки ролі ВНТ як пасток для носіїв заряду [8]. Цю суперечність можна, на нашу думку, легко пояснити – у нашому випадку чистота ВНТ не була дуже високою, і домішки могли виявляти себе в дисперсії РК+ВНТ, навпаки, як додаткові джерела носіїв заряду – це і призводило до протилежного напрямку зміни діелектричної проникності. У випадку, коли РК-матриця мала дуже високу чистоту і практично не мала домішкових носіїв заряду, внесення ВНТ з високою чистотою практично не впливало на вимірювані значення діелектричної проникності.

Таким чином, можна зробити висновок, що вплив ВНТ на діелектричну проникність нематичної матриці визначається трьома основними групами факторів – чистотою матриці (про високу чистоту свідчить низька електропровідність), чистотою нанотрубок та особливостями їх будови (питома поверхня), а також частотою, на яких вимірюється діелектрична проникність. Врахування цих факторів дає можливість отримання композитних матеріалів на основі РК-дисперсій ВНТ із бажаною для конкретних застосувань діелектричною проникністю, а також оптичним пропусканням.

Принципово іншою є залежність оптичної густини від концентрації ВНТ для РК-системи в холестеричній фазі, що містить фотоактивний азокси-нематик ЖК-440 та суміш естерів холестерину М5 (рис. 3) [12]. Тут закон Бугера-Ламберта-Бера не виконується навіть якісно – при концентрації ВНТ близько 0,12% спостерігається чітко виражений мінімум (який дещо зсувається під дією УФ-опромінення внаслідок транс-цис перетворення молекул азокси-нематика).

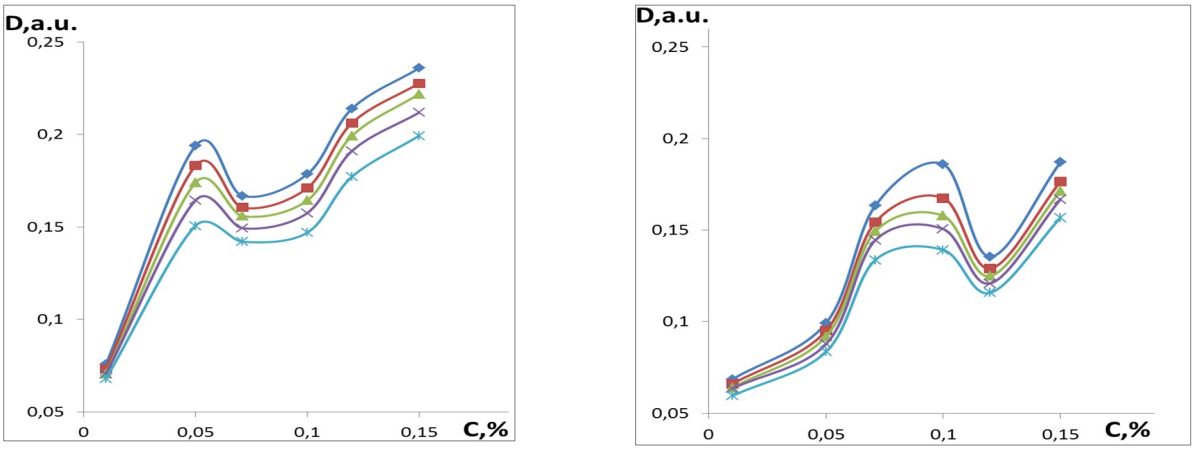


Рис. 3. Залежність оптичної густини від концентрації ВНТ в холестеричній РК-матриці 25% М5 + 75% ЖК-440 до (зліва) і після УФ-опромінення при різних температурах. Згори донизу: 20°С, 30°С, 40°С 50°С, 60°С.

Ця аномалія відсутня з нематичною матрицею ЖК-440, але (в меншій мірі) виявляється для холестеричних матриць іншого складу (рис.4). Зміни *D* при зростанні концентрації ВНТ не можна було пояснити утворенням фрактальних агрегатів нанотрубок (наприклад, за механізмом, описаним нами в [13].

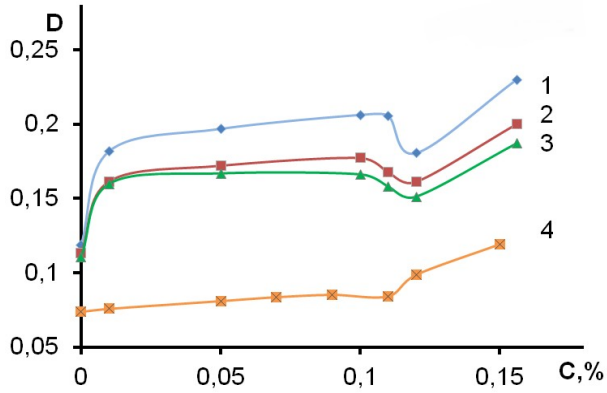


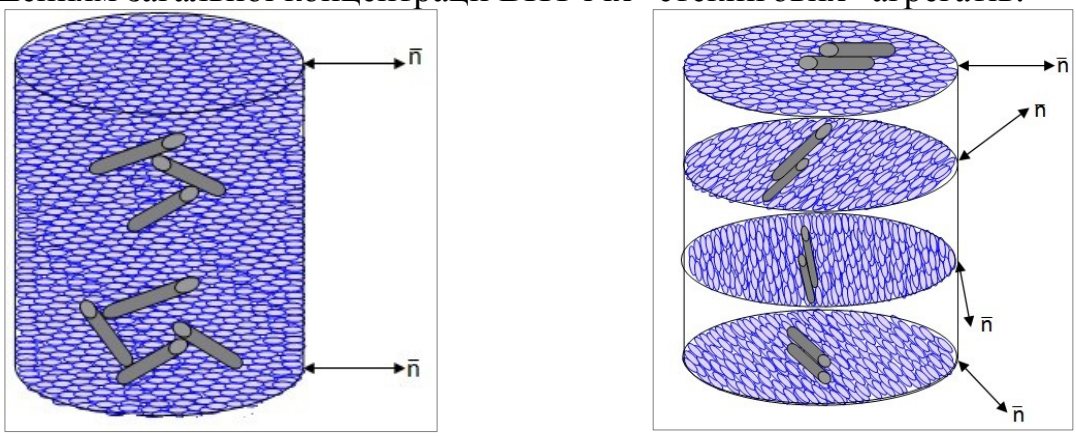
Рис. 4. Залежність оптичної густини від концентрації ВНТ в холестеричній РК- матриці 25% М5 + 75%5СВ (1-3) та М5 (4) при 800 нм від концентрації:
1 - 30°С , 2 - 38°С , 3 - 40°С 4 - 72°С

Відомо, що в холестеричній фазі утворення фрактальних агрегатів пригнічується (внаслідок чого істотно зростає стабільність композитів РК+ВНТ в часі); детальний аналіз цього був нами даний в роботі [14]. Для

пояснення отриманих результатів нами була запропонована модель з утворенням агрегатів нанотрубок іншого – “стекінгового” типу (рис. 5).

Раніше описані фрактальні S-агрегати, хоча і мають сплющену (квазі-двовимірну) форму в статичному розгляді, в РК фазі зберігають ”нематичну” циліндричну симетрію в безпосередній близькості до кожної нанотрубки. Локальна фазова двовісність, яка є необхідною умовою для спірального закручування [15], порушує цю локальну циліндричну симетрію – нанотрубки, розташовані і орієнтовані всередині квазі-нематичного шару [16], можуть підлягати деформації згину тільки в площині нормалі до спіральної осі [17] . Таким чином, ефективна форма ВНТ стає плоскою, і виникає нова можливість – щось на зразок “стекінгу” сусідніх нанотрубок, розташованих у сусідніх квазі-нематичних площинах.

У рідкокристалічній фазі (без спіралі), окремі ВНТ, незважаючи на орієнтаційне упорядкування, розподілені випадково по об’єму комірки; коли з’являється локальна фазова двовісність зі спіральним закручуванням, деякі нанотрубки починають «розташовуватися» безпосередньо під іншими ВНТ на шляху променя світла, вони стають “екранованими” і не беруть участі в процесах поглинання і розсіювання на молекулярному (“наночастинковому”) рівні. Це і спостерігається як видиме зменшення оптичної густини – ефективна концентрація нанотрубок в площинах перерізу перпендикулярно осі спіралі зменшується порівняно з номінальною концентрацією внесених ВНТ. Коли концентрація ВНТ підвищується ще більше, “природний” механізм Бугера-Ламберта-Бера стає переважаючим, і *D* зростає лінійно зі збільшенням загальної концентрації ВНТ і їх “стекінгових” агрегатів.



(а) (б)

Рис. 5. Молекулярна модель утворення агрегатів вуглецевих нанотрубок: фрактальні агрегати в орієнтаційно впорядкованому нематичному РК-середовищі [13] (а) та агрегати “стекінгового” типу в холестеричному РК-середовищі з орієнтаційним впорядкуванням і спіральним закручуванням (б). Позначено напрям переважної молекулярної орієнтації (директор) **n**.

Якщо припустити, що, як і для утворення фрактальних агрегатів, необхідне досягнення певної критичної концентрації ВНТ, теоретичну модель можна ілюструвати таким чином (рис. 6):

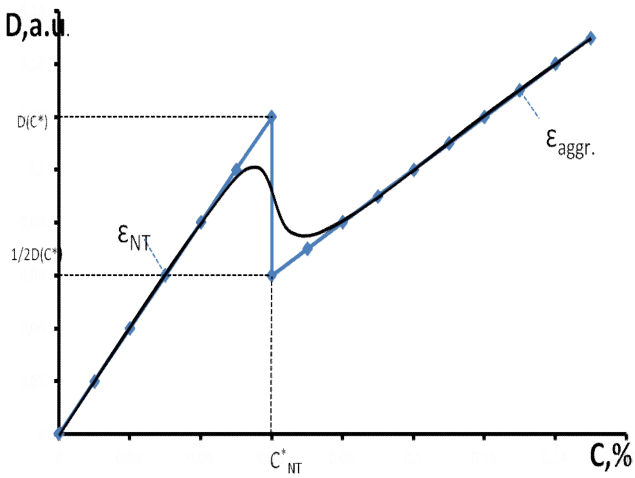


Рис. 6. Пояснення механізму утворення локального мінімуму оптичної густини *D* як функції концентрації ВНТ *c* : c_{NT} – критична концентрація агрегатоутворення; ε_{NT} та ε_{aggr} – ефективні коефіцієнти екстинкції ВНТ та агрегата.

Отримувана таким чином теоретична залежність *D(c)* відтворює основні якісні особливості отриманих експериментально аномальних залежностей, приведених на рис.3,4.

Підсумовуючи, можна сказати, що нами були визначено умови, за яких спостерігається істотна різниця в оптичних та діелектричних властивостях дисперсій одно- та багатостінкових нанотрубок у нематичних рідких кристалах, а також віднайдено нетривіальні залежності оптичної густини від концентрації нанотрубок у холестеричній рідкокристалічній фазі. Розвинуто молекулярні моделі агрегації нанотрубок в рідкокристалічному середовищі, за допомогою яких можна інтерпретувати отримані результати.

[1] L.Dolgov, O.Kovalchuk, N.Lebovka, S.Tomylko, O.Yaroshchuk. In: Carbon Nanotubes, Ed.J.M.Marulanda, InTech Education and Publishing, Vukovar, Croatia, 2010, P.451-483.

[2] O.Stamatoiu, J.Mirzaei, X.Feng, T.Hegmann. Top.Curr.Chem., **318,** 331 (2012).

[3] Л.Н.Лисецкий, С.С.Миненко, А.П.Федоряко. В: Функциональные материалы для сцинтилляционной техники и биомедицины. – Харьков: ИСМА, 2012. С.245-276.

[4] М.С.Соскин, Л.Н.Лисецкий, Н.И.Лебовка, В.В.Поневчинский. В: Наноразмерные системы и наноматериалы: исследования в Украине. Киев: Академпериодика, 2014. – С.133-138.

[5] L.Lisetski, M.Soskin, N.Lebovka. In: Physics of Liquid Matter: Modern Problems, Chapter 10. Springer Proc. in Physics. - V.171. – P.243-297. Springer International Publishing: Switzerland, 2015.

[6] L.N.Lisetski, A.P.Fedoryako, A.N.Samoilov, S.S.Minenko, M.S.Soskin, N.I.Lebovka. Eur.Phys.J. E., **37**, 68 (2014).

[7] A.N.Samoilov, S.S.Minenko, A.P.Fedoryako, L.N.Lisetski, N.I.Lebovka, M.S.Soskin. Functional Materials, **21**, 190 (2014).

[8] F.-C.Lin, P.-C.Wu, B.-R.Jian, W.Lee. Adv. Cond. Matt. Phys. (Hindawi), Art. ID 271574 (2013).
[9] O.Trushkevych, F.Golden, M.Pivnenko, H.Xu, N.Collings, W.A.Crossland, S.Muller, R.Jakoby. Electronics Letters, **46**, 693 (2010).
[10] B.-R.Jian, C.-Y.Tang, W.Lee. Carbon, **49**, 910 (2011).
[11] A.Y.-G.Fuh, W.Lee, K.Y.-C. Huang. Liq.Cryst., **40**, 745 (2013).
[12] A.N.Samoilov, S.S.Minenko, L.N.Lisetski, N.I.Lebovka, M.S.Soskin, S.I.Torgova. Functional Materials, **21**, 373 (2014).
[13] L.N.Lisetski, N.I.Lebovka, S.V.Naydenov, M.S.Soskin, J.Mol.Liq., **164**, 143 (2011).
[14] N.I.Lebovka, M.I.Nesterenko, V.D.Panikarskaya, N.A.Kasian, S.S.Minenko, M.S.Soskin. Liq.Cryst., **40**, 968 (2013).
[15] G.S.Chilaya, L.N.Lisetski. Mol.Cryst.Liq.Cryst., **140**, 243 (1986).
[16] L.N.Lisetski, S.S.Minenko, A.V.Zhukov, P.P.Shtifanyuk, N.I.Lebovka. Mol.Cryst.Liq.Cryst., **510**, 43 (2009).
[17] L.N.Lisetski, A.M.Chepikov, S.S.Minenko, N.I.Lebovka, M.S.Soskin. Functional Materials, **18**, 143 (2011).

Електрофізичні властивості нових перспективних розплавів для безсвинцевих припоїв

Ю.О. Плевачук
(Львівський національний університет імені Івана Франка)

Припої, що містять свинець, шкідливо впливають на здоров'я та навколишнє середовище, оскільки його нагромадження в організмі є причиною виникнення різноманітних захворювань. Згідно з директивами Європейського Союзу [1], основною умовою розробки нових систем та приладів є зменшення цього впливу, тому різні галузі промисловості зацікавлені в якнайширшому використанні безсвинцевих припоїв, у першу чергу в електронному обладнанні. Виходячи з промислових та економічних факторів, найкращими матеріалами для заміни традиційних припоїв Pb–Sn є бінарні сплави евтектичних та біляевтектичних концентрацій на основі Sn, що зумовлено їхніми невисокими температурами плавлення, добрими механічними властивостями і низькою ціною [2].

Додавання до таких сплавів третіх елементів (Ag, Bi, Cu, Sb) суттєво покращує механічні, адґезивні, термомеханічні та технологічні характеристики припоїв, такі як змочування, повзучість, напруження. Такі домішки стабілізують структуру сплаву, що зазнає суттєвих модифікацій під час кристалізації під дією зовнішніх чинників (електричні та магнітні поля,

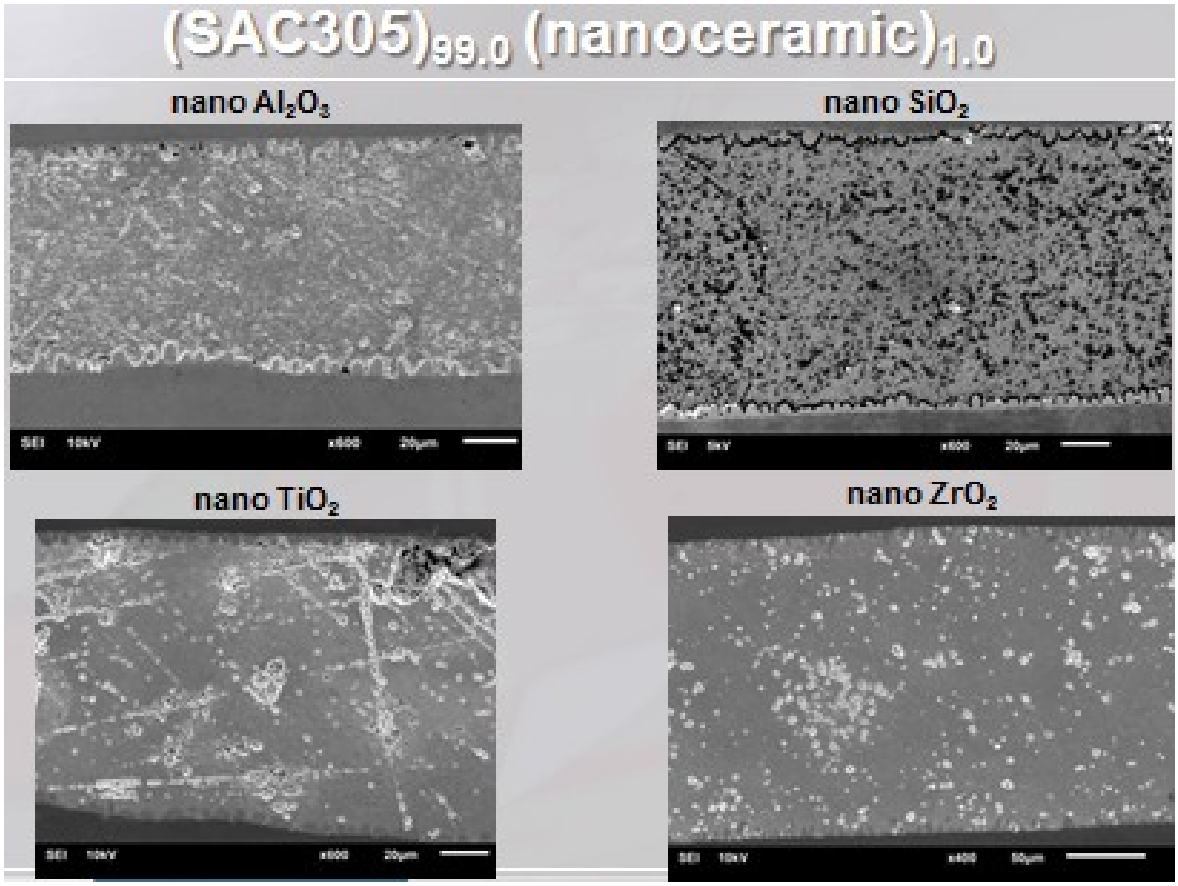
ґрадієнти температури, швидкості охолодження, вібрації), а також запобігають утворенню тріщин, втомлюваності та розповзанню контактів, знижують зернистість.

Нами досліджено структурно–чутливі характеристики сплавів на основі Sn [2–8]: Sn–Sb, Sn–Zn, Sn–Ag, Sn–Sb–Cu, Ag–Bi–Sn, Sn–Sb–Ag, Sn–Bi–Cu, Sn–Co–Li, Sn–Zn–Ni. Вивчено та порівняно властивості сплавів, виготовлених у різних формах, а саме: у традиційній об'ємній та у вигляді тонких стрічок товщиною 20-30 мкм, отриманих методом швидкого загартування. Форма таких стрічок є зручною для з'єднання широких ділянок із точно визначеними розмірами, що є дуже перспективним для з'єднання композитів з металевими матрицями.

Зростаючий вплив числового моделювання в технологічних процесах виготовлення припоїв зумовлює підвищений попит на точні значення фізичних властивостей відповідних сплавів. Кристалізація розплаву має суттєвий вплив на структуру і властивості твердого припою. Тому виявлені особливості поведінки теплофізичних властивостей розплавів ще до кристалізації є важливими для виготовлення матеріалів для безсвинцевих припоїв із необхідними характеристиками.

Предметом дослідження були вплив нанорозмірних ефектів на структурний стан та фізичні властивості металевих систем, а також вплив взаємодії компонентів інтерметалевих сполук (ІМС) на структуроутворення, електронну структуру та кінетичні властивості. Проведено комплексне, експериментальне та теоретичне, вивчення механізму утворення нанорозмірних структур та їхній вплив на електронно-структурно-фазові переходи у багатокомпонентних металевих системах у різних агрегатних станах.

Високотемпературні припої з температурами плавлення T_m > 500 K широко використовуються в електронній індустрії. У технології виготовлення електронних модулів (змонтованих друкованих плат) використовується ряд однотипних припоїв з різними T_m (до 620 K). Зокрема, сплави Sb–Sn різного хімічного складу з добрими електричними властивостями та різними температурами плавлення використовують в технології поетапного паяння під час виготовлення друкованих плат [3]. Для низькотемпературних безсвинцевих припоїв рекомендовано два базові сплави евтектичного та біляевтектичного складу системи Sn–Ag–Cu: $Sn_{96.5}Ag_3Cu_{0.5}$ (SAC305) та $Sn_{95.5}Ag_{3.8}Cu_{0.7}$ (SAC387).



Матеріали на базі Sn–Zn використовують для пайки комп’ютерних плат і можуть бути базовими для припоїв, необхідних, наприклад, для встановлення кристалу, як носія (die attaching), безпосередньо на плату (chip-on-board) чи мультичіповий модуль (multi-chip modeling). Тому перспективними є Sn–Zn–Cu та Sn–Zn–Ni. Нікель використовується як бар’єрний шар між припоєм і мідною підкладкою через його відносно низьку швидкість реакції порівняно з Cu. Під час пайки припій реагує з матеріалом підкладки, утворюючи IMC, інтенсивне зростання яких може негативно вплинути на з’єднання. Нами показано, що властивості припоїв можна покращити, додаючи до сплавів нанорозмірні нереагуючі, дисперсоїдні частинки оксидів TiO_2, SiO_2, ZrO_2, Al_2O_3. Такі наночастинки композитних припоїв значно підвищують стійкість до повзучості (рис. 1).

Поряд з нереагуючими нанодомішками, об’ємні зразки зміцнюють реагуючими наночастинками Co, Mo, Ni, Au, які покращують мікротвердість та змочування, скорочуючи час розтікання та не змінюючи суттєво T_m. На даний час розглядаються нанокомпозити двох типів: 1) композитні припої, зміцнені наночастинками, утворені додаванням наночастинок до звичайних об’ємних сплавів; 2) нанокомпозитні припої, утворені додаванням наночастинок до об'ємних наносплавів. Інший аспект проблеми полягає у визначенні переваг і недоліків двох типів наночастинок, а саме, реагуючих (чистих металів і IMC) та нереагуючих (кераміка та матеріали на основі

вуглецю). Завдяки високим значенням співвідношення площі поверхні до об'єму та вільної поверхневої енергії, наночастинки під час змішування виявляють сильну тенденцію до злипання. Хімічний потенціал і термодинамічна рівновага залежать як від загального радіуса наночастинки, так і від кількості фаз. Тому механізм легування і властивості фаз нанорозмірних матеріалів є іншими. Різні види комплексних досліджень структури і фізико-хімічних властивостей дають відповідь на ці питання, а також рекомендації щодо покращення технологій паяння.

Сплави Ag–Sb–Sn виявили високу міцність та опір термічній втомі. Сплави Bi–Cu–Sn мають нижчу T_m внаслідок додавання Bi і нижчу вартість, оскільки не містить срібла. Крім того, нетипова термічна поведінка вісмуту, а саме, здатність розширюватися при охолодженні та стискатися при нагріванні надає припоям кращого термічного опору і, отже, кращої стійкості. Однак за кімнатної температури розчинність Bi в Sn невисока, а його надлишок осаджується, що призводить до погіршення механічних властивостей. Тому досліджень сплавів з вмістом Bi, що перевищує декілька відсотків, небагато.

Нові технології, що базуються на методі швидкого охолодження розплаву в атмосфері азоту і запобігають сегрегації, дозволили отримати порошкоподібні сплави Bi–Cu–Sn з більшим вмістом вісмуту. Зокрема, дослідження сплаву $Bi_{17}Cu_{0,5}Sn_{82,5}$ виявило високу міцність на зсув паяних з'єднань із мідною підкладкою, що еквівалентна цьому показнику в $Ag_{3,5}Cu_{0,5}Sn_{96}$ і перевищує його у $Pb_{37}Sn_{63}$, $Bi_{58}Sn_{42}$ або $Cu_{0,7}Sn_{99,3}$. Температурний інтервал плавлення між 463 K та 473 K, що трохи вищий, ніж у $Pb_{37}Sn_{63}$, дозволяє поверхневий монтаж в таких самих умовах. Крім того, змочування поверхні є кращим, ніж бінарних Bi–Sn, Cu–Sn і потрійних Ag–Cu–Sn. Таким чином, дослідження теплофізичних характеристик сплавів на Bi–Cu–Sn є дуже актуальним. Надійну інформацію про структурну неоднорідність розплаву можна отримати з даних електропровідності та в'язкості. В'язкість, зокрема, важлива при встановлені зв'язку між конвекцією та кристалізацією. Експериментальні літературні дані з цих властивостей нечисленні та суперечливі. Такі розбіжності в результатах, різні температурні діапазони досліджень, часто невелика кількість виміряних точок вимагають нових точних вимірювань для отримання температурних та концентраційних залежностей цих характеристик у широкому температурному інтервалі, а особливо під час плавлення–кристалізації.

На рис. 2 і 3 показано на прикладі системи Ag–Sb–Sn типові температурні залежності електропровідності, термоЕРС та в'язкості.

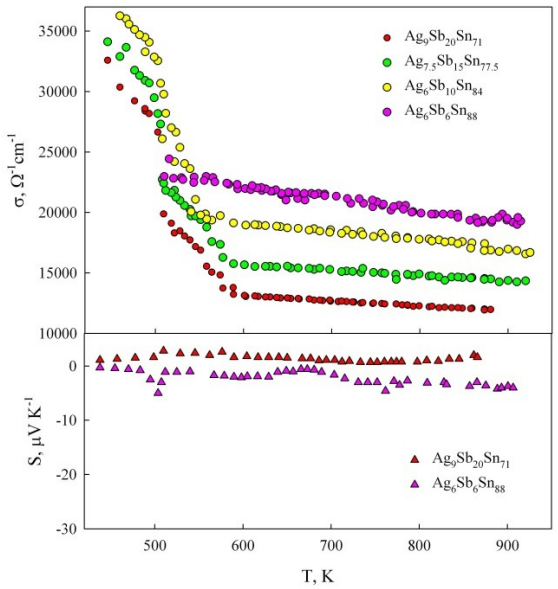


Рис. 2. Температурна залежність електропровідності та термоЕРС сплавів системи Ag–Sb–Sn

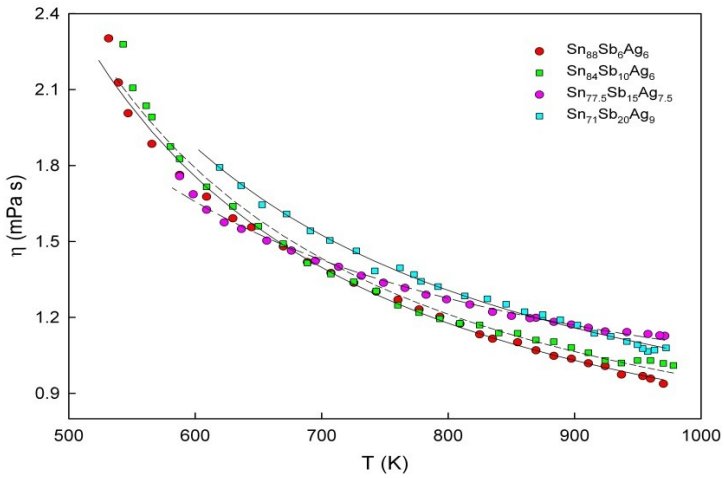


Рис. 3. Температурна залежність в'язкості розплавів сплавів Ag–Sb–Sn

Показано, що домішки срібла у невеликих кількостях, проникаючи в рихлу упаковку Sn розчиняються, ущільнюючи ближній порядок розплаву і таким чином симетризуючи розміщення розсіюючих центрів. Це обумовлює збільшення рухливості носіїв і, відповідно, зменшення питомого електроопору, а також достатньо малі за абсолютною величиною значення термоЕРС. При збільшенні концентрації Ag, вакансії Sn вже заповнені, і домішкові атоми формують області з власною структурою ближнього порядку в Sn. Цим вони порушують структурну симетрію розплаву і питомий електроопір зростає. Це зростання також підсилюється збільшенням вмісту Sb. Експериментальне дослідження питомого електроопору, динамічної в'язкості і термоЕРС потрійних розплавів на основі Ag–Sb–Sn та Bi–Cu–Sn показали, що ці властивості дуже чутливі до малих кількостей домішкових елементів.

Температурна залежність контактних кутів змочування θ на мідній та нікелевій підкладках представлені на рис. 4. Після незначного зменшення при низьких температурах контактний кут швидко зменшується. Подальше нагрівання супроводжується поступовим зменшенням θ до найнижчого значення. Подібна поведінка змочування на мідній підкладці спостерігається для інших сплавів, в той час як температурна поведінка кута контакту на нікелевій підкладці помітно відрізняється. Очевидно, що змочування міді дослідженими сплавами є кращим порівняно зі змочуванням нікелю.

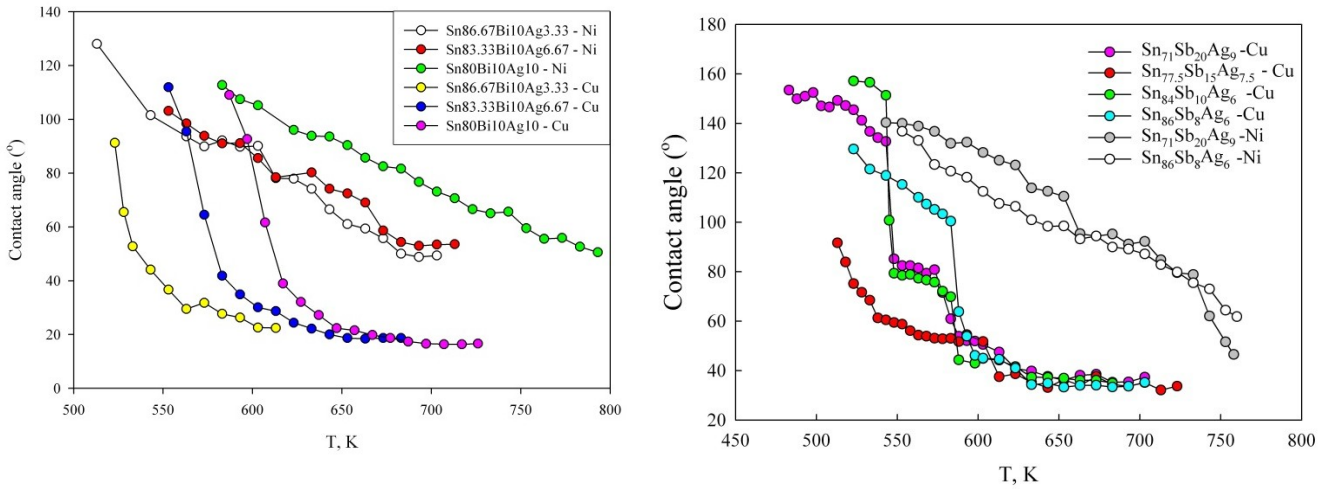


Рис. 4. Температурна залежність кута змочування підкладок Cu та Ni розплавами Ag–Sb–Sn та Ag–Bi–Sn.

Дослідження процесів плавлення та кристалізації проводили за допомогою калориметричних вимірювань (ДСК, рис. 5), а інформацію про хімічний склад давали результати дифракційних експериментів (рис. 6).

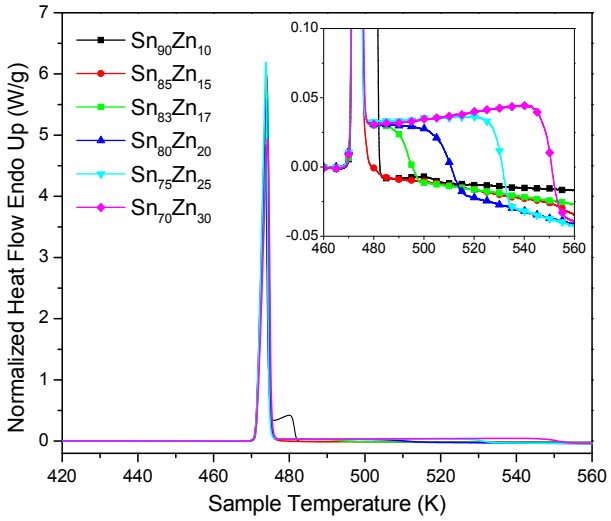


Рис. 5. Криві ДСК для сплавів Sn–Zn.
Швидкість нагрівання 10 K/хв.

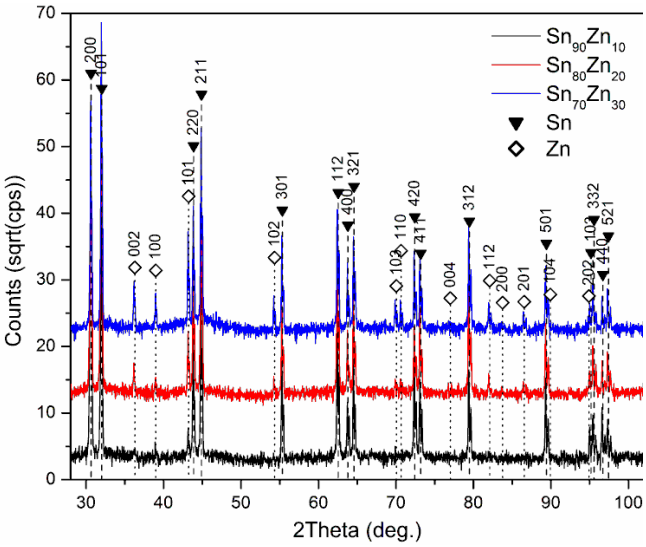


Рис. 6. Х-променева дифрактограма Сплавів Sn–Zn за кімнатної температури.

Результати дозволили глибше вивчити характер формування структури електронного спектру через встановлення взаємозв’язку між складом системи та її властивостями; встановити кореляції фізичних властивостей під час зародження, трансформації та руйнування кластерних структур; дослідити механізми впливу концентрації домішкового елемента на структурно-чутливі параметри і кінетичні коефіцієнти розплавів.

За результатами досліджень, що продовжуються, вдалося запропонувати

нові матеріали для безсвинцевих припоїв та контактних з'єднань поверхонь у різних температурних діапазонах, а також нові технології їхнього отримання.

[1] WEEE and RoHS Directives: Official Journal of the European Union. L37, 19 (2003).

[2] R. Novakovic, Y. Plevachuk. COST Action MP0602 - Handbook of High-Temperature Lead-Free Soldering Systems: Materials properties, ed. A. Watson, COST Office, 2012, pp. 97-142, ISBN: 978-80-905363-2-6. (http://www.cost.eu/library/publications).

[3] P. Šebo, P. Švec, D. Janičkovič, E. Illeková, M. Zemánková, Yu. Plevachuk, V. Sidorov. Mater. Sci. Eng., A **571**, 192 (2013).

[4] V. Sklyarchuk, Yu. Plevachuk, R. Novakovic, I. Kaban. Surface properties and wetting characteristics of liquid Ag-Bi-Sn alloys. Monatsh. Chem., **143,** 1254 (2012).

[5] Yu. Plevachuk, V. Sklyarchuk, A. Yakymovych, P. Svec, D. Janickovic, E. Illekova. J. Mater. Eng. Perform., **21**, 589 (2012).

[6] Yu. Plevachuk, V. Sklyarchuk, A. Yakymovych, P. Svec, D. Janickovic, E. Illekova. J. Mater Sci: Mater Electron., **22**, 638 (2011).

[7] P. Sebo, P. Svec, D. Janickovic, E. Illekova, Yu. Plevachuk. Mater. Sci. Eng., A, **528**, 5960 (2011).

[8] Yu. Plevachuk, A. Yakymovych, S. Furtauer, H. Ipser, H. Flandorfer. J. Phase Equilibria and Diffusion, **35**, 368 (2014).

Взаємодія наночастинок та лікарських препаратів з біологічними макромолекулами та мембранами

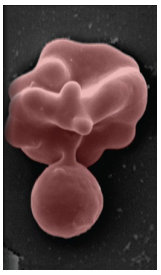
Г.І. Довбешко
(Інститут фізики НАН України)

Моделювання реалістичних біологічних мембран з асиметричними моношарами та значною кривизною поверхні

Однією з найактуальніших задач сучасної біологічної фізики є з'ясування фізичних механізмів взаємодії лікарських агентів із різними компонентами клітин, зокрема з клітинними мембранами. Мембрана — це той бар'єр, з яким стикається будь-яка лікарська речовина на своєму шляху до мішеней всередині клітини, тому успішне проходження крізь мембрану є ключовим фактором для ефективної дії лікарського препарату. Останнім часом популярним є використання наночастинок різноманітної природи (вуглецеві - фулерени, нанотрубки, графен; металеві; нітрид бору, тощо) як векторів для доставки ліків у клітину чи як допоміжних агентів для дестабілізації мембрани для збільшення її проникності. Фізичні механізми взаємодії таких частинок з мембранами вивчені наразі недостатньо. Також мало що відомо про взаємодію наночастинок із власне лікарськими препаратами, які вводяться разом з ними.

Відділ фізики біологічних систем ІФ НАН України вивчає цю проблему двома наборами методів — за допомогою коливальної та оптичної спектроскопії та методами комп'ютерного моделювання.

Реальні клітинні мембрани дуже рідко є плоскими. Різні частини мембрани мають форму вгинань чи виступів, які варіюють від невеликих випадкових ундуляцій до великих і добре організованих структур (рис. 1) (McMahon and Gallop 2005). Причини кривизни мембран є вельми різноманітними. Перш за все, кожен із типів мембранних ліпідів має так звану спонтанну кривизну, тому загальна форма об'єму, який займає ліпід, має вигляд призми. Упаковка таких призм створює увігнуту або опуклу поверхню ліпідного моношару. Якщо спонтанні кривизни обох мембранних моношарів відрізняються через їх різний ліпідний склад, весь бішар може стати викривленим (Chernomordik, Kozlov et al. 1995; Martens and McMahon 2008; Kamal, Mills et al. 2009). Іншими джерелами кривизни є периферійні та інтегральні мембранні білки та елементи цитоскелету (Mim and Unger 2012). Встановлено, що кривизна мембрани відіграє важливу роль у злитті мембран (Martens and McMahon 2008; Ivankin, Kuzmenko et al. 2012), ендоцитозі (Antonny 2011), механосенсорних клітинах(2005), розділенні різних компонент мембрани (Tian and Baumgart 2009) і, таким чином, має велике практичне значення.


A

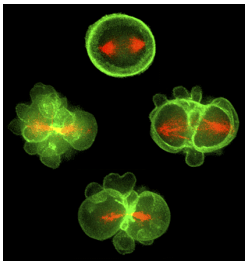

B

Рис. 1. Приклади сильно викривлених біологічних мембран ретикулоцитів людини (Griffiths, Kupzig et al. 2012) (A) та клітин S2 у *Drosophila* (Roubinet, Decelle et al. 2011) (B).

Сучасні методи моделювання ліпідних мембран зазвичай виконуються на відносно невеликих ділянках плоского ліпідного бішару. Існуючі спроби моделювання сильно викривлених мембран обмежені відсутністю адекватних інструментів для створення таких систем та аналізу їх кривизни.

Було розроблено методику, яка дозволяє моделювати реалістичні асиметричні та викривлені ліпідні мембрани методом молекулярної динаміки (Yesylevskyy and Demchenko 2015).

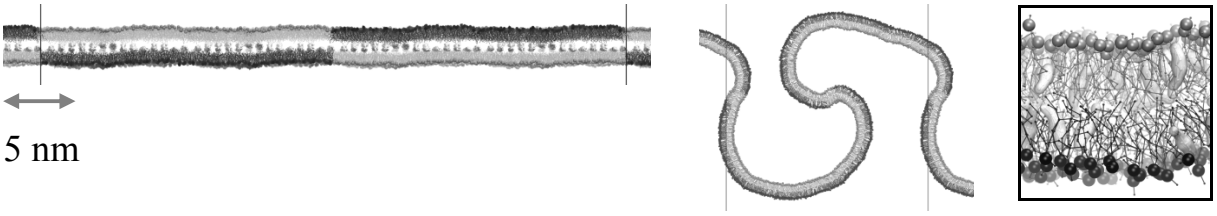
Було створено метод асиметричних обернених доменів (Yesylevskyy and Demchenko 2012), який дозволяє вивчати мембранні системи зі значною кривизною не створюючи штучного неконтрольованого поверхневого натягу окремих ліпідних моношарів. В таких системах оптимальна кривизна розвивається автоматично в залежності від ліпідного складу моношарів (рис. 2).

Було розроблено методику моделювання мембран із високим вмістом холестеролу. Концентрація холестеролу в окремих моношарах мембрани є параметром, який майже неможливо визначити експериментально (Ikonen 2008; Yesylevskyy and Demchenko 2012). Нам вдалося вперше отримати дані щодо розподілу холестеролу між моношарами мембрани з різним складом та кривизною. Було показано, що холестерол тяжіє до аніонних ліпідів по відношенню до нейтральних і до насичених по відношенню до ненасичених. При цьому ефект заряду голівок ліпідів є сильнішим за ефект насиченості їх хвостів. Було вперше напряму виміряно часи фліп-флоп переходів у діапазоні 80-250 нс за траєкторіями молекулярної динаміки. Було також показано, що розподіл холестеролу надзвичайно чутливий до кривизни мембрани та її поверхневого натягу. Наявність кривизни посилює зарядові ефекти голівок ліпідів, а наявність поверхневого натягу — ефекти насиченості їх хвостів.

Було також досліджено обернені ефекти холестеролу на кривизну мембрани (Yesylevskyy, Demchenko et al. 2013). Було показано, що холестерол індукує нерівномірне викривлення мембрани, коли великі відносно пласкі ділянки розділені сильно викривленими “перегинами”, тоді як за відсутності холестеролу кривизна є рівномірною. Преференції холестеролу до ліпідів різних типів також виявилися залежними від кривизни.

Було розроблено два методи оцінки кривизни мембрани за траєкторіями молекулярної динаміки. Перший з них базується на аналізі загальної форми

мембрани, яка викривлена лише в одній площині (Yesylevskyy, Kraszewski et al. 2014). Метод базується на визначенні дискретної середньої лінії мембрани та її подальшого Фур'є-аналізу та частотної фільтрації. Кривизна в кожній точці мембрани визначається аналітично з першої та другої похідних апроксимуючої кривої.



A B C

Рис. 2. Схема утворення сильно викривленої мембрани у методі обернених асиметричних доменів.

Другий метод працює для мембран довільної форми та топології (Yesylevskyy and Ramseyer 2014). Він базується на визначенні локальної нормалі мембрани та апроксимації її поверхні в околі окремого ліпіда квадратичною поверхнею. Положення маркерних атомів окремих ліпідів надалі проектуються на цю поверхню, що дозволяє проводити ітеративне згладжування поверхні мембрани. Після згладжування аналітично визначається середня та Гаусівська кривизна мембрани в кожній точці за параметрами апроксимуючих квадратичних форм (рис. 3).

Обидва методи реалізовані нами у вигляді програмного забезпечення для аналізу траєкторій молекулярної динаміки (Yesylevskyy 2015), яке є унікальним та використовується дослідниками в ряді країн (Франція, Німеччина, Канада).

На основі розроблених методик було вперше досліджено вплив кривизни мембрани на її взаємодію з фулеренами C60, які часто розглядаються як перспективні мембранотропні агенти доставки лікарських препаратів (Cherniavskyi, Ramseyer et al. 2016). Було показано, що фулерени проникають у мембрану переважно крізь опуклі ділянки з позитивною середньою кривизною (рис. 4). Всередині мембрани розподіл фулеренів практично не залежить від її кривизни за винятком ділянок із дуже сильною позитивною чи негативною кривизною, яких фулерени уникають. Отримані дані дозволяють у майбутньому конструювати функціоналізовані фулерени (Yesylevskyy, Kraszewski et al. 2013), які мають більшу афінність до викривлених ділянок мембрани. Також це може підвищити селективність їх зв'язування з раковими клітинами, які, як правило, мають різко відмінні характеристики кривизни мембрани.

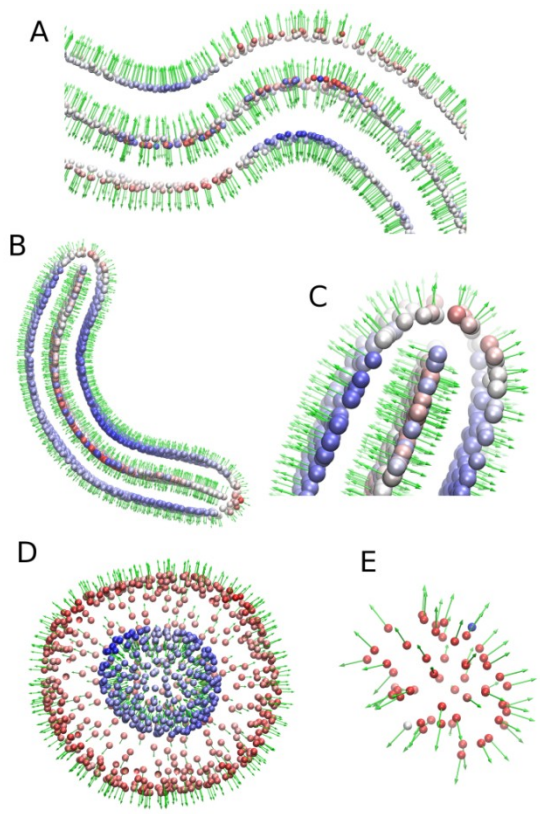


Рис. 3. Візуалізація нормалей та середньої кривизни мембран із різною топологією (Yesylevskyy and Ramseyer 2014).

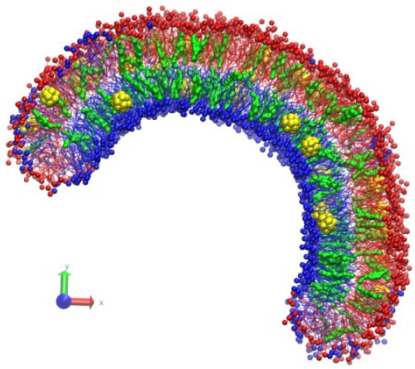


Рис. 4. Візуалізація асиметричної біцели з фулеренами.

Паралельно з цими дослідженнями було розроблено методику створення силових полів для методу класичної молекулярної динаміки для лікарських препаратів на основі платини (цисплатин, оксаліплатин, тощо) (Yesylevskyy, Cardey et al. 2015). Ці молекули містять нестандартні координаційні зв'язки, які дуже погано відтворюються звичайними гармонічними потенціалами, прийнятими у стандартних силових полях. У нашій методиці спочатку проводиться моделювання квантової динаміки сполуки методами *ab initio* протягом кількох пікосекунд. По отриманій траєкторії вираховуються флуктуації валентних зв'язків та кутів. Надалі параметри емпіричного силового поля фітуються таким чином, щоб максимально відтворити ці флуктуації у класичній динаміці. Отримані параметри дуже точно (до 5%) відтворюють квантові флуктуації. На практиці це призводить до суттєвих змін впорядкування молекул води навколо молекул цисплатину. Бар'єр проходження цисплатину крізь ліпідну мембрану для наших параметрів є вдвічі меншим, ніж для традиційних (рис. 5). Таким чином отримані нами параметри для платинових протиракових препаратів на сьогодні є найбільш точними з наявних в літературі.

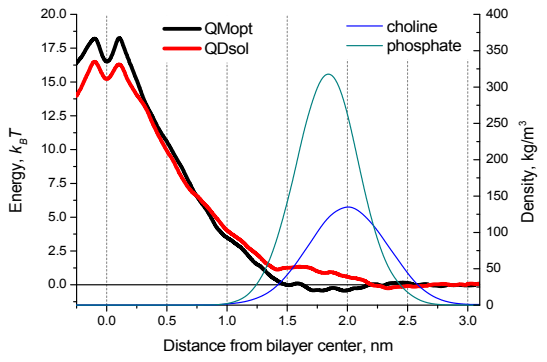


Рис. 5. Профілі вільної енергії для проходження цисплатину крізь ліпідну мембрану. Чорна лінія – стандартне силове поле, червона – силове поле, створене за даними квантової динаміки (Yesylevskyy, Cardey et al. 2015).

Взаємодія неорганічних наночастинок гідроксиапатів та SiO_2 з білками та можливості підсиленої спектроскопії.

Протягом останніх років у відділі розробляється методика підсиленої поверхнею спектроскопії, що дозволяє ефективно досліджувати невеликі кількості біологічних макромолекул і визначати їх конформації. Металеві поверхні, що використовуються для цього, добре відомі, а методика отримала назву поверхнево-підсиленої інфрачервоної спектроскопії (SEIRA). А чи можна отримати підсилення за допомогою діелектричних частинок і покращити умови реєстрації конформаційних станів білка? Виявляється, що так.

Теоретичне обґрунтування приведено в наших попередніх роботах. У цій роботі по ініціативі проф. Мартри з Туринського Університету та разом із ним досліджувався конформаційний стан білка, адсорбованого на частинки гідроксиапатиту та далі висадженого на золоту шорстку та нешорстку підкладку в різних спектроскопічних методиках. Виявилось, що у випадку, коли наночастинки гідроксиапатиту вкриває багатошарова плівка альбуміну, можна отримати достовірну інформацію про конформацію білка з незначним, але надійним підсиленням у 2 рази. Для цього треба використовувати шорстке золото та імобілізовувати на нього частинки гідроксиапатиту з білком (рис. 6). Раніше на шорсткому золоті та на колоїдних частинках вдавалося отримати збільшення опичного сигналу в 1.4 рази.

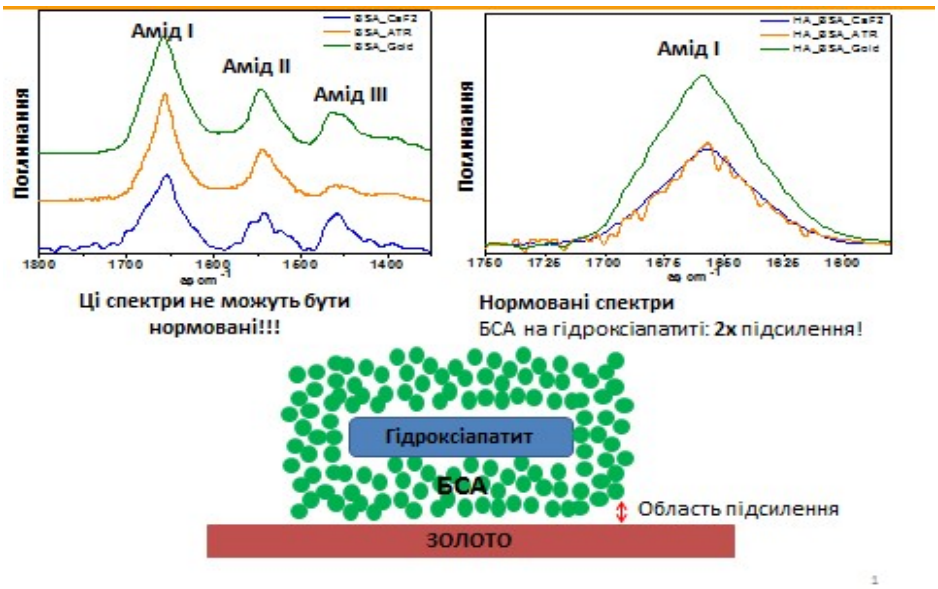


Рис. 6. SEIRA спектри та структура частинки гідроксиапатита в білковому корі, що висаджена на золоту підкладку.

Групою проф. Мартри разом з Ф.Каталано, Г.Альберто і нами вивчено адсорбцію бичачого сироваткового альбуміну (BSA) на двох типах наночастинок SiO_2, пиролітичні (PSiO2) та колоїдні (приготовлені як зворотні міцели). Спектри вказують на виникнення білок-білкових взаємодій для BSA на P-SiO2, де утворюється багатошарове покриття молекулами BSA (рис. 7). У другому випадку утворюється субмолекулярний шар білка. Різниця в адсорбції білка пов'язана з відмінностями в структурі поверхні наночастинок та їх фізичних властивостях. Особливості адсорбції білків потребують детального дослідження у всіх задачах біотехнології.

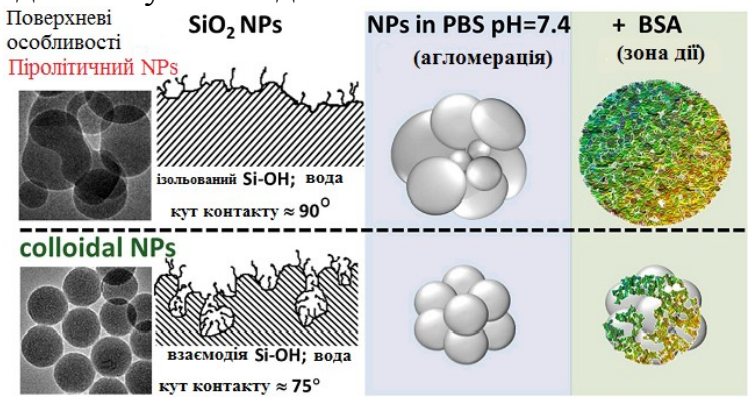


Рис. 7. Графічне представлення поверхневих властивостей наночастинок SiO_2, їх агрегації в фосфатному буфері і покриття альбуміном.

[1] B. Antonny, Annual Review of Biochemistry, **80**, 101 (2011)..
[2] Y. K. Cherniavskyi, C. Ramseyer, et al. Physical Chemistry Chemical Physics **18**, 278 (2016).

[3] L. Chernomordik, M. M. Kozlov, et al. The Journal of Membrane Biology **146,** 14 (1995).
[4] R. E.Griffiths, S. Kupzig, et al., Blood **119**, 6306 (2012).
[5] E. Ikonen, Nat Rev Mol Cell Biol **9**, 138 (2008).
[6] A.Ivankin, I. Kuzmenko, et al., Physical Review Letters **108** (2012)..
[7] M. M. Kamal, D. Mills, et al., Proceedings of the National Academy of Sciences **106,** 22250 (2009)..
[8] S. Martens, H. T. McMahon, Nature Reviews Molecular Cell Biology **9**, 556 (2008).
[9] H. T. McMahon, J. L. Gallop, Nature **438,** 596 (2005).
[10] C. Mim, V. M. Unger, Trends in Biochemical Sciences **37**, 533 (2012).
[11] C. Roubinet, B. Decelle, et al. JCB **195**, 112 (2011).
[12] A. Tian, T. Baumgart, Biophysical Journal **96**, 2688 (2009).
[13] S. Yesylevskyy, B. Cardey, et al. Journal of molecular modeling **21**, 9 (2015).
[14] S. Yesylevskyy, A. Demchenko. European Biophysics Journal **41,** 1054 (2012).
[15] S.O.Yesylevskyy, Journal of computational chemistry **36**,1488 (2015)..
[16] S. O. Yesylevskyy, A. P. Demchenko. Cholesterol Behavior in Asymmetric Lipid Bilayers: Insights from Molecular Dynamics Simulations. Methods in Membrane Lipids. M. D. Owen. New York, NY, Springer New York**:** 291-306 (2015).
[17] S.O. Yesylevskyy, A.P. Demchenko, et al. The Scientific World Journal **2013,** 10 (2013).
[18] S. O.Yesylevskyy, S. Kraszewski, et al. Molecular Membrane Biology **30**, 345 (2013).
[19] S. O. Yesylevskyy, S. Kraszewski, et al. J Mol Model **20** (2014).
[20] S. O. Yesylevskyy, C. Ramseyer Physical Chemistry Chemical Physics **16**, 17061(2014).
[21] P. Ivanchenko, F. Catalano, G. Dovbeshko, G. Martra Effectiveness of different sampling techniques for the collection if FT-IR spectra of proteins adsorbed on nano-hydroxyapatite**.** International research and practice conference: Nanotechnology and Nanomaterials (NANO-2015), 26 – 29 August 2015, Lviv, Ukraine, p-450.
[22] F. Catalano, G. Alberto, P. Ivanchenko, G. Dovbeshko, G. Martra. The Journal of Physical Chemistry C, **119**, 26505 (2015).

Фізичні принципи побудови і властивостей білків і нуклеїнових кислот

Шестопалова Г. В.
(Інституту радіофізики та електроніки ім О.Я.Усикова НАН України)

Основний напрямок діяльності відділу біологічної фізики Інституту радіофізики та електроніки ім. О.Я.Усикова НАН України - вивчення фізичних принципів побудови і властивостей найважливіших біологічних макромолекул - білків і нуклеїнових кислот (НК).

Фізичними параметрами, що дозволяють характеризувати стан біополімера є (1) структурні параметри, або тип конформації, характерної для біологічно функціонального стану; (2) термодинамічні параметри стабільності біомакромолекул; (3) динамічні параметри біомакромолекул. Отримання та аналіз частини з наведених вище фізичних параметрів пов'язані з вирішенням таких проблем, як стабільність біополімерів у водному оточенні та гідратація біомолекул при різних зовнішніх умовах, у тому числі, при взаємодії з низькомолекулярними біологічно активними речовинами (БАР або ліганд). Саме детальний опис особливостей взаємодії біополімерів з водою дає можливість досягти повного розуміння фізико-хімічних закономірностей, що визначають властивості та поведінку макромолекул (формування структури, стабільність, динаміку, природу впливу фізичних полів тощо).

З метою з'ясування ролі впливу зовнішніх умов, насамперед водно-іонного оточення та БАР, на особливості структурної організації та функціонування біомакромолекул в реальних умовах, у відділі біофізики створено комплексний підхід, який представляє собою використання декількох експериментальних методів (спектроскопія в УФ і видимій областях, коливальна ІЧ та Раман спектроскопія, п'єзогравіметрія, НВЧ діелектрометрія, диференційна скануюча мікрокалориметрія) і методів комп'ютерного моделювання (квантово-хімічні розрахунки, методи Монте Карло, молекулярного докінгу і молекулярної динаміки).

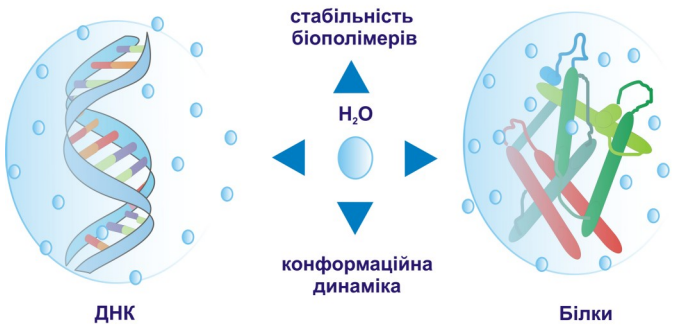


Рис. 1. Молекули води є структурним компонентом біологічних макромолекул і визначають стабільність цих структур та їх конформаційну динаміку.

На основі аналізу всієї сукупності отриманих за допомогою такого підходу експериментальних результатів і даних комп′ютерного моделювання сформульована загальна концепція, згідно з якою молекули води є необхідним компонентом структури біологічних макромолекул і визначають стабільність цих структур та їх конформаційну динаміку (рис.1) [1].

В даний час у відділі біологічної фізики виконуються дослідження щодо з’ясування фізичних механізмів взаємодії біологічних макромолекул і БАР з урахуванням водно-іонного оточення для визначення кореляції між фізичними параметрами взаємодії в системі біополімери-БАР і активністю досліджуваних сполук. В умовах високої вартості клінічних досліджень терапевтичних ефектів лікарських сполук, експерименти на молекулярному рівні, в тому числі за допомогою комп'ютерних методів, стають дедалі актуальнішими, оскільки дозволяють швидко та без зайвих витрат оцінювати параметри зв’язування БАР з молекулою-мішенню. Аналіз всієї сукупності результатів, встановлених на підставі використання описаного вище комплексного підходу, дозволяє отримати детальне уявлення про молекулярні механізми біологічної активності досліджуваних сполук і сформулювати рекомендації щодо синтезу сполук з ефективною і спрямованою фармакологічною дією (рис.2).

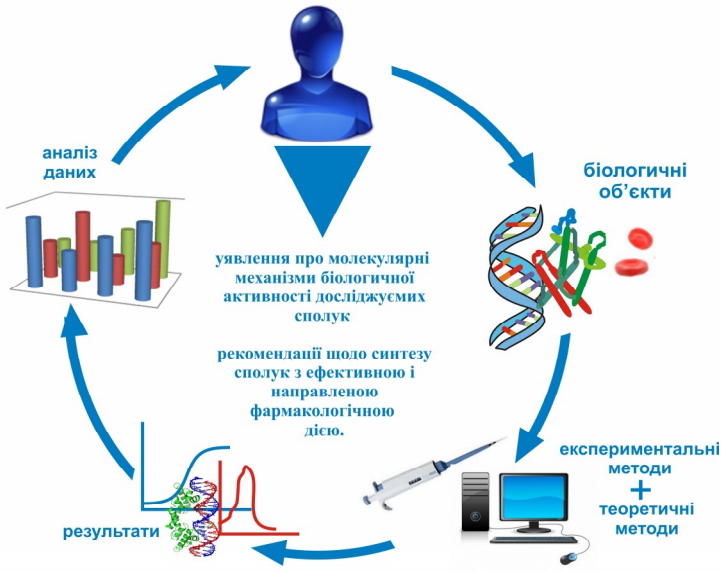


Рис. 2. Схема виконання досліджень систем “біополімер-БАР” та аналізу отриманих результатів

Медико-біологічна дія багатьох БАР, насамперед, антибіотиків і мутагенів, обумовлена їх здатністю утворювати нековалентні комплекси з НК, які здатні викликати порушення життєво важливих клітинних процесів. При одночасному застосуванні декількох БАР їх фармакологічна активність може як зростати, так і зменшуватися. Завдяки цим ефектам комбінації фармакологічних препаратів зменшують побічні дії або знижують мутагенну активність.

Структурні та термодинамічні параметри комбінацій БАР у розчинах є критеріями для прогнозування зміни активності протипухлинного антибіотика або мутагенів при їх конкурентному зв'язуванні з молекулами-мішенями.

У відділі біологічної фізики за даними ІЧ-спектроскопії, п’єзогравіметрії та комп’ютерного моделювання [2-5] досліджено процеси формування стабільних само- та гетеродимерів БАР, які необхідні для розуміння одного з механізмів конкуренції у потрійних системах НК-БАР – БАР2 - механізму інтерцепції, або “перехоплення” молекулами одного з двох типів БАР молекул іншого у результаті утворення стійких гетероасоціатів у водних розчинах, що викликає зменшення концентрації обох БАР (рис. 3).

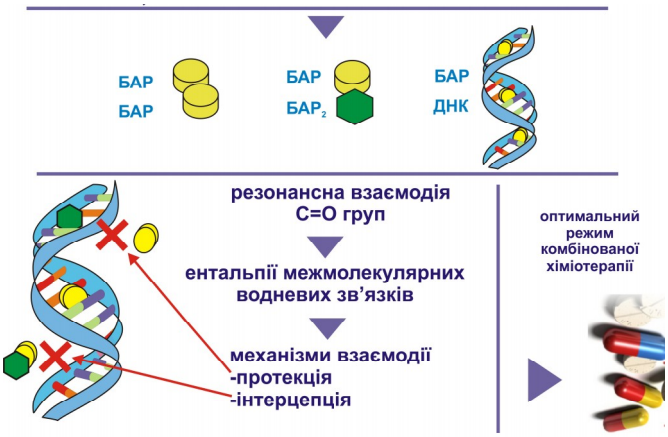


Рис. 3. Механізми взаємодії у подвійних (НК-БАР) і потрійних (ДНК- БАР + БАР2) системах

По зафіксованих в ІЧ-спектрах зсувах частот коливань окремих атомних груп молекул БАР (карбонільних C=O, аміногруп NH_2, C=N зв’язків у складі ароматичних кілець) визначені ентальпії водневих зв’язків [2-4].

Аналіз результатів моделювання димерів БАР у водному розчині методом Монте Карло дозволив визначити міжмолекулярні водневі зв’язки, які утворюються між донорно-акцепторними групами (C = O і NH_2) у деяких з досліджуваних гетероасоціатів і детально описати їх гідратацію. Саме взаємодією з водним оточенням можна пояснити стабільність у водному розчині гетеродимерів, які не утворюють міжмолекулярних водневих зв’язків: молекули води формують так звані “водні містки” між донорно-акцепторними групами молекул БАР [5].

Для розуміння молекулярних механізмів дії існуючих БАР і створення нових, більш ефективних лікарських препаратів, необхідне детальне вивчення енергетичних параметрів зв'язування лігандів з біомолекулами-мішенями. Сучасне термодинамічне дослідження реакцій комплексоутворення БАР з ДНК ґрунтується на визначенні рівноважної константи зв’язування (вільної енергії Гіббса) – основної величини, що характеризує спорідненість БАР до ДНК. Загальний підхід до розрахунку рівноважної константи зв’язування

полягає у аналізі концентраційної залежності деякого експериментального параметра, наприклад, молярного поглинання у спектроскопії, за допомогою різних моделей адсорбції [6].

У відділі розроблено теоретичну модель для аналізу даних спектрофотометрії, що дозволяє розраховувати параметри зв'язування у системах ДНК-БАР з температурних залежностей інтенсивності поглинання у видимій області спектру. Теоретичну модель застосовано для аналізу температурних залежностей процесів комплексоутворення та розрахунку параметрів зв’язування у подвійних (НК-БАР) і потрійних (ДНК- БАР + БАР2) системах (рис.4). Виявлено, що конкурентна дія БАР2 може проявляється у зменшенні температури плавлення комплексів ДНК-БАР1 через утворення гетероасоціатів (інтерцепція), що є стійкими до руйнування навіть при високих температурах [7]. Результати цих досліджень будуть корисні при виборі оптимальних режимів комбінованої хіміотерапії.

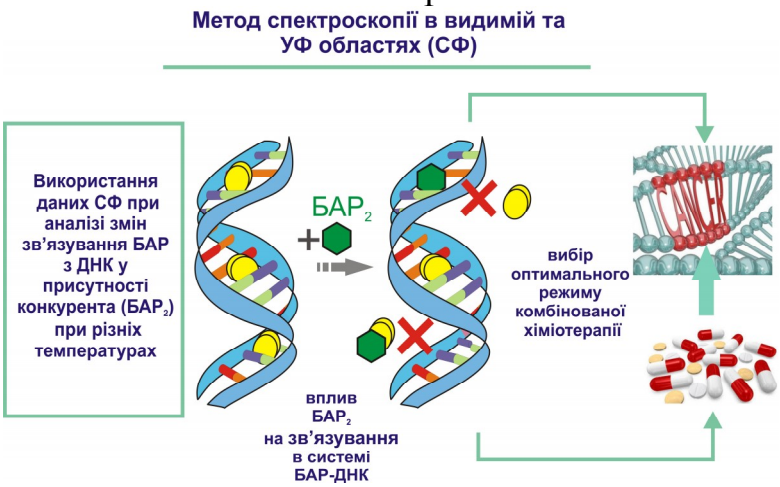


Рис. 4. Використання методів спектроскопії для розрахунку параметрів зв'язування у подвійних (НК-БАР) і потрійних (ДНК- БАР + БАР2) системах

Для з’ясування сил, які керують процесами формування стабільних комплексів НК-БАР, необхідно виділити ентальпійний і ентропійний вклади у вільну енергію. Ці фундаментальні термодинамічні параметри можуть бути знайдені при дослідженні змін теплоємності, що супроводжують структурні переходи ДНК та її комплексів з БАР. Прямим методом визначення залежності теплоємності від температури є диференційна скануюча калориметрія (ДСК). Тим не менш, існуючі на даний час моделі для аналізу даних ДСК не використовують всі можливості цього методу і не дозволяють отримати чисельні характеристики взаємодії у системах НК – БАР.

У відділі розроблені нова теоретична модель і обчислювальні алгоритми її реалізації для аналізу даних експериментів щодо теплових переходів комплексів ДНК з лігандами [8-11]. Отриманий за допомогою запропонованого підходу повний термодинамічний опис взаємодії в цих

системах (рис. 5) необхідний для розуміння механізму медико-біологічної дії існуючих і створення нових, більш ефективних лікарських препаратів.

Рис. 5. Використання методу диференційної скануючої калориметрії для отримання повного термодинамічного опису взаємодії в системах ДНК-БАР

Оскільки вода є невід'ємною частиною біологічних систем, стабільність біополімерів та їх комплексів з лігандами в значній мірі залежить від взаємодії з водою. Комплексоутворення БАР-молекула-мішень супроводжується звільненням молекул води з поверхні молекул БАР і біополімеру, що призводить до істотного, якщо не визначального, внеску води в енергетику процесів зв'язування [11, 12]. Згідно з сучасною точкою зору, вода додає поверхні ДНК певний рівень "пристосування до ліганду", забезпечуючи специфічність і підвищення (або зниження) спорідненості комплексів.

Проведений аналіз результатів дослідження гідратації комплексів біополімерів з БАР, отриманих у відділі біологічної фізики за допомогою оригінального методу диференційної НВЧ діелектрометрії [13], дозволив встановити суттєві зміни гідратації при комплексоутворенні біополімерів з БАР [14,15] і підтвердити припущення про те, що характер зміни гідратації при взаємодії лігандів з ДНК може залежати від типу комплексу [11,12,14,15]: інтеркаляція, зв'язування в жолобках подвійної спіралі ДНК або зовнішнє електростатичне зв'язування (рис. 6).

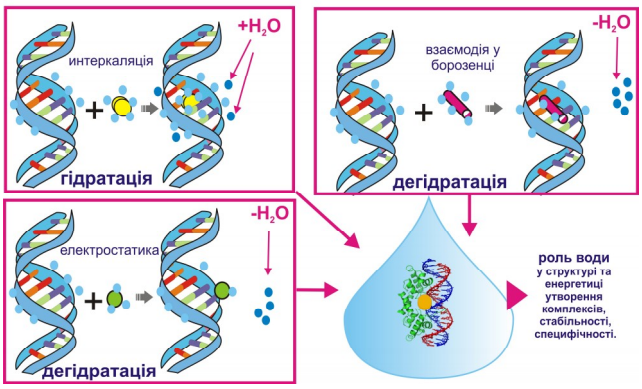


Рис. 6. Оцінка ролі води у процесах комплексоутворення ДНК-БАР за різними типами комплексів

Один з можливих способів визначення впливу різних БАР, мішенню для яких є генетичний матеріал клітини, засновано на здатності молекул НК і білків формувати текстури (рис. 7), що мають фрактальні властивості, які визначаються типом доданих лігандів і їх відносними концентраціями в розчині [16-18].

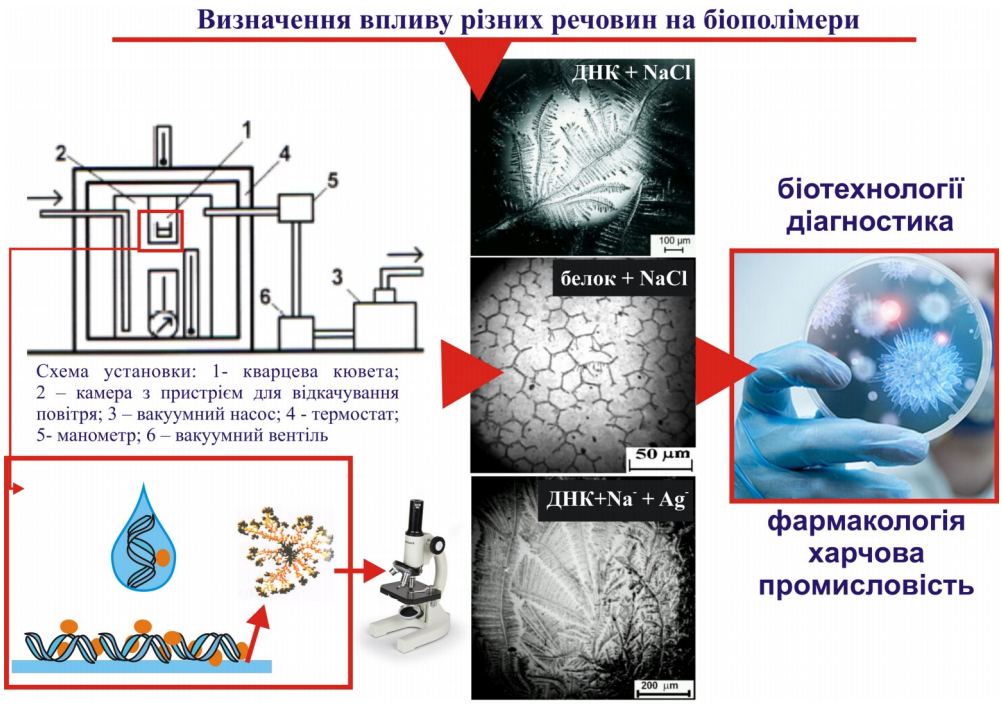


Рис.7. Спосіб отримання текстур біополімерів та оцінка впливу БАР на їх властивості

На підставі аналізу експериментальних даних розроблено оригінальний метод оцінки впливу БАР на біополімери. Він ґрунтується на (1) аналізі площі, займаної текстурами на плівці, отриманої з досліджуваних розчинів, які містять біополімери та БАР; (2) наявністю масштабно інваріантних фрактальних текстур (МІФТ) на поверхні плівок; (3) фрактальних розмірностей зареєстрованих текстур. Текстури, що утворюються на поверхні плівок, отриманих з розчинів, які містять іони натрію, калію і рубідію, формують МІФТ на своїй поверхні. Навпаки, на поверхні плівок, отриманих з розчинів, які містять іони цинку, міді і срібла відповідних концентрацій, МІФТ не формуються [19]. Величини фрактальної розмірності зареєстрованих текстур можуть використовуватися для попередньої оцінки рівня їх мутагенності *in vitro*. На підставі даних цих досліджень отримано патент на спосіб визначення впливу різних речовин на біополімери [20].

[1] В.Я. Малєєв, М.О. Семенов, Г.В. Шестопалова. Фізичні принципи молекулярної організації і структурної динаміки біополімерів. Монографія під ред. В. Я. Малєєва Фізичні принципи побудови системи

біополімер–вода . Х.: Вид. ХНУ ім. В. Н. Каразіна, 2012, 352 с., Роз.1, С. 11–70, ISBN 978-966-623-906-1.
[2] Ю.Н. Близнюк, М.А. Семёнов, Т.В. Больбух, А.В. Шестопалова, В.Я. Малеев. Біофізичний Вісник, **27**, 16 (2011).
[3] M.A. Semenov, Iu.N. Blyzniuk, T.V. Bolbukh, A.V. Shestopalova, M.P. Evstigneev, V.Ya. Maleev. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, **95**, 229 (2012).
[4] Ю. Н. Близнюк, Д. М. Глибицкий, М. А. Семёнов, А. В. Шестопалова, В. Я. Малеев Біофізичний Вісник, **31,** 22 (2014).
[5] J.N. Blyzniuk, M.A. Semenov, A.V. Shestopalova. Structural Chemistry, **27**, 89 (2016).
[6] D.A. Beshnova, E.G. Bereznyak, A.V. Shestopalova, M.P. Evstigneev. Biopolymers, **95**, 216 (2011).
[7] А.А. Герус, А.В. Фомин, Н.А. Гладковская, Е.Г. Березняк, Е.В. Духопельников, А.С. Хребтова, А.В. Зинченко. Біофізичний Вісник, **32**, 13 (2014).
[8] E. V. Dukhopelnikov, E. G. Bereznyak, A. S. Khrebtova, A. O. Lantushenko, A. V. Zinchenko. J. Therm. Anal. Calorim, **111**, 1827 (2013).
[9] Е.В. Духопельников. Біофізичний Вісник, **31,** 58 2014 (2014).
[10] E. Bereznyak, N. Gladkovskaya, E. Dukhopelnykov, A. Gerus, A. Lantushenko, M. Evstigneev. AIMS Biophysics, **2**, 440 (2015).
[11] Е.Г. Березняк, Духопельников Е.В., Гладковская Н.А., Хребтова А.С., Песина Д.А., Хорунжая О.В., Костюков В.В., Евстигнеев М.П. Термодинамика комплексообразования лигандов с нуклеиновыми кислотами в водном растворе: Монография. М.: Вузовский учебник: НИЦ ИНФРА-М, 2015. - 166 с. ISBN 978-5-9558-0417-0 (Научная книга), ISBN 978-5-16-102668-7 (ИНФРА-М, online).
[12] M. P. Evstigneev, A.V. Shestopalova. Application of Computational Techniques in Pharmacy and Medicine. - Series: Challenges and Advances in Computational Chemistry and Physics. Springer, Netherlands, 2014. Chapter 2, 21-58.
[13] V.A. Kashpur, V.Ya. Maleev, O.V. Khorunzhaya. Telecommunications and Radio Engineering. **69**, 1489 (2010).
[14] D. A. Pesina, V. A. Kashpur, O. V. Khorunzhaya, A. V. Shestopalova. Biophys. Bull, **30,**14 (2013)
[15] В. А. Кашпур, Д. А. Песина, О. В. Хорунжая, В. Я. Малеев, А. В. Шестопалова. Химия, физика и технология поверхности, **6**, 408 (2015).
[16] G. M. Glibitskiy, S. M. Perepelytsya, S. N. Volkov. Biopolymers, **99**, 516 (2013).
[17] G.M. Glibitskiy. Biophys. Bull. **31**, 28 (2014).
[18] G. Glibitskiy, Nanoscale Research Letters, **10**, 164 (2015),

[19] G. M. Glibitskiy, Ukr. J. Phys., **57**, 699 (2012).
[20] Г.М. Глибицький, Глибицький Д.М. Спосіб визначення впливу речовини на біополімери. Патент України №110130 от 25.11. 2015.

Апатитоподібні структури: синтез, властивості, застосування

В.Л.Карбівський
(Інститут металофізики ім. Г.В. Курдюмова НАН України)

Проблеми екологічної безпеки та здоров'я людини, подовження життя і поширення його за межі планети стають для людства головними питаннями початку третього тисячоліття. При цьому одним із принципових завдань на цьому шляху є дослідження та розробка технологій отримання матеріалів медико-біологічного та екологічного призначення. За рівнем публікацій та об'ємом проведених досліджень у цьому напрямку апатити і апатитоподібні сполуки займають одне з перших місць [1-4]. Мінерали і синтетичні сполуки із структурним типом апатиту утворюють велике сімейство: $M_{10}(XO_4)_6Y_2$ (M = Ca, Sr, Ba, Pb, Na, Mn, Cd, Fe, K, Li, рідкісноземельні елементи (РЗЕ); X = P, Si, Ge, As, Cr, N, V, S; Y = F, Cl, OH, O, Br, J, CO_3).

Висока толерантність таких речовин до живих тканин і значний відсоток у літосфері Землі поряд з особливостями електронної та кристалічної структури визначають їх безпосередній вплив на різноманітні аспекти технічного, екологічного та біологічного застосування. Матеріали на основі апатитоподібних сполук, окрім традиційного застосування в електроніці, в науці про поверхню, при створенні квантових генераторів, у медицині, можуть знайти застосування в обчислювальній техніці, в області комунікаційних засобів та *smart biosensors* і *bioelectronic devices,* у космічних дослідженнях, в енергетиці, в наномедицині, мати чільне місце в нанобіоніці [5-11]. За умови вирішення ряду наукових і технічних проблем зі створення апатитоподібних матеріалів з необхідними параметрами, їх використання в науці і практиці обіцяє революційні зміни. Космічним агенством NASA нещодавно прийнята програма *Advanced Life Support,* в рамках якої комплексні дослідження апатитоподібних сполук проводяться з метою використання їх як джерел грунтового фосфору і кисню для довгострокових космічних місій і поселень на Місяці та Марсі [12]. Сьогодні з упевненістю можна сказати, що в сучасному матеріалознавстві сформувався новий напрям - *апатитознавство.*

Електронні властивості стехіометричних апатитів

Знання електронної будови є передумовою для прогнозування ряду властивостей, що пов'язані з електронною структурою речовини. Для ряду

апатитів та апатитоподібних сполук $M_{10}(XO_4)_6Y_2$ (M = Ca, Sr, Ba, Pb; X = P, V, As; Y = F, Cl, OH, O) спектральними *(рентгенівська фотоелектронна, рентгенівська емісійна та оптична спектроскопія)* та квантовомеханічними методами *(ЛМТО, ТФГ)* показано, що структура зайнятої частини валентної смуги має виражений зонний характер із різною протяжністю підсмуг [13-17]. Виявлено дві енергетично розділені структурні області - верхня частина валентної смуги і нижня частина валентної смуги - субвалентні стани. Структура середньої частини валентної *смуги (області валентних станів з енергією від ~ 14 до 19 еВ)* слабо виражена, особливо для ванадатних сполук. Основний внесок у формування головних особливостей верхньої частини валентної смуги вносять гібридизовані *s*-, *p*- і частково *d*-електронні стани іонів металу і фосфору *(або ванадію чи миш`яку).* Структура субвалентних станів визначається *s* станами кисню і фосфору (рис.1).

Встановлено, що підгратка кисневих тетраедрів є визначальною у формуванні форми і головних особливостей повної густини електронних станів досліджуваних апатитів. Електронна будова апатиту малочутлива до типу аніона на осі *c* аж до їх видалення, що на практиці проявляється в лабільності структури щодо цієї позиції (рис. 1 (а)) [18].

Кальцій в атомарному стані має $4s^2$ електронну конфігурацію валентних електронів. Однак, в сполуках за рахунок промотування *s* електронної густини в *d* оболонку відбувається суттєве її заселення до ~0.3 електрона. При цьому ефективний потенціал для *d*-електронів має дві долини, при цьому друга долина знаходиться на відстані ~3 Å, що забезпечує стійкість хімічного зв`язку кальцію у сполуках, особливо нанодисперсних. Однак, для масивних синтетичних полікристалічних зразків показано, що у формуванні форми кривих L_α-спектрів кальцію в кальцієвих апатитах значну роль відіграють атомні ефекти і, як наслідок, участь *d*-станів кальцію в утворенні зв'язку нівельовано їх значною локалізацією, очевидно, у внутрішній долині ефективного потенціалу [1]. Спостерігається суттєва подібність спектрів *d*-електронів кальцію для різних сполук кальцію – карбонату кальцію з площинною орієнтацією CO_3 та фтороапатиту кальцію з просторовою організацією PO_4 (рис.1 (б)).

Наявність дводолинного потенціалу для валентних електронів кальцію, могло стати однією з передумов природного вибору апатиту кальцію, як біологічного мінерала, а при подальших дослідженнях надає можливість пояснення ряду фізико-хімічних процесів у нативній кістці.

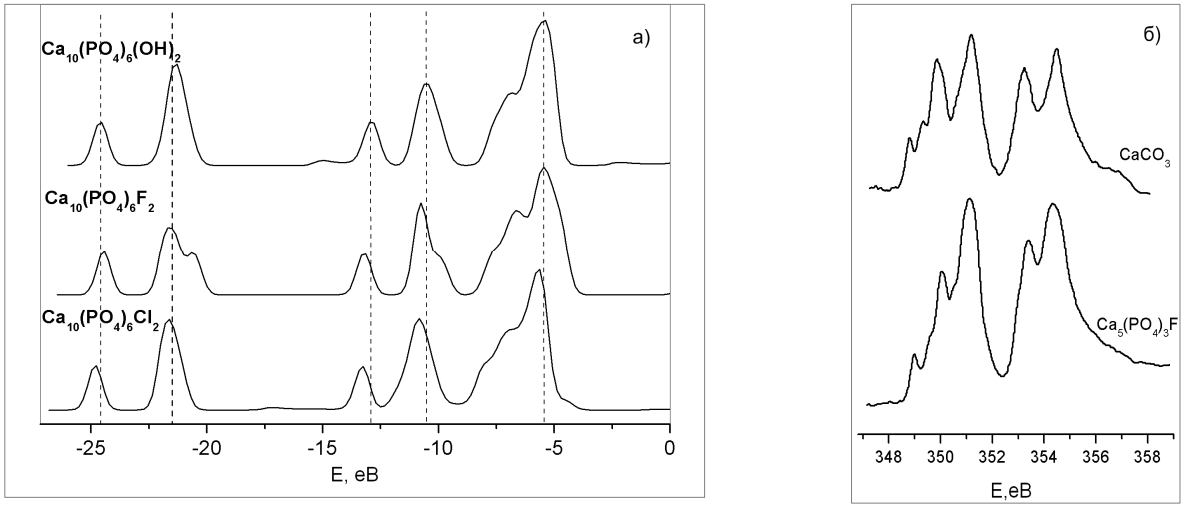


Рис. 1. Повні густини станів (*а*) та L_α-спектри кальцію (*б*) в сполуках.

Створення нових матеріалів із заданими властивостями неможливо без широкого використання нових фізичних методів дослідження речовин і методів квантово-механічного моделювання їх електронної структури. Нами вперше квантовомеханічними методами (*метод теорії функціоналу густини-ТФГ)* отримано просторовий розподіл валентних електронів і встановлена електронно-енергетична структура зазначених апатитоподібних структур (рис.2) [19-21].

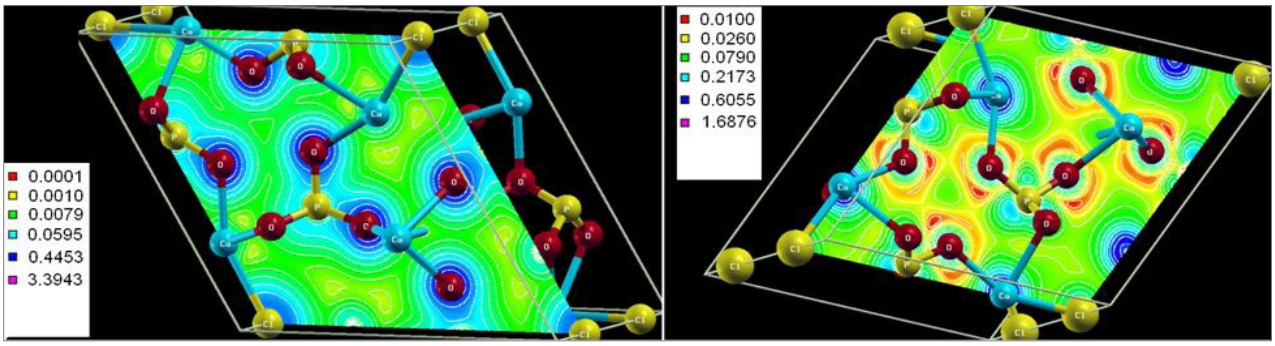


Рис. 2. Просторовий розподіл електронної щільності у «приферміївській області» в інтервалі енергій [E(HOMO)-12.0 eB, E(HOMO)] (*ліворуч*) та незайнятої частини валентної смуги в інтервалі енергій [E(LUMO), E(LUMO)+13.0 eB] (*праворуч*) для $Ca_{10}(PO_4)_6Cl_2$. Розподіл наведений для площини (0; 0; 1), що проходить через точку (0; 0; ¼).

Фосфатні сполуки характеризуються малою відмінністю об’єму PO_4-тетраедрів, що вказує на їх високу стійкість. Спотворення PO_4-тетраедрів зменшуються в ряді $Me_{10}(PO_4)_6Cl_2 \rightarrow Me_{10}(PO_4)_6F_2 \rightarrow Me_{10}(PO_4)_6(OH)_2$, де Me=Cd, Ca. Встановлено зарядові стани, довжини зв'язків і об'єми іонів у досліджуваних сполуках. Зокрема, показано, що заряд іонів металу мало змінюється при зміні типу аніона, розташованого на вісі шостого порядку. Спостерігається зростання просторової локалізації електронної щільності

металу і кисню поблизу ядер для ванадатних апатитів у порівнянні з фосфатними аналогами.

Розраховані параметри елементарних комірок кальцієвих і кадмієвих, фосфатних, ванадатних і арсенатних, хлоро-, фторо-, бромо- і гідроксоапатитів мають добре узгодження з експериментальними даними. З енергетичних передумов $Ca_{10}(PO_4)_6Cl_2$ та $Ca_{10}(PO_4)_6F_2$ утворюють просторову групу $P6_3/m$, а не $P6_3$ [22-24]. Апатити і апатитоподібні сполуки важких металів зберігають ту ж тенденцію формування валентної смуги, що і кальцієвий апатит [25-28].

Ізоморфні заміщення в структурі апатиту

Визначальний вплив ефектів ближнього порядку на властивості твердого тіла наочно проявляється у відмінності властивостей кристалів однієї і тієї ж групи, що мають однаковий структурний мотив, але піддані різним ізоморфним заміщенням. Значна “пухкість” кристалічних ґраток апатитів визначає слабке поле лігандів і дозволяє проводити ізоморфні заміщення в широкому інтервалі співвідношень елементів. Співвідношення кількості і типу атомів допантів суттєво змінює різні властивості базового матеріалу, зокрема, модифікація РЗМ істотно змінює оптичні властивості.

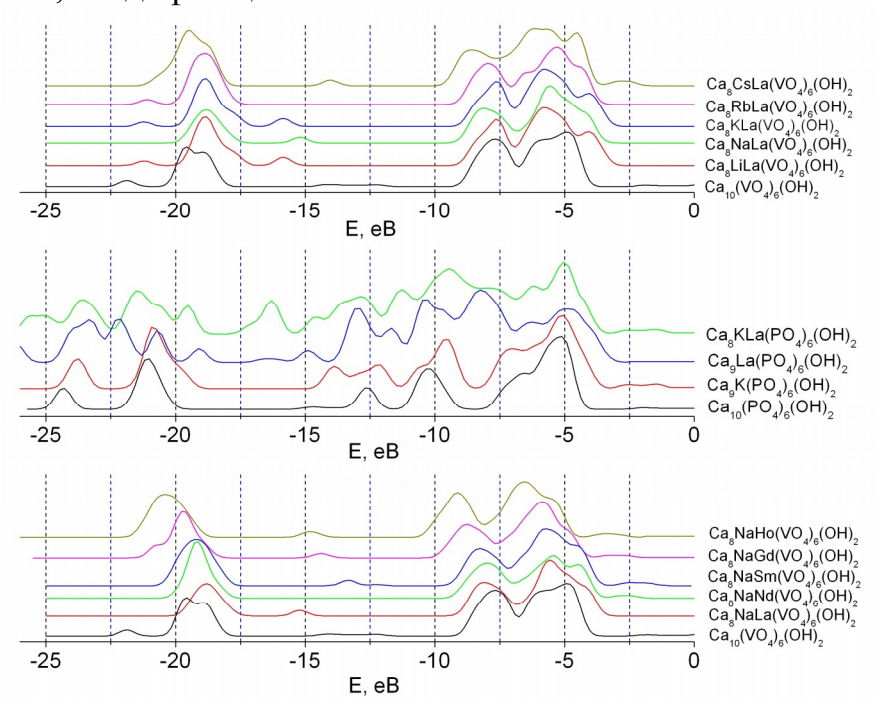


Рис. 3. Повні густини електронних станів сполук.

Нами приведені дослідження впливу гетеровалентних ізоморфних заміщень іонів Ca^{2+} і Sr^{2+} у катіонній підгратці фосфато- та ванадатоапатитів *(за схемою* $2Me^{2+}=Ln^{3+}+A^{+}$, *Ln=La, Nd, Sm, Gd, Ho; A=Li, Na, K, Rb, Cs)* на закономірності формування електронної будови апатитоподібних сполук. Дані були отримані у видимій, ІЧ, УФ і рентгенівській області при

співставленні із квантово-механічними розрахунками. Повні щільності станів ізоморфнозаміщених апатитів приведені на рис. 3 [29].

Ізоморфне заміщення іонів Ca^{2+} і Sr^{2+} у катіонній підгратці фосфато- та ванадатоапатитів *(за схемою* $2Me^{2+}=Ln^{3+}+A^{+}$*, Ln=La, Nd, Sm, Gd, Ho; A=Li, Na, K, Rb, Cs)* або їх гомовалентні заміщення іонами 3*d*-металів чи магнію мало змінює структуру зайнятої частини валентної смуги, яка зберігає виражений зонний характер із різною протяжністю окремих підсмуг - верхня частина валентної смуги і нижня частина валентної смуги. При цьому 3*d*-метали мають переважне входження у $Me_{(2)}$-позицію структури апатиту [1].

Заміщення металів у структурі апатиту на елементи у високовалентних станах практично не вивчалися. Енергія зв'язку 4*f*-електронів атомів урану близька до такої у сполуці UO_3, що вказує на те, що вони мають максимальну для атомів урану валентність. Однак, в уранвмісному апатиті зсув енергії зв'язку 4*f*-електронів значно більший, ніж для UO_3, при цьому спостерігається значно більша ширина лінії спектра, тобто має місце ефект малої кількості речовини або “кластерний” ефект [1, 30].

Виявлено збільшення співвідношення Ca/P для нанодисперсних зразків із часом їх зберігання, що передбачає міграцію атомів кальцію до поверхні при кімнатній температурі і може бути важливим при поясненні явищ “вимивання” кальцію в біогенних неорганічних утвореннях.

Для стехіометричного складу Ca-ГАП відношення Ca/P дорівнює 1.66, тоді як для зразка з частковим заміщенням катіона на уран відношення Ca/P складає 1.60, що характерузує дефіцит атомів кальцію. Таким чином, заміщення кальцію ураном у гідроксоапатиті зменшує відношення метал/фосфор на поверхні зразка. Взаємодія між апатитом і іонами металів у розчині визначається розчиненням апатиту, що приводить до утворення метало-фосфатів. Нові фосфати зароджуються на поверхні апатиту, що діє як каталізатор цієї реакції. Показано, що входження атомів урану в структуру гідроксоапатиту відбувається переважно в $Ca_{(2)}$ позицію, що відкриває перспективу керованого створення матриць для довгострокового захоронення радіоактивних відходів та інших токсинів [31-33].

При дослідженні катіонних ізоморфних заміщень у структурі апатиту було вперше синтезовано, спектральними і квантово-механічними методами досліджено зміни в електронній підсистемі при ізоморфних ізовалентних заміщеннях у тетраоксидних апатитоподібних сполуках ряду $Ca_{10}(PO_4)_x(VO_4)_y(AsO_4)_z(OH)_2$, де $x = 1, 2, 4$; $y = 1, 2, 4$; $z = 1, 2, 4$ ($x + y + z = 6$). Форма валентної смуги має виражений зонний характер, який визначається внеском різних груп елементів. Верхня частина валентної смуги сформована електронними станами тетраедрів XO_4 з атомами кальцію. Дно валентної смуги в основному визначається *s*-станами кисню спільно з *s*- і *p*-станами фосфору, миш’яку і ванадію [17].

Для комірково невпорядкованих систем $Ca_{10}(PO_4)_x(VO_4)_{6-x}(OH)_2$ при зміні співвідношення $(PO_4)/(VO_4)$ “ангармонізм” коливань у кристалічних ґратах залежить від концентрації осциляторів певного типу. Такі зміни локальні і за допомогою направлених заміщень можна створити необхідний просторовий розподіл “ангармонічної” складової в кристалі, що відкриває перспективу контрольованої зміни теплопровідності, коефіцієнта температурного розширення та інших параметрів у кристалі, що визначаються ангармонізмом коливань ґратки [34].

Електронна структура нестехіометричних та невпорядкованих апатитів

Стехіометричне відношення Me/X для апатитів $M_{10}(XO_4)_6Y_2$ дорівнює 1.66. Цей параметр може змінюватись у широкому інтервалі, зокрема для гідроксоапатиту кальцію від 1.42 до 1.71, що свідчить про високу стійкість гратки. Відхилення хімічного складу гідроксоапатиту кальцію від стехіометричного приводить до послаблення зв’язків P-O в межах площини дзеркальної симетрії. В ІЧ-спектрах поглинання зразків з малим вмістом гідроксильних груп відсутні лінії лібраційних коливань OH^--груп і виявляються лінії поблизу 440 $см^{-1}$ і 460 $см^{-1}$, характерні для трикальційфосфату. Причина такого явища − у відсутності іонів кисню у відповідних вузлах кристалічної гратки, що зумовлює утворення додаткових енергетичних рівнів у забороненій зоні - так званих “центрів забарвлення”. Лінії поглинання електромагнітного випромінювання такими зразками були виявлені в області енергій 2.4 еВ. Аналогічні лінії поглинання поблизу 2400 $см^{-1}$ ідентифіковані в спектрах відбивання ультрадисперсних зразків Са-ГАП біогенного походження. Зростаюча при цьому інтенсивність оптичного відбивання в жовто-червоній частині спектра обумовлює відповідний колір кісток [35].

Переважна кількість апатиту кістки знаходиться в нанодисперсному стані. Методом EXAFS-спектроскопії нами досліджено ближній атомний порядок у невпорядкованих *(аморфних)* апатитах кальцію та стронцію синтетичного та біогенного походження. Показано, що зразки аморфного гіроксоапатиту стронцію характеризуються кластерною будовою з можливим структурним фрагментом $Sr_9(PO_4)_6$ – характерним для ґраток гіроксоапатиту стронцію без врахування гідроксильних груп (рис. 4 *а*).

Порівняння EXAFS-спектрів синтетичного нанодисперсного гідроксоапатиту кальцію і мінералу кістки *(нанокристалічний гідроксоапатит)* показало, що ступінь порядку для кістки менший (рис. 4 *б*). Перша координаційна оболонка навколо кальцію ідентична, але більш високі оболонки мають меншу інтенсивність, вказуючи на зростаючий безлад зі збільшенням відстані від кальцію.

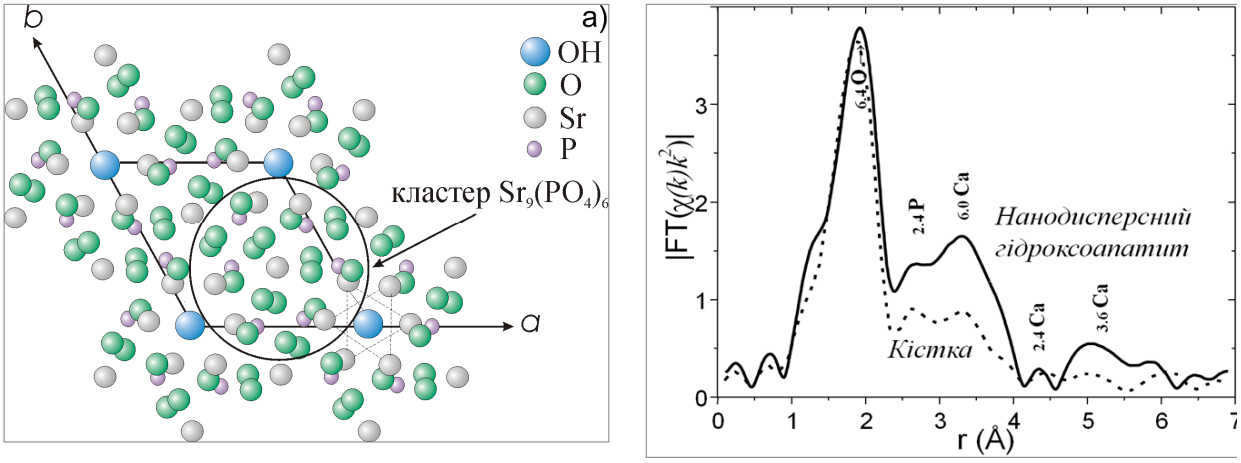


Рис. 4. Характерний кластер структури аморфного гіроксоапатиту стронцію (*а*) та атомні функції розподілу в нанодисперсному гідроксоапатиті кальцію і мінералі кістки(*б*) [1].

Наноструктури на основі апатитів кальцію та їх застосування

Одним із важливих факторів, що впливають на властивості, є структурний стан речовини. Сьогодні, окрім традиційних методів синтезу моно- та полікристалів, широко відомі й екзотичні методи синтезу нанопорошків і тонких плівок апатитоподібних сполук, зокрема, синтез гідроксоапатиту кальцію в двовимірно-кристалічній формі. В цілому становлення методології вивчення властивостей і синтезу наноструктур привело до значного прогресу в цій неосяжній області і формуванню напрямку дослідження фізики наноматеріалів, у тому числі й апатитоподібних наноструктур [36]. Якісний прорив наукового пізнання фізики конденсованого стану, що характеризується зміною мікрооб'єкту дослідження з атома, молекули природного походження на кластер, фулерен, надгратку, квантову точку і т.д., штучно створених, надає більш широкі передумови науковообгрунтованого пошуку і проектування матеріалів із комплексом заданих властивостей.

На сьогодні перспектива застосування матеріалів на основі апатитів безпосередньо пов'язана з дослідженнями нанорозмірних зразків. Широке застосування гідроксоапатита кальцію в медицині для усунення дефектів кісток і лікування переломів [37-39] вимагає проведення досліджень фізичних властивостей апатитів природного походження.

Методом золь-гель технології нами проведено синтез та описано морфологію нанодисперсного апатиту кальцію з питомою поверхнею ~550 $м^2/г$, близькою до такої в нативній кістці (рис. 5 *а*). Нанодисперсний апатит характеризується мономодальним розподілом часток із середнім розміром ~40 нм. Золь-гель технологія дозволяє отримувати гомогенні нанодисперсні порошки гідроксоапатиту кальцію високої чистоти та дозволяє в процесі синтезу керувати морфологією та співвідношенням аморфний конденсат –

кристалічна фаза отримуваних порошків [40-41]. Всі етапи технологічного процесу ергономічні, екологічно безпечні та не потребують великих виробничих площ та потужностей. На основі проведених фундаментальних досліджень фізико-хімічних властивостей апатитів на базі ІМФ ім. Г.В. Курдюмова сумісно з проф. В.А.Дубком (*ІПМ ім. І.М.Францевича*) розроблена технологія синтезу біосумісних функціональних наноматеріалів на основі апатиту кальцію у вигляді тонких плівок, нанопокриттів та нанодисперсних порошків (рис. 5 *а*), яка включає в себе використання біоміметичних умов синтезу та нові технологічні рішення щодо осадження порошків та отримання плівок та покриттів [42-44]. Областю застосування таких наноматеріалів можуть бути різні галузі медицини (*імпланти для хірургії, зубопротезування, виготовлення біологічно активних добавок, компоненти зубних паст та косметичних засобів*).

Методами ЯМР, РФС та квантово-механічного моделювання встановлено механізм взаємодії нанорозмірного апатиту кальцію з органічним матриксом нативної кістки, що здійснюється за допомогою водневих зв'язків між карбонільною групою колагену і ОН-групою апатиту і носить спрямований характер з вираженим водневим зв'язком (рис. 5 *б*).

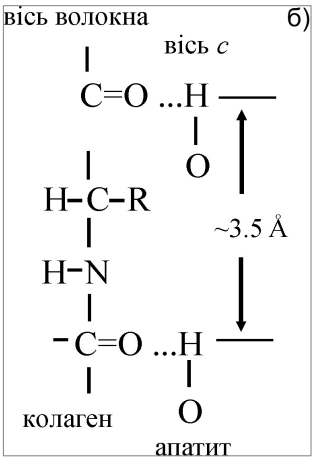


Рис. 5. Препарати на основі гіроксоапатиту кальцію (*а*) та схема взаємодії апатит-колаген (*б*)

Наноматеріали як функціональні суперадсорбенти потенційно значимі для високочутливих методів контролю та очищення навколишнього середовища. Їх аномальна реакційна здатність обумовлена великою кількістю обірваних хімічних зв’язків і високою питомою поверхнею. Враховуючи широкий діапазон нестехіометрії складу апатиту та високу стійкість гратки до радіаційного опромінення та кількості дефектів, запропоновано використання нанодисперсного гідроксоапатиту кальцію матрицю для довгострокового захоронення токсичних та радіоактивних відходів [45]. Встановлено високу сорбційну здатність до H_2O та ^{90}Sr нанорозмірних

кристалів апатиту. Сорбція ^{90}Sr на нанодисперсному апатиті з наступним переведенням його в кристалічний стан при 650 ^{o}C призводить до 30-ти кратного зниження показника десорбції ізотопу із структури апатиту. Для надійного видалення радіонукліда ^{90}Sr з водного розчину і довгострокового утримання його в структурі апатиту, адсорбцію необхідно проводити на нанодисперсному гідроксоапатиті кальцію з подальшим переведенням його в кристалічний стан.

Висновки

Розглянуто питання просторової локалізації електронних станів, електронно-енергетичної будови валентних смуг, взаємозв'язку атомної та електронної будови, а також функціональних властивостей синтетичних і природних апатитів і апатитоподібних сполук, а також питання практичного застосування апатитних матеріалів.

Розроблено та вдосконалено ряд методів синтезу нанодисперсних зразків апатитів та отримано нанопорошки з питомою площею поверхні ~ 500 $м^2/г$ - близькою до мінералу кістки. Розглянуто кореляції між характеристиками електронної будови, структурою та властивостями нанодисперсного апатиту кальцію. Досліджено сорбційні властивості нанодисперсного апатиту та окреслено можливі сфери застосування матриць для захоронення радіоактивних та токсичних відходів. Запропоновано нові методи отримання наноматеріалів на основі апатиту кальцію для потреб медицини.

[1] В.Л. Карбовский, А. П. Шпак. Апатиты и апатитоподобные соединения. Электронная структура и свойства, К.: Наукова думка, 2010, 382.
[2] S.V. Dorozhkin, Angew. Chem., **114,** 3277 (2002).
[3] S.V.Dorozhkin, Materials, **4**, 2045 (2009).
[4] S.V.Dorozhkin, Acta Biomaterialia, **3,** 749 (2010).
[5] M. Sadat-Shojai, M. Atai, Dent Mater., **26**, 482 (2010).
[6] M. Vallet-Regi, J. M. Gonzalez-Calbet, Prog. Solid State Chem, **32**, 31 (2004).
[7] J. Peng, Y. Song, P. Yuan et al., J. of Hazardous Materials, **161**, 640 (2009).
[8] V. R. Vermeul, J. E. Szecsody, B.G. Fritz et al., J. Groundwater Monitoring & Remediation, **34**, 41 (2014).
[9] E. A. Krylova, A.A. Ivanov, S. E. Krylov et al., Minerva Biotecnologica, **18,** 22 (2006).
[10] I. Ono, T.Yamashita, H.-Y. Jin, Biomaterials, **25**, 4718 (2004).
[11] Y.R. Duan., Z.R. Zhang, Y. Huang, Key Engineering Materials, **254-256,** 890 (2004).
[12] B. Sutter, T. Wasowicz, T. Howard, J. Soil Sci. Soc. Am., **66**, 1366 (2002).

[13] Ю. А. Загородний, В. Л. Карбовский, А.П. Шпак, Доповіді НАН України, **1**, 85 (2009).
[14] В. Л. Карбовский, А. П. Сорока, А. П. Шпак. Доповіді НАН України, **7**, 86 (2010).
[15] V. L. Karbivskyy, S.S. Smolyak, A.P. Shpak. J. Functional Materials, **17**, 157 (2010).
[16] В. Л. Карбовский, Ю. А. Загородний, С.С. Смоляк, В. Х. Касияненко, Металлофизика и новейшие технологии, **31**, 1737 (2010).
[17] В. Л. Карбовский, С. С. Смоляк, Ю.А Загородний., А. П. Шпак. Доповіді НАН України, **4**, 81 (2010).
[18] A. P. Shpak, V.L.Karbovskii, N.A.Kurgan. J. Elec. Spec. and Related Phenomena, **156-158,** 462 (2007).
[19] A.P.Soroka, V.L. Karbovskiy, V.H. Kasiyanenko. J. Functional Materials, **17**, 354 (2010).
[20] В.Л. Карбовский, А.П. Сорока, В.Х. Касияненко, А.П. Шпак. Доповіді НАН України. **4**, 88 (2011).
[21] В.Л. Карбовский, А.П.Сорока, В.Х. Касияненко, А.П. Шпак. Доповіді НАН України, №5, 99-107 (2011).
[22] В.Л. Карбівський, В. Х. Касіяненко, А.П. Сорока. Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології, **9**, 418 (2011).
[23] В.Л. Карбівський, В. Х. Касіяненко, А.П. Сорока. Металлофизика и новейшие технологии. **33**, 958 (2011).
[24] В.Л. Карбівський, В. Х. Касіяненко, А.П. Сорока. Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології, **9**, 533 (2011).
[25] В.Л. Карбівський, В. Х. Касіяненко, А.П. Сорока. Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии, **11**, 56 (2013).
[26] В. Л. Карбовский, А. П. Сорока. Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии, **12**, 103 (2014).
[27] А. П. Сорока, В.Х. Касияненко, В.Л. Карбовский. Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии, **13**, 146 (2015).
[28] A. P. Soroka, V.L. Karbivskyy, V. Kh. Kasyanenko. Functional materials, **22**, 92 (2015).
[29] В. Х. Касьяненко, В. Л. Карбовский, Н. А. Курган. Металлофизика и новейшие технологии. **37**, 1087 (2015).
[30] F. Z. Boujrhal, E. K. Hlil, R. Cherkaoui. Radiation Physics and Chemistry, **69,** 6 (2004).
[31] C.C. Fuller, J.R. Bargar, J.A. Davis, M.J. Piana. Environ Sci. Technol., **36**, 165 (2002).
[32] В. Л. Карбовский, А. Г. Вахней, Р. В. Диденко. Металлофизика и новейшие технологии. - **25**, 1437 (2003).
[33] K.Popa . Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, **298**, 1532 (2013).

[34] V. L. Karbivskyy, A.P. Shpak, N.A. Kurgan. J. Functional Materials, **18**, 199 (2011).
[35] В. Л Карбовский., Ю.А. Загородний, В.Х. Касияненко. Наносистемы наноматериалы, нанотехнологии, **7**, 1010 (2009).
[36] M. Sadat-Shojai, M. Khorasani, E. Dinpanah-Khoshdargi. Acta Biomaterialia, **9**, 7621 (2013).
[37] S. Sánchez-Salcedo, A. Nieto, M. Vallet-Regí. Chemical engineering journal, **137**, 71 (2008).
[38] J.A. Puértolas, J.L. Vadillo, S. Sánchez-Salcedo. Acta biomaterialia, **7**, 847 (2011).
[39] S. Mobini, M. Solati-Hashjin, H. Peirovi, N. Osman. J. Med. Biol. Eng., **33**, 214 (2013).
[40] Н.А. Курган. Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии, **12**, 112 (2014).
[41] N.A. Kurgan, V.L. Karbivskyy, V.Kh. Kasyanenko. Nanoscale Research Letters, **10**, No 41 (2015) doi:10.1186/s11671-015-0770-1.
[42] V.L. Karbivskyy, N.A. Kurgan, V.A. Dubok. Functional Materials, **19**, 303 (2012).
[43] В.Л. Карбовский, А.П. Шпак, Н.А.Курган. Получение функциональных бионаноматериа- лов на основе апатита кальция с использованием биогенного источника кальция. “Наноразмерные системы и наноматериалы: исследования в Украине”. Редкол. А.Г. Наумовец; НАН Украины. – К.: Академпериодика, 2014, 768, 605-609.
[44] В.Л. Карбовский, Э.М. Шпилевский, Э.М.Курган. Сборник научных статей. М.: Минск, Издательский центр ИТМО НАН Беларуси, 2013,177-182.
[45] V.L. Karbivskyy, N.A. Kurgan, A.S. Litovchenko. J. Materials Science and Engineering, **3**, 56 (2009).

Основні результати

Фазові переходи в околі критичної точки газ-рідина

І.Р.Юхновський
(Інститут фізики конденсованих систем НАН України)

Зроблено послідовний виклад теорії критичної точки рідина – газ [1,2]. Задається потенціал взаємодії $\Psi(r)$ між двома частинками, що знаходяться на відстані r між собою. Розрахунок великої статистичної суми ведеться в розширеному фазовому просторі, що складається із підпростору декартових координат частинок для опису ефектів, породжуваних потенціалом пружних кульок та з підпростору колективних змінних $\{\rho_k\}$, де кожна ρ_k є прототипом фур'є образу оператора густини $\hat{\rho}_k = \int \sum_{l=1}^{N} \delta(r - r_i) \ell^{-ikr} dr$.

Аналіз системи рівнянь Ейлера показує, що основна задача статистичної термодинаміки – розрахунок статистичної суми – розпадається на дві макроскопічні задачі: одна – інтегрування по всіх змінних ρ_k, що мають $k \neq 0$, та друга – інтегрування в однократному інтегралі за змінною ρ_0. У першій задачі одержано значення усіх термодинамічних величин і критичних індексів, що відповідають класу універсальності моделі Ізінга. Результати повністю корелюють із даними, одержаними іншими методами для окремих груп термодинамічних величин.

Стосовно другої задачі, інтегрування по макроскопічній змінній ρ_0. Інтеграл за змінною ρ_0 описує фазовий перехід першого роду, що виникає нижче T_c. Гамільтоніан цієї задачі за формою подібний до гамільтоніана Ландау, але одержується в результаті інтегрувань у першій, ізінговій, задачі, має явну неаналітичну залежність від температури. З'ясувалось, що є дві траєкторії для ізотерм, на яких підінтегральна функція має максимум. Одна – для газового стану, друга – для рідкого стану системи. При тому головному максимуму газової фази відповідає відносний максимум рідкої фази і, навпаки, головному максимуму рідкої фази відповідає відносний максимум газової. А розв'язок системи двох рівнянь для огинаючої $PV - \Theta \ln \Xi = 0$ та $\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \mu} - N = 0$, де хімічний потенціал μ виступає як параметр задачі, надає інформацію про ймовірність системі бути у газовому чи рідкому стані. У граничному термодинамічному переході ймовірності набувають форму функцій Хевісайда, що мають значення 1 для газової фази, 0 – для рідкої ($\pi/2 < \varphi \leq \pi$), та 0 для газової, 1 для рідкої ($0 < \varphi < \pi/2$) та ½ для обох ($\varphi = \pi/2$). Саме точка $w_g = w_l = ½$ дає на кривій ізотерм як функцій густин величину області скачка густини. Графік ізотерм має горизонтальну частину при переході з газового стану у рідкий і навпаки. В граничному термодинамічному переході вона простягається подібно як у ван-дер-Ваальса від кінця головного максимуму газової фази – точки $-d$ до початку головного

максимуму рідкої фази – точки *d*. Назвемо точки *-d, d* точками ван-дер-Ваальса, а горизонтальну ділянку на ізотермі фазового переходу між точками *-d, d* – ділянкою ван-дер-Ваальса. Вона складається з трьох частин: двох зовнішніх і однієї внутрішньої (як у процесі ізотермічного стиснення газу, так і у процесі ізотермічного розтягу рідини). Внутрішня частина має координати *–d/2, d/2* (що відповідають ймовірності ½ на кривих Хевісайда). Зовнішні частини, одна від точки *-d* до точки *–d/2*, друга від точки *d* до точки *d/2*, визначають роботу нуклеації – створення у вихідній фазі зародка нової фази: краплі рідини у газовій фазі чи бульбашки газу у рідкій фазі.

Картина ізотермічного стиснення газу порівнюється зі зворотним процесом ізотермічного розтягу рідини. Знайдено відношення радіусів первинної краплі рідини у газовій фазі і первинної бульбашки газу в рідкій. Запропоновано вирази для коефіцієнта поверхневого натягу і радіусів первинних зародків нової фази. Побудовано криві для бінодалі і спінодалі.

[1] I.R.Yukhnovskii. Condens. Matter Phys., **17**, No 4, 43001 (2014).
[2] І.Р.Юхновський. Укр. фіз. журн. Огляди, **10**, №1, 97 (2015).

Щодо асиметрії критичної поведінки плину

О.С. Бакай
(ННЦ “Харківський фізико-технічний інститут” НАН України)

Як відомо, на площині густина-температура гілки кривої співіснування газу і рідини не є симетричними, а діаметр є не лише нелінійним, але і втрачає аналітичність у критичній точці. Нецілі критичні показники діаметру і амплітуди визначаються критичними показниками теплоємності і густини. Що ж до амплітуд сингулярних членів діаметру, то ні їхні величини, ні знаки не є універсальними. Проблема асиметрії критичної поведінки діаметру складає предмет виконаних мною досліджень.

Розгляд проблеми асиметрії критичної поведінки плину проведено в рамках мезоскопічної моделі критичної точки газ-рідина. Рівняння феноменологічної теорії критичної точки сформульовано в термінах мезоскопічних гетерофазних флуктуацій системи газ-рідина. Параметром порядку в цих рівняннях є доля речовини, що належить до рідино-подібних і газо-подібних флуктуацій, елементарними складовими котрих є мезоскопічні утворення - рідино-подібні і газо-подібні флуктуони. Одержано рівняння, яке пов'язує цей параметр порядку з густиною плину, тобто з параметром порядку в рівнянні Ван дер Ваальса і інших класичних феноменологічних моделях критичної точки. Це дозволяє одержати класичне рівняння стану в термінах густини і виразити амплітуди сингулярних критичних складових діаметру,

користуючись підходами “повного скейлінгу”, що застосовується до класичних ефективних гамільтоніанів.

Показано, що критична поведінка діаметру кривої співіснування фаз визначається параметрами асиметрії властивостей рідино-подібних і газо-подібних флуктуонів - різницею числа молекул та різницею питомих об’ємів у флуктуонах. Встановлено залежність амплітуд сингулярних членів від коефіцієнтів мезоскопічного ефективного гамільтоніану. Оскільки ці коефіцієнти не є універсальними величинми, то і критична поведінка асиметрії діаметру не є універсальною.

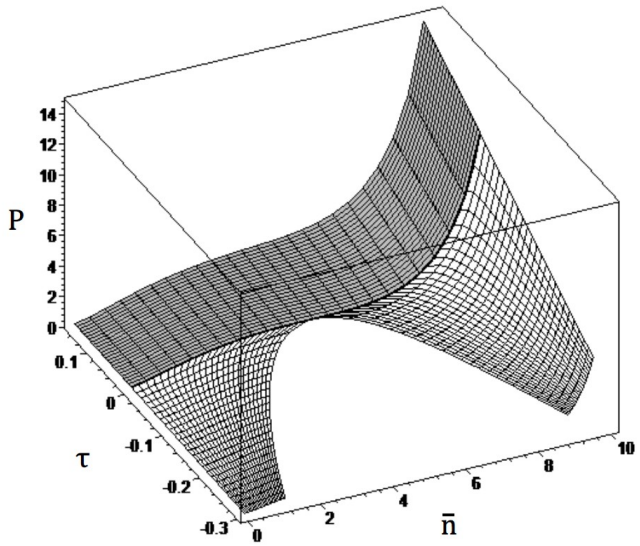
Розрахунок рівняння стану коміркової моделі плину Морзе

М.П. Козловський, О.А. Добуш
(Інститут фізики конденсованих систем НАН України)

Для опису поведінки простого плину запропоновано метод розрахунку великої статистичної суми багаточастинкової системи в рамках великого канонічного ансамблю, застосовуючи метод колективних змінних [1]. Розрахунки здійснювалися з використанням коміркової моделі, що була введена [2] для опису критичних явищ. Взаємодія описується потенціалом Морзе [3], який містить відштовхувальну та притягальну компоненти

У ході розрахунку великої статистичної суми було сформовано потенціал системи відліку з деякої частини відштовхувальної компоненти взаємодії. Використано процедуру точного інтегрування за координатами частинок, що дало змогу отримати явний вираз для якобіану переходу коміркової моделі плину у вигляді багатократного інтегралу за колективними змінними. Із його структури випливає [4], що досліджувана багаточастинкова модель суттєво відрізняється від моделі Ізінга, що часто використовується для опису флюїдних систем.

У наближенні нульової моди отримано рівняння стану для широкого діапазону температур вище і нижче критичної. Тиск, розрахований для коміркової моделі за температур вищих, ніж критична, поводиться, як неперервно зростаюча функція температури і густини. За температур нижчих, ніж критична, ізотерми тиску як функції густини містять горизонтальні ділянки. Це свідчить про наявність фазового переходу першого роду в досліджуваній моделі. Крива, що огинає ці прямолінійні ділянки описує бінодаль системи.



На рисунку зображено отриману поверхню тиску як функції температури і відносної густини. Темна полоса, що відділяє монотонну і немонотонну залежність тиску (сірий колір – температури, вищі від критичної T_c , світлий колір – нижчі від T_c), відповідає області температур, близьких до критичної T_c.

[1] I.R. Yukhnovskii, Cond. Mat. Phys, **17**, No 4, 43001 (2014).
[2] Apfelbaum E. M., J. Chem. Phys., **134**, No. 19, 194506 (2011).
[3] Rebenko A.L., Rev. of Math. Phys, **25**, No. 4, 133006 (2013).
[4] M. Kozlovskii, O. Dobush, J. Mol. Liq. 215, 68 (2016).

Ефективна маса атома ^{4}He в надплинній і нормальній фазах

І.О. Вакарчук

(Кафедра теоретичної фізики Львівського національного університету імені Івана Франка)

Показано, що для кращого кількісного узгодження розрахованої кривої теплоємності рідкого ^{4}He з експериментальними даними в нормальній фазі потрібно враховувати, поряд з колективними ефектами, деформацію одночастинкових збуджень взаємодіючої системи, зокрема, через температурну залежність ефективної маси частинок .

Виходячи з умов, необхідних для усунення інфрачервоних розбіжностей, з допомогою теорії збурень було знайдено коректний вираз для ефективної маси атома ^{4}He в широкій ділянці температур (за винятком вузької флуктуаційної області), завдяки якій вдалося змістити температуру бозе-

конденсації до $T_c = 2.18$ K, а також «поправити» хід кривої теплоємності, зокрема в околі λ-переходу.

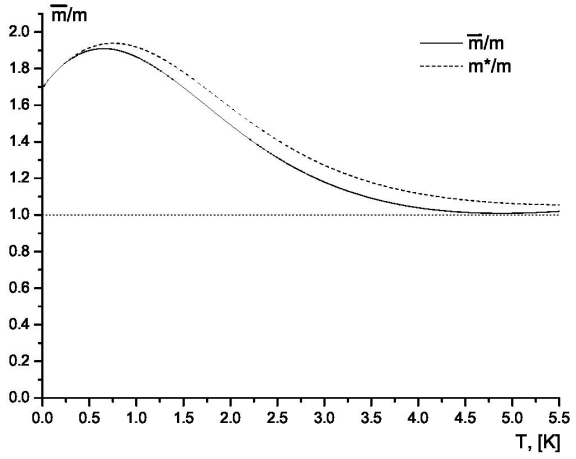


Рис. 1. Ефективна маса атома ^{4}He в нормальній і надплинній фазах. m^* – «затравочна» ефективна маса атома ^{4}He з роботи [1], $\overline{m}$ – ефективна маса атома гелію в рідині з роботи [2].

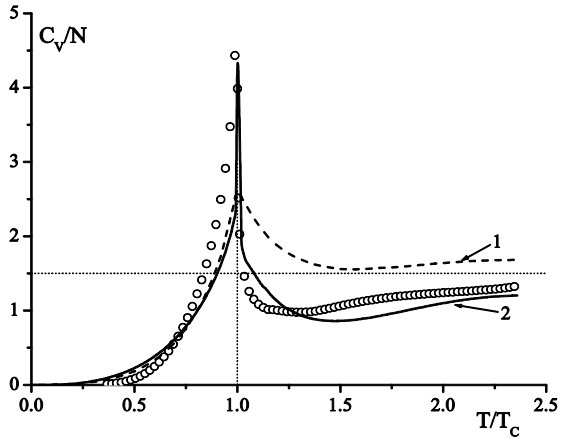


Рис. 2. Теплоємність рідкого ^{4}He; 1 – без врахування ефективної маси $\overline{m} = m$, 2 – з урахуванням температурної залежності ефективної маси, кружечками позначено експериментальні дані [D. M. Ceperley, Rev. Mod. Phys., 67, 279 (1995), V. D. Arp., Int. J. Thermophys, 26, 1477 (2005); V. D. Arp et al., Natl. Inst. Stand. Technol. Note, 1334 (1998)].

[1] I.O. Vakarchuk, V.S. Pastukhov, R.O. Prytula. Fiz. Nizk. Temp., **39**, No. 9. 969 (2013); Low Temp. Phys., **39**, No. 9, 751 (2013).

[2] І.О.Вакарчук, О.І. Григорчак, В.С. Пастухов, Р.О. Притула. Укр. фіз. журн., **61**, №139 (2016).

Кінетичні рівняння для багаточастинкових дисипативних систем у зовнішньому стохастичному полі

Ю.В. Слюсаренко, О.В. Чечкін, О.Ю. Слюсаренко
(Інститут теоретичної фізики ім. О.І. Ахієзера ННЦ ХФТІ)

Надане динамічне обґрунтування кінетичної теорії дисипативних систем тотожних частинок у зовнішньому стохастичному полі. Подібні системи можуть розглядатися як моделі так званих гранульованих газів або активних речовин із нелінійним тертям та пасивними флуктуаціями. Побудовано процедуру виведення із перших принципів нескінченного ланцюжка ББГКІ для багаточастинкових функцій розподілу, суттєво використовуючи узагальнення теореми Фуруцу-Новікова на випадок довільних розподілів зовнішнього випадкового поля. Теорія припускає, що розподіли зовнішніх стохастичних полів мають моменти будь-якого порядку. Запропоновано узагальнення методу скороченого опису на випадок дисипативних систем багатьох частинок під впливом зовнішньої випадкової сили. Розвинуто методику виведення кінетичного рівняння для таких систем у випадку слабкої взаємодії між частинками та малої інтенсивності зовнішнього стохастичного поля. Показано, що таке кінетичне рівняння можна трактувати як рівняння Фоккера-Планка для броунівських частинок, яке враховує слабку взаємодію між цими частинками та є узагальненим на випадок негаусового характеру стохастичних полів, що впливають на систему. У випадку ж гаусового зовнішнього шуму здобуте кінетичне рівняння переходить у добре відоме рівняння Фоккера-Планка у тому вигляді, в якому воно зазвичай виводиться із рівнянь Ланжевена. При цьому теорія дає мікроскопічне визначення коефіцієнту тертя (у тому числі нелінійно залежного від швидкості частинок), виражаючи цей коефіцієнт у термінах дисипативної функції та одночастинкової функції розподілу частинок. Проаналізовано деякі питання встановлення рівноважного стану системи, що досліджується, та можливості існування рівноважних станів, відмінних від максвелівських. Можливості запропонованої мікроскопічної теорії не обмежуються тільки випадком слабкої взаємодії між частинками. Кінетична теорія подібних систем може бути побудована й у випадку малої густини числа частинок та довільної взаємодії між ними (тільки б ця взаємодія не приводила до утворення зв’язаних станів частинок).

O.Yu. Sliusarenko, A.V. Chechkin, Yu.V. Slyusarenko. J. Math. Phys., **56**, 043302 (2015).

Бозе-ейнштейнівська конденсація фотонів в ідеальному атомарному газі. Співіснування атомарного та фотонного бозе-конденсатів у розріджених газах за наднизьких температур

Ю.В. Слюсаренко, Н.П. Бойченко
(Інститут теоретичної фізики ім. О.І. Ахієзера ННЦ ХФТІ)
О.Ю. Крючков
(École Polytechnique Fédérale de Lausanne, Lausanne, Switzerland)

Розглянуто особливості бозе-конденсації фотонів, що знаходяться у термодинамічній рівновазі з атомами розріджених газів. Здобуто загальні рівняння термодинамічного балансу системи. Вивчено розв'язки цих рівнянь у випадку високих температур, коли атомарні компоненти системи можуть розглядатися як невироджені ідеальні гази, тоді як фотонна компонента може формувати стан із бозе-ейнштейнівським конденсатом. Знайдено складне трансцендентне рівняння для температури переходу до такого стану системи й вираз для густини конденсату вільних фотонів у ній. Розглянуто аналітичні розв'язки рівняння для критичної температури у низці окремих випадків. Виявлено існування двох режимів бозе-конденсації фотонів, що відрізняються суттєво різним характером залежності температури переходу від сумарної густини фотонів, закачаних до системи. В одному випадку ця залежність є традиційною дробово-степеневою, в іншому – логарифмічною. Із застосуванням числових методів визначено межі існування й умови реалізації обох режимів у залежності від фізичних параметрів досліджуваної системи. Показано, що для широкого класу фізичних систем, які перебувають у рівновазі з фотонами – від надхолодних газів лужних металів до деяких видів плазми, конденсація фотонів має відбуватися у відповідності з логарифмічним режимом. Досліджено умови формування бозе-конденсату фотонів, які знаходяться у термодинамічній рівновазі з ідеальним газом дворівневих бозе-атомів нижче температури виродження. Здобуто рівняння термодинамічної рівноваги в такій системі. Для різних випадків знайдено вирази для критичних температур і густин бозе-конденсатів у фотонній та атомарних компонентах системи. Визначено умови співіснування бозе-конденсатів в атомарних і фотонних підсистемах. Передбачено можливість «лавинної» конденсації фотонів, які знаходяться в рівновазі з атомарною підсистемою, при наявності бозе - конденсату в компоненті атомів в основному стані. Даний випадок трактується як відомий ефект зупинки світла в бозе-ейнштейнівському конденсаті надхолодних атомів. Показано також можливість «накачки» інверсної заселеності атомарних рівнів шляхом зниження температури системи. Така ситуація може розглядатися як перспективна з точки зору зберігання (або накопичення) світла в атомних парах при наднизьких температурах.

A. Kruchkov, Yu. Slyusarenko, Phys. Rev. A, **88**, No.5, 013615 (2013).
N. Boychenko, Yu. Slyusarenko, Condensed Matter Physics, **18**, No 4, 43002 (2015).

Критична поведінка іонних плинів

О.В. Пацаган, І.М. Мриглод
(Інститут фізики конденсованих систем НАН України)

Попри те, що проблема критичності в іонних плинах, у яких електростатичні взаємодії відіграють вирішальну роль, почала активно досліджуватися ще в 90-х роках минулого століття, жодній теорії впродовж десятиліть не вдавалося дати однозначну відповідь на питання про клас універсальності таких систем і отримати самоузгоджені оцінки для області, в якій відбувається кросовер від середньо-польової до асимптотичної поведінки [1]. Добре апробовані на той час підходи, що базувалися на функціональних методах опису критичних явищ, давали збій на рівні найпростішої моделі іонного плину – так званої обмеженої примітивної моделі (RPM) – через відсутність прямої взаємодії між густинними флуктуаціями, що відповідають за перехід «газ-рідина». Якісно не покращували тут ситуацію і численні експерименти та результати комп'ютерного моделювання, з яких слідувало досить широке різноманіття, що дозволяло робити цілком протилежні висновки про критичну поведінку іонних плинів – від середньо-польової і до ізингівського типу.

Використовуючи ідеї методу колективних змінних, що був сформульований І.Р.Юновським ще наприкінці 50-х років, для моделі RPM в околі критичної точки «газ-рідина» вдалося строго вивести ефективний гамільтоніан Гінзбурга-Ландау [1]:

$$H^{eff} = a_1\rho_{0,N} + \frac{1}{2!}\sum_{\mathbb{k}} a_2(k)\rho_{\mathbb{k},N}\rho_{-k,N} + \sum_{n\geq 3}\frac{1}{n!}\sum_{\mathbb{k}_1,\ldots,\mathbb{k}_n} a_n\rho_{\mathbb{k}_1,N}\rho_{\mathbb{k}_2,N}\cdots\rho_{\mathbb{k}_n,N}\delta_{\mathbb{k}_1+\ldots+\mathbb{k}_n} \qquad (1)$$

який описує флуктуації загальної густини системи або ж параметра порядку. Показано, що коефіцієнти a_n мають два вклади: залежний виключно від характеристик системи відліку через n-частинкові прямі кореляційні функції твердих сфер і змішаного типу, що виникає від інтегрування за зарядовою підсистемою і записується у вигляді ряду за степенями кореляційних функцій «заряд-заряд». Важливо те, що для коефіцієнта a_2 *(к)*, який описує гаусові флуктуації отримано вираз [1]: $a_2 = a_{2,0} + k^2 a_{2,2} + \ldots$, який є типовим для систем із короткосяжними взаємодіями. Таким чином, доведено, що незважаючи на домінування далекосяжних взаємодій і відсутність прямого притягання у моделі RPM, врахування зарядових кореляцій призводить до появи вкладу у коефіцієнт $a_2(k)$, який описує ефективне притягання короткосяжного характеру. Як наслідок, ефективний гамільтоніан (1) набирає вигляду, що є типовим для моделей, які належать до класу універсальності моделі Ізинга.

На прикладі досліджень моделей іонних плинів було наглядно продемонстровано переваги методу колективних змінних і встановлено взаємозв'язки з іншими функціональними підходами, зокрема з теорією функціоналу густини [2].

Запропонований підхід дозволив отримати також самоузгоджені оцінки для всіх коефіцієнтів гамільтоніану (1) у випадку більш загальних моделей і дослідити на цій основі явище кросоверу. Так вперше строго показано, що редукована температура Гінзбурга для моделі RPM майже в 20 разів менша, ніж у звичайних плинах [3]. Для моделі, що враховує також і короткосяжне притягання, показано, що температура Гінзбурга залежить від відношення інтенсивностей взаємодій і значення, типові для моделі RPM, досягаються лише в границі домінуючих кулонівських взаємодій. Цей результат пояснює експериментальні дані, що стосуються різноманітних систем, у яких через зміну діелектричної постійної розчинника модифікується інтенсивність кулонівських взаємодій

[1] O. Patsahan, I. Mryglod. Phase behaviour and criticality in primitive models of ionic fluids. In: Order, disorder and criticality. Advanced problems of phase transition theory (Ed. Yu. Holovatch). Singapore, World Scientific, **3**, 92 (2013).

[2] O. Patsahan, I. Mryglod. Condens. Matter Phys., **13,** 24001 (2012).

[3] O. Patsahan, Phys. Rev. E **88,** 022102 (2013).

Особливості фазового переходу замерзання у двовимірній системі еластичних частинок

А. Трохимчук

(Інститут фізики конденсованих систем НАН України, Львів)

Добре відомо [1], що у двомірному ізотропному плині ідентичних еластичних дисків діаметром σ при збільшенні густини, яка характеризується параметром пакування $\eta = \pi N \sigma^2 / 4A$, має місце фазовий перехід замерзання. Недавно [2], нами було запропоновано механізм цього явища. Суть механізму полягає в тому, що зі збільшенням густини середня відстань між частинками зменшується і під впливом ентропійних чинників у системі проявляється тенденція до гексагонального (кристалічного) впорядкування частинок.

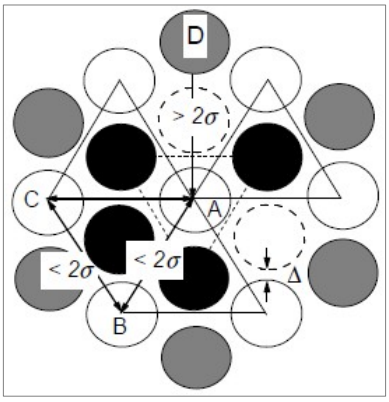


Рис. 1. Гексагональне впорядкування сферичних части-нок у двовимірній системі.

Це зокрема слідує з поведінки параметра глобального орієнтаційного впорядкування $\Psi_6 = \frac{1}{N_{nn}} \sum_{j=1}^{N} \sum_{k=1}^{N_{nn}} e^{i6\Theta_{jk}}$, який є кількісною характеристикою рівня кристалічного впорядкування, і як функція густини демонструє стрибкоподібну поведінку. Було показано, що коли параметр пакування дисків досягає значення $\eta = \pi\sqrt{3}/8 \approx 0.68$, то середнє значення щілини між сусідніми дисками є $\Delta / \sigma = 2/\sqrt{3} - 1 \approx 0.155$, і тоді три сусідні диски утворюють клітку для центрального диску.

Чи можна уник- нути фазового перетворення замер- зання у моношарах, утворених еластичними частинками? Аби відповісти на це запитання нами були проведені комп'ютерні моделювання методом Монте Карло та молекулярної динаміки двомірної еквімолярної бінарної суміші еластичних дисків різних діаметрів [3], а також системи гантелеподібних еластичних частинок [4], які отримуються з двох взаємопроникних дисків (Рис. 2), фіксуючи різну відстань d між центрами дисків. Ми показали, що коли гантелеподібні частинки мають видовження $d = 0.15\sigma$, то ситема замерзає подібно до випадку дисків, $d = 0$. Коли ж видовження частинок сягає, то фазовий перехід замерзання зникає, і ізотропний плин плавно переходить у впорядковану тверду фазу.

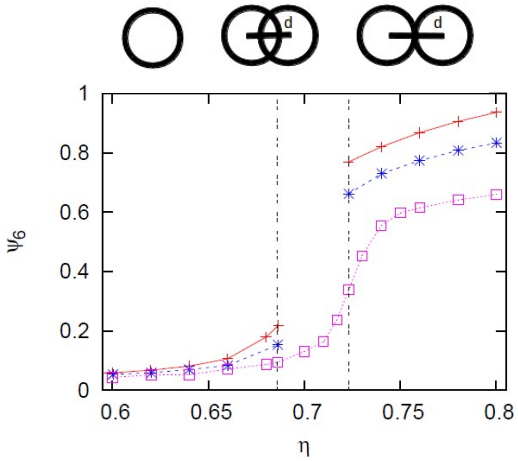


Рис. 2. Параметр глобального орієнтаційного впорядкування у системі еластичних дисків та гантелеподібних частинок різної довжини d=0; 0.15 та 0.27 (зверху до низу).

[1] B.J. Alder, T.E. Wainright, Phys. Rev., 127, 359 (1962).
[2] A. Huerta, D. Henderson, A. Trokhymchuk, Phys. Rev. E, 74, 061106 (2006).
[3] A. Huerta, V. Carrasco-Fadanelli, A. Trokhymchuk, Cond. Matter Phys., 15, 43604 (2012).
[4] A.Huerta, D. Tejedo, D. Henderson, A. Trokhymchuk, Cond. Matter Phys., 19, 23605 (2016).

Метод нерівноважного статистичного оператора у статистичній механіці Рені

М.В. Токарчук, Б.Б. Марків

(Інститут фізики конденсованих систем НАН України)

Метод нерівноважного статистичного оператора Зубарєва поширено на випадок статистичної механіки нерівноважних процесів, побудованої на основі принципу максимуму ентропії Рені [A.Renyi, Probability Theory, North-Holland, Amsterdam, 1970] $S^R(\rho) = \frac{1}{1-q}\ln\int \rho^q(t)d\Gamma_N$, яка залежить від параметра q і при $q = 1$ співпадає з ентропією Гіббса-Шеннона. Виходячи з принципу

максимуму ентропії Рені при фіксованих параметрах скороченого опису $\int P_n \rho(x^N;t) d\Gamma_N =< P_n >^t$ та збереженні умови нормування $\int \rho(x^N;t) d\Gamma_N = 1$, отримано релевантний статистичний оператор, який має наступний вигляд [1]: $\rho_{rel} = \frac{1}{Z_R}\left(1 - \frac{q-1}{q}\sum_n F_n(t)\delta P_n\right)^{\frac{1}{q-1}}$, де $Z_R = \int d\Gamma_N \left(1 - \frac{q-1}{q}\sum_n F_n(t)\delta P_n\right)^{\frac{1}{q-1}}$ − статистична сума релевантного статистичного оператора, а $\delta P_n = P_n - < P_n >^t$ − флуктуації динамічних змінних. Множники Лагранжа F_n визначаються з умов самоузгодження $< P_n >^t =< P_n >^t_{rel}$ з лінійним усередненням. Розв'язуючи рівняння Ліувілля з нескінченно малим джерелом, отримано нерівноважний статистичний оператор системи [1]: $\rho(x^N;t) = \rho_{rel}(x^N;t) - \sum_n \int_{-\infty}^{t} e^{-\varepsilon(t-t')} T(t,t') I_n(t') F_n(t') \rho_{rel}(x^N;t') dt'$, де $T(t,t')$ − оператор еволюції, $I_n(t) = (1 - P(t))(q\psi)^{-1} iL_N P_n$ − узагальнені потоки. Оператор $P(t)$ має структуру проекційного оператора Морі і проектує на динамічні змінні з ваговою функцією ψ^{-1}, яка залежить від динамічних змінних і при $q \to 1$ прямує до одиниці. За допомогою НСО отримано узагальнені рівняння переносу в загальному вигляді $\frac{\partial}{\partial t} < P_m >^t =< \dot{P}_m >^t_{rel} - \sum_n \int_{-\infty}^{t} e^{-\varepsilon(t-t')} \varphi_{mn}(t,t') F_n(t') dt'$. Рівняння переносу формально мають структуру як і у стандартній схемі методу НСО, але ядра переносу $\varphi_{mn}(t,t')$ визначаються наступним чином [1] $\varphi_{mn}(t,t') = \int \left\{ \dot{P}_m T(t,t') I_n(t') \rho_{rel}(x^N;t') \right\} d\Gamma_N$. При цьому, в границі $q \to 1$ повністю відтворюються усі відомі вирази стандартної схеми методу НСО Зубарєва у статистиці Гіббса. Запропонований метод нерівноважного статистичного оператора у статистичній механіці Рені може бути застосований для опису процесів у густих газах та рідинах, далеких від рівноваги, хімічних реакцій та ін. Як приклад, отримано [2] нерівноважний статистичний оператор для узгодженого опису кінетичних та гідродинамічних процесів у системі класичних частинок в рамках статистичної механіки Рені.

[1] B. Markiv, R. Tokarchuk, P. Kostrobij, M. Tokarchuk. Physica A, **390**, 791 (2011).

[2] P. Kostrobij, O. Viznovych, B. Markiv, M. Tokarchuk. Theoret. Math. Phys., **184**, 1032 (2015).

Аналіз характеристик форми полімерних макромолекул

Ю.В. Головач
(Інститут фізики конденсованих систем НАН України)

Застосування ідей скейлінгу у теорії полімерів привело не лише детального кількісного опису конформаційних властивостей довгих гнучких макромолекул, але і глибокого розуміння аналогій між властивостями речовини поблизу точки фазового переходу і властивостями полімерного клубка в доброму розчиннику [1]. Часом універсальність і скейлінг вживаються як тотожні поняття. Однак, це зовсім не так: зокрема, у фізиці полімерів є характеристики, які не описуються законами скейлінгу але є, тим не менше, універсальними. Це характеристики форми полімерних ланцюгів. Вони є цікавими з різних причин: так, форма протеїнів впливає на динаміку їх згортання та рух у клітині а гідродинаміка полімерних плинів суттєво залежить від розміру та форми індивідуальних макромолекул.

В наших роботах ми застосували аналітичний та чисельний підходи для аналізу характеристик форми полімерних макромолекул [2,3]. Зокрема, показано, яким чином можна застосувати метод теоретико-польової ренормалізаційної групи для аналізу універсальних властивостей форм довгих гнучких полімерних ланцюг і в у пористому середовищі. Це питання є суттєвим для розуміння поведінки макромолекул у колоїдних розчинах, поблизу мікропористих мембран, а також у клітинному середовищі. Ми розглянули запропоновану раніше модель полімера у d-вимірному просторі [4] у середовищ і із структурними неоднорідностями, що характеризуються парною кореляційною функцією $h(r)$, яка спадає і з відстанню r згідно степеневого закону: $h(r)\sim r^{-a}$. Застосовуючи підхід теоретико-польової ренормалізаційної групи ми оцінили такі характеристики форми як відношення розмірів (size ratio) $< R_c^2 >/< R_g^2>$ та асферичність A_d до першого порядку $\varepsilon = 4- d$, $\delta = 4- a$ – розкладу. Зокрема результат для асферичності є таким:

$$A_d =1/2 + \varepsilon/48 + 13\delta/768.$$

Таким чином, передбачено, що зростання кореляцій безладу (зростання δ) приведе до зростання асферичності: протяжні домішки перешкоджають повернення траєкторій випадкового блукання і, як результат, полімер стає видовженішим.

Чисельне моделювання було здійснене методом дисипативної динаміки, що використовує реалістичні потенціали міжмолекулярної взаємодії. Отримані нами значення середньої асферичності, видовженості та співвідношення розмірів полімерного ланцюга при $d=3$ $A_3 =0.42$, $S_3 =0.52$ та $g_3 =6.21$ добре узгоджуються із аналітичними передбаченнями та результатами моделювання

Монте Карло і свідчать на користь того, що і за реалістичних умов форма полімерного клубка у доброму розчиннику є універсальною.

[1] P.-G. de Gennes. Scaling Concepts in Polymer Physics (Cornell University Press, Ithaca, NY, 1979).
[2] O. Kalyuzhnyi, Ja. Ilnytskyi, Yu. Holovatch. J. Phys. Stud. **18,** 4602 (2014).
[3] V. Blavatska, C. von Ferber, Yu. Holovatch. Condens. Matter Phys. **14,** 33701 (2011).
[4] V. Blavats'ka, C. von Ferber, Yu. Holovatch. Phys. Rev. E **64,** 041102 (2001).

Агрегація білків у водно-сольових розчинах

Ю.В. Калюжний
(*Інститут фізики конденсованих систем НАН України)*

Суттєвою особливістю білків, розчинених у водно-електролітичному середовищі, є їх здатність до агрегації, яка є важливою у багатьох застосуваннях. Зокрема, це є суттєво з точки зору виробництва та зберігання біотехнологічних лікарських препаратів. При формуляції таких ліків необхідно уникати процесів агрегації, оскільки це порушує їх стабільність і збільшує в'язкість, що суттєво знижує їх ефективність. Важливість таких формуляцій білків можна оцінити по тому, що на даний час розмір їх ринку є порівнюваний з розміром ринку смартфонів. Агрегація протеїнів відіграє ключову роль у процесах протеостазису та протіканні нейродегенеративних хворіб.

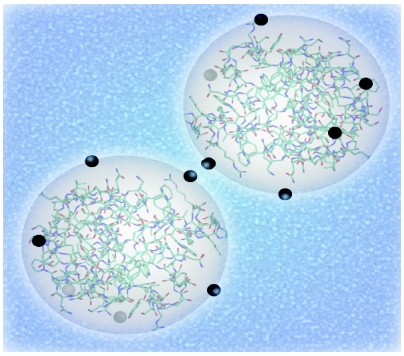


Рис. 1. Твердосферна модель білків з додатковою взаємодією між парами зв'язуючих силових центрів, розміщених на поверхні.

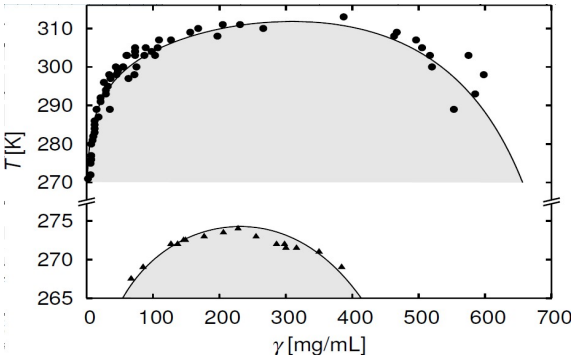


Рис. 2. Фазове розшарування рідина-рідина у фосфатному буферному розчині лізозиму з pH 6.0 (трикутники) та γ-IIIa кристаліну з pH 7.1 (кола).

Тим не менше механізми процесів агрегації білків до тепер є погано вивчені і не достатньо добре зрозумілі. Зокрема, не достатньо добре зрозумілими є вплив природи та особливості солей, присутніх у розчині. З метою теоретичного дослідження механізмів цих процесів запропоновано модель агрегації білків у водному розчині солі. В рамках цієї моделі молекули білків представлені твердими сферами з певною кількістю силових центрів, розміщених на поверхні кожної сфери (рис.1). Силові центри, які належать різним частинкам, взаємодіють між собою потенціалом взаємодії типу квадратної ями. Інтенсивність цієї взаємодії залежить від природи сольового розчину. Важливою особливістю моделі є те, що взаємодія, яка є відповідальною за утворення кластерів молекул (агрегацію), є сильнонапрямлена і короткодіюча, завдяки чому молекули білка утворюють просторову сітку зв'язків.

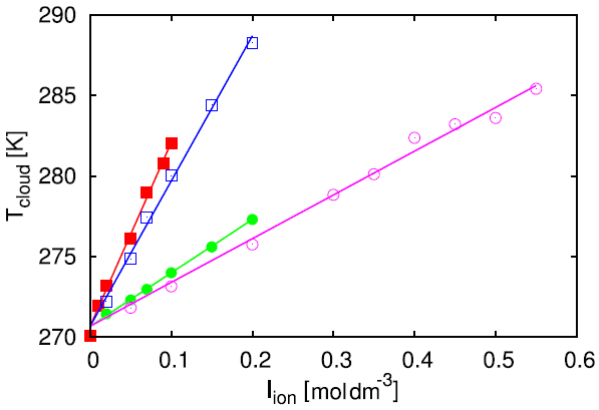


Рис. 3. Температура помутніння в залежності від іонної сили лужно-галоїдних солей. KBr (червоні квадрати), NaBr (голубі квадрати), KCl (зелені кола), NaCl (червоні кола). Експеримент представлений символами, а теорія — лініями.

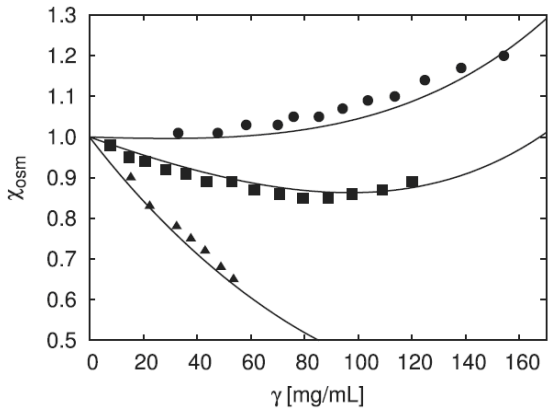


Рис.4. Осмотична стисливість для суміші лізозим-NaCl при pH 4.6 при різних значеннях концентрації солі.

Така особливість моделі дозволила нам вперше отримати кількісно задовільний теоретичний опис фазових діаграм рідина-рідина для водно-електролітичних розчинів лізозиму та гама-кристаліну (рис.2), використовуючи невеликий набір параметрів та інформацію про температуру точки помутніння (clout-point temperature) для буферного розчину відповідного білку при відсутності солі. При цьому нами запропонована схема врахування впливу природи солі та її концентрації на температуру точки помутніння (рис.3) та відповідну фазову діаграму, значення другого віріального коефіцієнта та осмотичної стисливості (рис.4) для водно-сольових розчинів білків.

M. Kastelic, Y. Kalyuzhnyi, B. Hribar-Lee, K.A. Dill, V. Vlachy., PNAS, **112,** 6766 (2015).

Інверсно функціоналізовані колоїди: структура та термодинаміка

Ю.В. Калюжний

(Інститут фізики конденсованих систем НАН України)

Нещодавно був запропонований новий клас моделей функціоналізованих колоїдів, які отримали назву інверсно функціоналізовані колоїди (ІФК) (inverse patchy colloids). Впровадження моделей такого типу було мотивовано тим, що недавно були синтезавані колоїдні системи з негативно зарядженими колоїдними частинками, на поверхню яких

адсорбуються позитивно заряджені зіркові поліелектроліти. Завдяки своєму заряду, зіркові поліелектроліти займають два протилежних полюса колоїдної частинки і області поверхні в районі екватора залишаються вільними. Утворений таким чином комплекс представлений неоднорідно зарядженою частинкою з позитивно зарядженими областями в ройоні двох полюсів та негативно зарядженою екваторіальною областю. Завдяки відштовхуваннню між одноіменно зарядженими частинами поверхні колоїдів ефективна взаємодія між двома ІФК може бути як відштовхувальна, так і притягальна, у відповідності з їх взаємною орієнтацією: полярні, а також екваторіальні області є взаємно відштовхувальні, а полярні області притягуються до екваторіальних (рис.1).

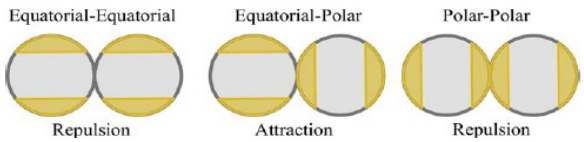


Рис. 1. Взаємодія між двома ІФК частинками в залежності від їх взаємної орієнтації.

Основною метою для введення цього класу функціоналізованих колоїдів була необхідність теоретичного опису та застосування методів комп'ютерного моделювання для дослідження властивостей колоїдних частинок з нерівномірно зарядженими поверхнями. Завдяки сильній

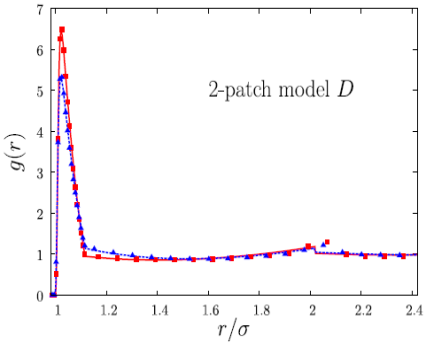


Рис. 2. Парна функція розподілу для ІФК з двома функціоналізованими областями при ρ*=0.6 та T*=0.32 (позначено червоним) і T*=0.23 (позначено голубим).

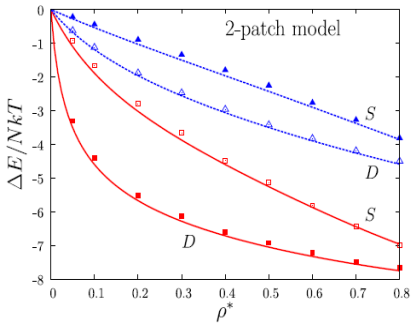


Рис. 3. Внутрішня енергія на одну частинку для ІФК з двома функціоналізованими областями. Позначення такі самі, як і на Рис. 1.

анізотропній взаємодії і ефектам самоорганізації ці системи володіють новими і дуже цікавими фізичними ефектами. Зокрема, вони мають дуже багату і незвичайну фазову поведінку, яка може бути використана для створення нових самоорганізованих матеріалів із заданими властивостями. Розуміння зв'язку між деталями міжчастинкової взаємодії в таких системах і їх

макроскопічними властивостями має вирішальне значення для встановлення процесу самоорганізації контрольованим чином.

З метою теоретичного опису таких систем нами була розвинута теорія інтегральних рівнянь, представлена багатогустинним рівнянням Орнштейна-Церніке, доповненого кількома варіантами умов замикання. Використання цієї теорії дозволяють отримати опис як структурних (Рис. 2) (функції розподілу, структурні фактори), так і термодинамічних (Рис. 3) (рівняння стану, инутрішню енергію, хімічний потенціал) властивостей системи. Розвинута теорія була успішно апробована на кількох варіантах моделей інверсно функціоналізованих колоїдів.

[1] Y. V. Kalyuzhnyi, E. Bianchi, S. Ferrari, G. Kahl, J. Chem. Phys. **142**, 114108 (2015).

[2] S. Ferrari, E. Bianchi, G. Kahl, Y. V. Kalyuzhnyi, J. Phys.: Condens. Matter **27**, 234104 (2015).

[3] Y. V. Kalyuzhnyi, O. A. Vasilyev, P. T. Cummings, J. Chem. Phys. **143**, 044904 (2015).

Формування просторово-часових дисипативних структур у реакціях каталітичного синтезу

І.С. Бзовська, І.М. Мриглод

(Інститут фізики конденсованих систем НАН України)

Процеси самоорганізації і спонтанного виникнення порядку в реакційно-дифузійних системах уже давно привертають увагу хіміків, фізиків і біологів. Сучасні експериментальні методики дослідження поверхні демонструють велику різноманітність такого типу явищ, серед яких поширення реакційних фронтів, виникнення стоячих хвиль, спіралей і стаціонарних просторових структур, хімічна турбулентність тощо.

На прикладі кінетичної моделі динаміки реакції окислення CO на поверхні Pt(110), що враховує перетворення поверхні каталізатора під впливом процесів адсорбції-десорбції, досліджено механізми формування просторово-часових структур у такій системі [1]. Зокрема, вивчено процес виникнення однорідних часових коливань, які спостерігаються у вузькій області фазової діаграми між двома однорідними стійкими станами високої і низької каталітичної активності. В аналітичній формі знайдено умову виникнення цих коливань типу граничного циклу.

Проведено аналіз стійкості такої реакційно-дифузійної системи методом нормальних мод, побудовано дисперсійні криві моделі та знайдено критичні параметри, при яких система втрачає стійкість.

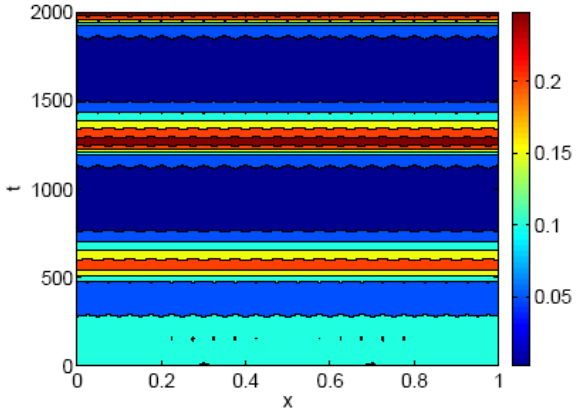


Рис. Просторово-часові структури для величини покриття кисню, представлені у вигляді контурного графіка.

Виявлено два шляхи втрати стійкості системою [2] – через біфуркацію Хопфа, що веде до появи в системі автоколивань, або ж через біфуркацію Тюрінга з формуванням регулярних просторових структур. При одночасній реалізації обох сценаріїв для величини покриття кисню отримано та вивчено окремі просторово-часові структури.

[1] І.С. Бзовська, І.М. Мриглод. Моделювання кінетики хімічних реакцій при гетерогенному каталізі: реакція окислення монооксиду вуглецю.- В кн.: Моделі квантово–статистичного опису каталітичних процесів на металевих підкладах, ред. Костробій П.П. Львів: Растр-7, 226-257 (2012).

[2] І.С. Бзовська., І.М. Мриглод. Укр. фіз. жур., **61,** 140 (2016).

Магнітні наночастинки з біомакромолекулами

Л.А. Булавін

(Національний університет імені Тараса Шевченка, Київ)

У рамках досліджень впливу наночастинок на біологічні макромолекули проведено комплексний аналіз (малокутове нейтронне та рентгенівське розсіяння, динамічне розсіяння світла, флуоресценція, електронна мікроскопія) структури магнетоферритину (синтетичний біологічний комплекс апоферитин з різним вмістом магнітного матеріалу в білковій порожнині) в широкому діапазоні фактора завантаження LF (число атомів заліза на комплекс) магнітного матеріалу [1,2], а також його вплив на

структуру фібрилярних амилоїдних агрегатів білка лізозим (яєчний білок). Використовуючи дані малокутового розсіяння синхротронного випромінювання і нейтронів (в останньому випадку застосована варіація контрасту), отримано, що навіть для відносно малих значень завантаження магнітного матеріалу (магнетит при 100-200 атомів заліза на молекулу апоферитин) у таких системах спостерігається часткове руйнування білкової оболонки [1,2]. Показано, що даний ефект збільшується з ростом фактора завантаження. При великому магнітному завантаженні (LF> 900) спостерігається порушення стабільності розчинів магнетоферритину і часткове випадання комплексів в осад. При цьому сигнал малокутового розсіяння нейтронів (МКРН) від розчину над осадом має вигляд, характерний для чистого аппоферритину (рис. 1а). Результати експериментів по варіації контрасту (рис. 1б) показали зміщення з ростом LF ефективної точки компенсації комплексу та збільшення в ній залишкового розсіяння, що пов'язано зі збільшенням структурної полідисперсності системи. Як результат, спостерігається істотно більша (в порівнянні з розрахунковим) відносна частка магнітного матеріалу в комплексі, яка росте з ростом завантажувального фактора, що вказує на часткове руйнування оболонки апоферритину. З експериментів по синхротронному випромінюванню і флюоресценції було виявлено, що додавання магнетоферритину в амилоїдні розчини лізозиму призводить до зменшення амілоїдної агрегації білків [3]. Знайдені з даних синхротронного випромінювання функції розподілу за парними відстанями строго вказують на зменшення розміру амилоїдних агрегатів у суміші з магнетоферритиновим комплексом. Отримано, що ефект руйнування більш виражений для більших завантажень магнітного матеріалу.

(*а*) **(*б*)**

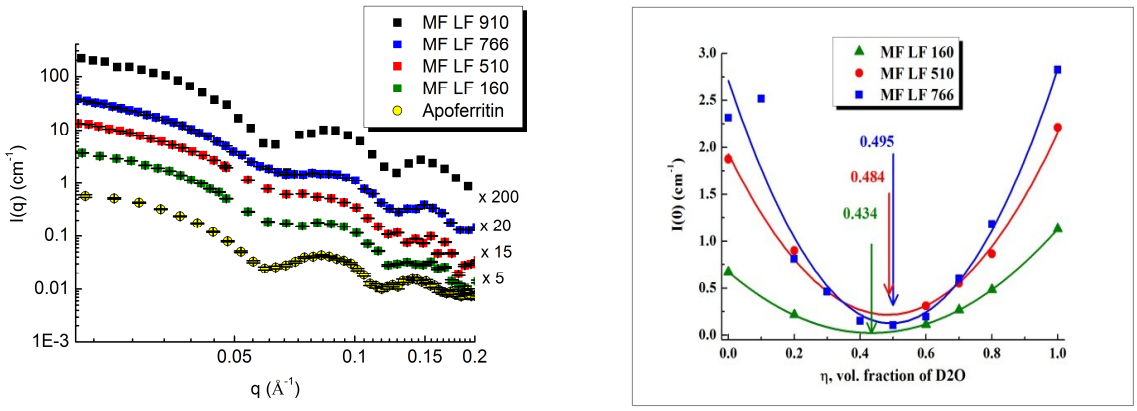


Рис. 1. Дані МКРН для розчину апоферритину і магнетоферритину з різним завантаженням (*а*). Результати експериментів по варіації контрасту для магнетоферритину з різним фактором завантаження (*б*).

[1] L. Melníková, V.I. Petrenko, M.V. Avdeev. Colloids Surf. B **123,** 88 (2014).
[2] P. Kopcansky, K. Siposova, L. Melnikova. J. Magn. Magn. Mater., **377,** 271 (2015).
[3] L. Melnikova, V.I. Petrenko, M.V. Avdeev. J. Magn. Magn. Mater., **377,** 80 (2015).

Рідинні системи фулеренів для медико-біологічного застосування

Л.А. Булавін

(Національний університет імені Тараса Шевченка, Київ)

Методом малокутового розсіяння нейтронів (МКРН), спектрофотометрії, електронної та атомно-силової спектрометрії, динамічного світлорозсіяння вивчено водні рідинні системи фулерену C_{60} і C_{70}, отримані різними методами приготування, включаючи метод заміни розчинника і отримання водно-органічних систем. Показано, що поряд з мономерами C_{60} (розмір близько 0.7 нм) у розчинах присутні сферичні агрегати з розмірами в широкому діапазоні 2-50 нм. З аналізу даних МКРН отримано структурні характеристики (радіус інерції і максимальний розмір) агрегатів у розчинах через три і шість місяців після приготування (рис.а), які добре узгоджуються з даними АСМ для висушених зразків [1,2]. Проаналізовано вплив методу приготування (щодо частки первинного розчинника і ступеня агрегації) і структурних властивостей (розмір, упаковка і полідисперсність кластерів) на токсичність розчинів.

На клітинах фібробластів лінії V79 китайського хом'яка проведено *in vitro* дослідження токсичності розчинів фулерену C_{60} і C_{70} у воді (рис.б,с), отриманих різними методами. Дослідження проводилися в діапазоні концентрацій 0.05-5 мкг/мл відповідно до діапазону концентрацій водних розчинів C_{60}, представлених раніше в літературі. Для водно-органічних систем проведено дослідження токсичності первинного розчинника. Визначено мінімальну токсичну концентрацію розчинника, що викликає більше 50% смертності клітин. Виявлено відсутність передбачуваних раніше в літературі кореляцій між токсичністю розчинів фулерену та розмірів агрегатів у системі [3].

Методами УФ-вид. спектрометрії, МКРН, МКРР і ДСР досліджено суміші водних розчинів C_{60}, отриманих методом заміни розчинника, з протипухлинними антибіотиками Цисплатин і Доксорубіцин [4,5]. Виявлено формування комплексів C_{60}-антибіотик, що підтверджується квантово-механічними розрахунками.

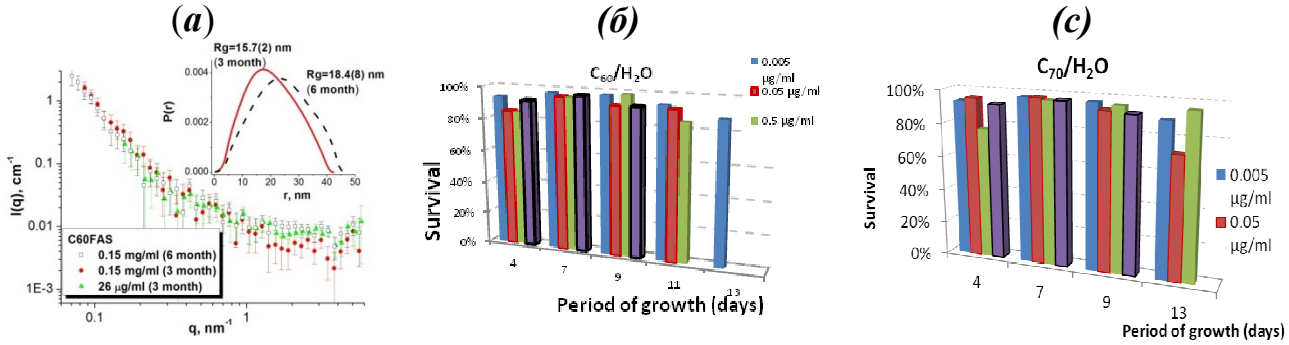


Рис. МКРН спектри водних розчинів фулерену C_{60} і C_{70}. Суцільна лінія - модельна крива. Вставка: функція розподілу парних відстаней (*а*). Виживання клітин китайського хом'яка при додаванні C_{60} (*б*) і C_{70} (*с*) для концентрацій: 0.5 (синій), 0.05 (червоний), 0.005 мкг/мл (зелений) розчину фулеренів відповідно, контроль (фіолетовий).

[1] O.A. Kyzyma, A.V. Tomchuk, M.V. Avdeev, Ukr. J. Phys., **60,** 843 (2015).
[2] Yu.I.Prylutskyy, V.I.Petrenko, O.I.Ivankov. Langmuir **30,** 3970 (2014).
[3] E.A. Kyzyma, A.A. Tomchuk, L.A. Bulavin. J. Surf. Invest. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques, **9,** 9 (2015).
[4] Yu.I. Prylutskyy, V.V. Cherepanov, M.P. Evstigneev. Phys. Chem., **17**, 26092 (2015).
[5] Yu.I. Prylutskyy, M.P. Evstigneev, V.V. Cherepanov. J. Nanopart Res (2015).

Структурна характеризація рідинних систем наноалмазів

Л.А. Булавін
(Національний університет імені Тараса Шевченка, Київ)

На основі аналізу даних малокутового розсіяння нейтронів (включаючи варіацію контрасту) на рідких дисперсіях детонаційних наноалмазів запропонований спеціальний безперервний просторовий перехід вуглецевих станів від розсіяння кристалічного алмазу (sp3-гібридизація) всередині частинок до графітоподібного стану (sp2-гібридизація) на поверхні (Рис.1). Такий перехід дозволяє поєднати спостережений експериментально зсув у середній щільності довжини розсіяння частинок від щільності кристалічного алмазу (свідоцтво наявності неалмазної компоненти в складі частинок) і дифузний характер поверхні [1], що виявляється в специфічному відхиленні від закону Порода в розсіянні [2]. Запропонований профіль має просту ступеневу поведінку і, завдяки ряду особливостей, пояснює рівномірне спадання загальної інтенсивності при варіації контрасту, властиве однорідним частинкам. Використана раніше при описі структури частинок організація типу “сферичне ядро – графенова оболонка”, що дає значення для товщини неалмазної компоненти на поверхні частинок 0.5 нм, може бути розглянута як

наближення до даного профілю, який природним чином відповідає переходу алмаз-графен в розсіянні(імовірно sp^{2+x}-зв'язку), що розташовуються переважно ближче до поверхні частинок. Розглянутий профіль також дозволяє безпосередньо визначити параметри функції розподілу наноалмазів за розмірами.

Фрактальна структура кластерів комерційних водних дисперсій детонаційних наноалмазів (ДНА) [3] в розчинах повторює результати попередніх аналогічних експериментів на дисперсіях ДНА різних типів, що говорить про унікальний механізм формування кластерів в процесі синтезу. Прикладом такого механізму розглянута модифікована модель агрегації з обмеженою дифузією (DLA-модель), вперше розширеної на випадок кластерів з полідисперсних структурних одиниць (частинок ДНА).

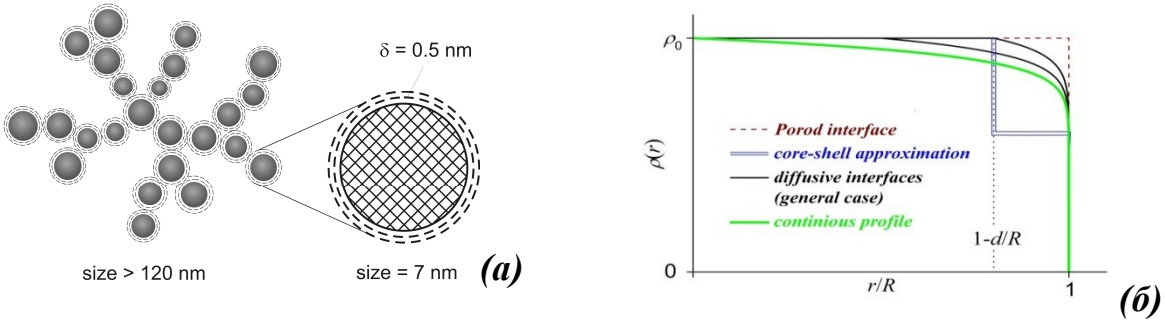


Рис. 1. Схематичний вигляд кластера ДНА в рідких дисперсіях з виділенням його основної структурної одиниці - частки, складеної з кристалічного алмазу і графенової оболонки *(а)*. Розглянуто різні наближення такої оболонки. Найкращим чином експериментальні дані малокутового розсіювання нейтронів описує дифузний безперервний профіль (зелена лінія) *(б)*.

[1] O.V. Tomchuk, L.A. Bulavin, V.L. Aksenov. J. Appl. Cryst., **47,** 653 (2014).
[2] M.V. Avdeev, V.L. Aksenov, O.V. Tomchuk. J. Phys. Cond. Matter **25,** 445001 (2013).
[3] O.V. Tomchuk, D.S. Volkov, L.A. Bulavin. J. Phys. Chem. C, **119,** 802 (2015).

Автолокалізований стан квазіодновимірних поверхневих електронів у щільному гелієвому парі

В.О. Ніколаєнко, О.В. Смородін, С.С. Соколов

(Фізико-технічний інститут низьких температур ім. Б.І. Вєркіна НАН України)

Шляхом експериментального дослідження провідності електронів, що локалізовані над вільною поверхнею рідкого гелію вперше встановлено, що при температурах вище 2,8 К в системі квазіодновимірних поверхневих електронів виникає автолокалізований стан поляронного типу. Такий стан існує завдяки сильній взаємодії електрону з навколишнім середовищем, у даному випадку – з щільним гелієвим паром. Квазіодновимірні ланцюжки електронів виникали у провідних каналах, що формувалися при скривленні поверхні гелію капілярними силами. Про виникнення поляронного стану свідчить сильне падіння провідності електронів вздовж гелію відносно значень провідності, яка спостерігається у кінетичному режимі розсіювання. Виявилося, що електричне притискуюче поле, що орієнтоване нормально поверхні гелію, незначно впливає на характерну температуру різкого падіння провідності. У той же час спостерігається досить сильна залежність від радіусу R кривизни рідини у провідному каналі.

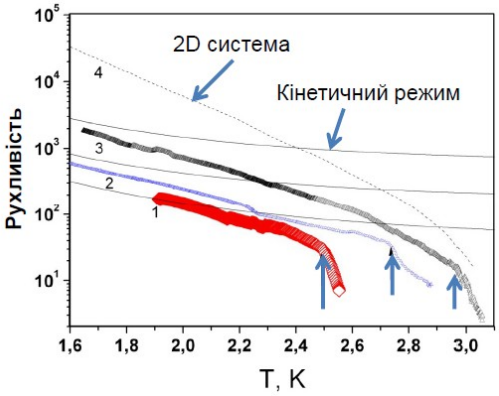
Експериментальні дослідження були доповнені теоретичним обчисленням вільної енергії системи електрон + гелієвий пар. Встановлено, що мінімум вільної енергіє виникає з підвищенням температури до значень, які близькі до характерної температури падіння провідності, що дає підстави ототожнити таке падіння провідності з процесом формування автолокалізованого електронного стану у низьковимірній електронній системі.

.

$R = 4,5\times10^{-3}$ см (1)

$R = 6,2\times10^{-3}$ см (2)

$R = 1,22\times10^{-2}$ см (3)

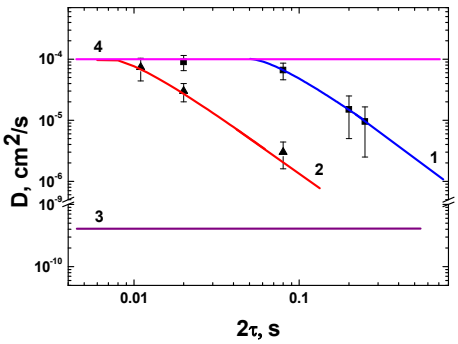


Обмежена дифузія домішок ^{3}He у нерівноважних надплинних включеннях у матриці твердого гелію

О.П.Бірченко, М.П.Міхін, Е.Я.Рудавський, Я.Ю.Фисун
(ФТІНТ ім. Б..І.Вєркіна НАН України)

Методом ядерного магнітного резонансу досліджені дифузійні процеси у двохфазній системі, яка містить матрицю твердого гелию та надплинні гелієві включення. Така система утворюється при досить швидкому охолодженні, а надплинні включення являються нерівноважними. За допомогою техніки спінової луни при наявності градієнта магнитного поля були знайдені коефіцієнти дифузії ^{3}He у кожній з співіснуючих фаз у розчині ^{3}He-^{4}He з концентрацією 1,0% ^{3}He. Виявлено, що что величина коефіцієнта дифузії D у надплинних включеннях зменшується із зростанням дифузійної довжини, що специфічно для обмеженої дифузії. В експерименті дифузійна довжина $(2\tau D)^{1/2}$ могла змінюватись при зміні характерного часового інтервалу τ між двома зондуючими імпульсами. У випадку обмеженої дифузії атом ^{3}He встигає за дифузійний час 2τ досягти стінки, що обмежує його подальший рух.

Типова залежність коефіцієнта дифузії у співіснуючих фазах від дифузійного часу 2τ



для одного із зразків при температурі 1,41 К представлена на малюнку. Крива 1 відповідає надплинним включенням у свіжовирощеному зразку, крива 2 відповідає тим же включенням через 4.5 години, лінія 3 показує значення D у кристалічній матриці, а лінія 4 – у масивній рідині. Одержані результати дозволили знайти характерний середній розмір надплинних включень, який у свіжовирощеному зразку становив (80 ±6) мкм, а через 4.5 години він зменшився до (30 ± 4) мкм. Зазначимо, що зменшення розміру надплинних включень було також зареєстровано і в оптичних експериментах [1]. Подальша еволюція надплинних включень призводить до утворення аморфного склоподібного стану.

[1] S. Sasaki, F. Caupin, S. Balibar, J. Low Temp. Phys. **153**, 43 (2008).

Вивчення впливу зовнішнього електричного поля на асоціативність іонів уранілу у водних розчинах різного рівня кислотності

М.Ю. Дручок, М.Ф. Головко

(Інститут фізики конденсованих систем НАН України)

Для водних розчинів уранілу різного ступеню кислотності проведено серію моделювань методом молекулярної динаміки та усереднено радіальні функції розподілу і кутові розподіли, що описують конфігурацію гідратних оболонок уранілу та кореляцію ураніл-ураніл. Це розподіли за кутами між іонами уранілу та напрямком поля і розподіли за кутами між напрямком поля та дипольними моментами молекул води. Склад гідратних оболонок іонів уранілу залежить від кислотності розчину, зокрема, іони уранілу у нейтральному розчині можуть гідролізувати сусідні молекули води, в той час як в кислому середовищі (надлишок H^+) гідроліз гальмують іони H^+ в об'ємній фазі. В лужному середовищі іони OH^- із об'ємної фази заміщують молекули води в гідратних оболонках уранілу і формують оболонки іонів. Асоціативність ураніл-ураніл оцінено через радіальну функцію розподілу уран-уран. Порівнянно із системами без зовнішнього поля перший пік розподілу типу уран-уран понижується для систем у полі для всіх рівнів кислотності, хоч і в різній мірі (Рис. 1). Таке пониження першого піка узгоджується із зниженням фракцій асоційованих іонів уранілу.

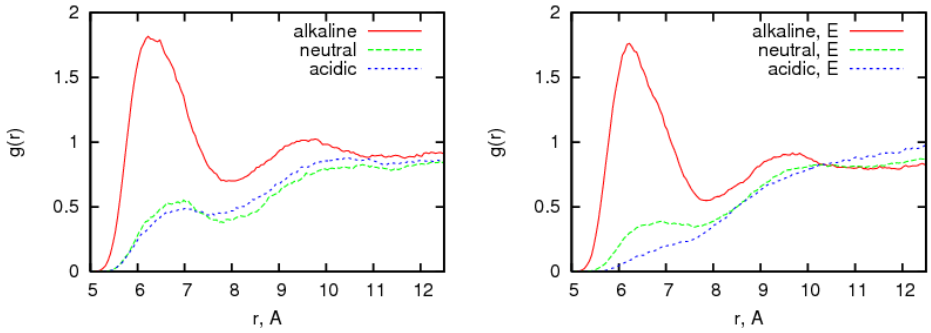


Рис. 1. Радіальні функції розподілу типу уран-уран у лужних (червона суцільна лінія), нейтральних (зелена штрихова) і кислих розчинах (синя пунктирна). Лівий графік відповідає розподілам для розчинів без зовнішнього поля, правий – із прикладеним полем.

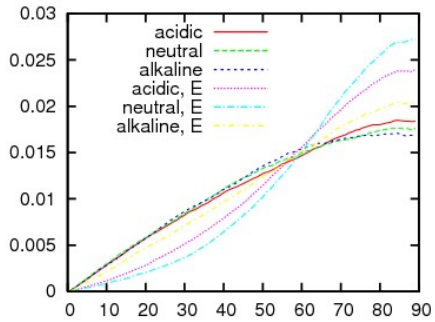


Рис. 2. Розподіли орієнтації іонів уранілу за кутами між віссю Z (напрям поля) і віссю, що проходить вздовж іона уранілу. Розподіли для систем із ввімкненим полем у легенді на графіку додатково позначено літерою “E”.

Кутові розподіли при ввімкненні поля вказують на тенденцію до перпендикулярної орієнтації іонів уранілу до напряму поля в різній мірі, в залежності від кислотності розчину (рис. 2). Іони уранілу не мають дипольного моменту і безпосередньо полем не переорієнтовуються. Механізм такої опосередкованої переорієнтації грунтується на взаємодії із полем дипольних моментів сусідів у гідратних оболонках уранілу, які в свою чергу переорієнтовують іон. Різний склад гідратних оболонок іонів уранілу для розчинів різного pH є визначальним наскільки сильно проявляється цей ефект. Індивідуальна переорієнтація іонів послаблює міцність асоціатів і проявляється у пониженні піків розподілів на рис. 1 і зменшенні фракцій асоціатів уранілу.

[1] M. Druchok, M. Holovko. J. Mol.Liq., 205, 66 (2015).

Структурні та динамічні зміни в розплаві Rb при високих тисках

Т. Брик
(Інститут фізики конденсованих систем НАН України)

За допомогою моделювання методом *ab initio* молекулярної динаміки було досліджено структурні, електронні та динамічні властивості рідкого рубідію при температурі 573К та в області зміни зовнішнього тиску до 27.4 ГПа [1]. Температура відповідала проведеним експериментам із розсіювання рентгенівських променів для тисків до 6.6 ГПа, а задача полягала в розрахунку динамічних структурних факторів, обчислення швидкості поширення колективних збуджень у металічному розплаві при високих тисках та порівняння з експериментом. Моделювання методом *ab initio* молекулярної динаміки проводилось для системи 300 частинок із

використанням високоточних PAW потенціалів електрон-іонної взаємодії, що дозволяють відтворювати нодальну структуру валентних хвильових функцій в області іонних остовів.

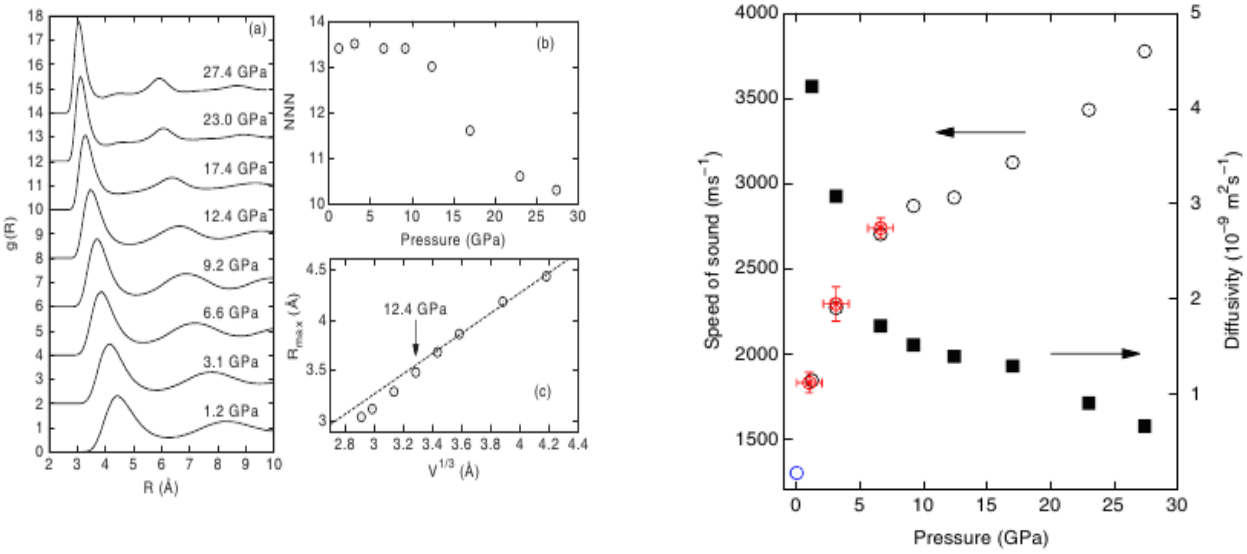


Рис. Парні функції розподілу, число найближчих сусідів, відхилення від наближення рівномірного стиску, швидкість звуку та коефіцієнт дифузії в розплаві Rb як функції зовнішнього тиску.

При високих тисках електронна підсистема відчуває геометричні обмеження, які накладаються остовами атомів, що приводить до часткової локалізації електронів у міжвузельному просторі. Наявність такої часткової локалізації сильно впливає на динамічні властивості металічного розплаву. Важливим результатом є уповільнення спаду коефіцієнта дифузії для Rb в області тисків 10-17 ГПа, що може бути лише наслідком зменшення ефективного діаметра частинок. Це узгоджується з отриманими результатами для електронної підсистеми, оскільки при тиску зовнішні електрони витискаються у міжвузельний простір. Саме при цих тисках для швидкості звуку спостерігається сповільнення росту з тиском, що може бути свідченням структурного переходу рідина-рідина внаслідок перебудови електронної структури та ефективних розмірів атомарних частинок.

[1] T. Bryk, S. de Panfilis, F.A.Gorelli, E. Gregoryanz, M.Krisch, G.Ruocco, M.Santoro, T.Scopigno, A.P. Seitsonen, Phys.Rev.Lett., **111,** 077801:1-5 (2013).

Розвиток методів молекулярної динаміки складних біохімічних систем

І.П. Омелян
(Інститут фізики конденсованих систем НАН України)

Метод молекулярної динаміки (МД) є одним з основних при дослідженні різноманітних властивостей рідин. Це твердження особливо вірне у випадку складних біохімічних систем, зокрема, білків у водному середовищі, що становлять значний інтерес у сучасній хімії, біології і медицині. Такі рідинні системи характеризуються співіснуванням динамічних процесів, що відбуваються на суттєво різних часових масштабах (від фемто- до мілісекунд). Наявність різних масштабів унеможливлює чисто аналітичний опис і надзвичайно утруднює проведення комп'ютерного моделювання. Незважаючи на вагомі попередні досягнення, задача побудови ефективніших МД алгоритмів залишається вкрай актуальною. Справа в тому, що для складних рідин існуючі алгоритми можуть забезпечити лише посередню точність та ефективність МД обчислень. Зокрема, враховуючи потужності сучасних комп'ютерів, стандартні алгоритми не здатні підійти навіть до мікросекундної області. Впродовж останніх п'яти років (2011-2015) нами (І.П.Омелян, ІФКС) було запропоновано цілу низку нових ідей, схем і підходів, які дозволили подолати обмеження на точність, ефективність та доступний часовий інтервал в МД симуляціях.

Запропоновано нову теорію для інтегрування рівнянь руху в класичних системах, що базується на канонічному перетворенні фазового простору та експоненційних декомпозиціях пропагатора часової еволюції. Це дало змогу зняти ряд обмежень, які присутні в стандартних схемах з багатокроковим інтегруванням. У результаті отримано високопродуктивні МД алгоритми другого і четвертого порядків за часовим кроком. Продемонстровано, що при тих самих затратах комп'ютерного часу такі алгоритми можуть на декілька порядків покращити точність розрахунку фазових траєкторій частинок. Запропоновану теорію можна застосовувати не тільки до простих, але й до полярних систем при наявності трансляційних і орієнтаційних ступенів вільності для розрахунку часових кореляційних функцій, узагальнених коефіцієнтів переносу та інших величин.

Розвинуто підхід мультимасштабної молекулярної динаміки для дослідження рівноважних, термодинамічних та структурно-конформаційних властивостей води та складних хіміко-біологічних рідин. В рамках розвинутого підходу отримано нові алгоритми в різних статистичних ансамблях (мікроканонічному, канонічному, ізокінетичному та інш.) для подолання існуючого бар'єру на розмір часового кроку при інтегруванні рівнянь руху атомів і молекул у складних моделях рідин за одночасної присутності трансляційних, обертових і вібраційних ступенів вільності. Високу ефективність одержаних алгоритмів підтверджено в МД симуляціях

води. Зокрема, розмір зовнішнього часового кроку вдалося збільшити від 20 фемтосекунд для мікроканонічного ансамблю до 5 пікосекунд у канонічно-ізокінетичному термостаті, що дало змогу значно прискорити МД розрахунки.

Удосконалено метод екстраполяції сольватаційних сил у складних біохімічних рідинах при поєднанні МД з теорією інтегральних рівнянь. Застосування цього методу в рамках оптимального канонічно-ізокінетичного ансамблю дозволило досягнути вражаючого збільшення розміру зовнішнього кроку інтегрування і, отже, приголомшливого покращення ефективності МД симуляцій. На прикладі моделі гідролізованого дипептиду аланіну продемонстровано, що новий метод здатний оперувати з гігантськими зовнішніми кроками розміром порядку до десятків пікосекунд, забезпечуючи цим прискорення розрахунків від 100 до 500 разів у порівнянні зі звичайним методом МД без ектраполяцій. Запропонований метод модифіковано і застосовано до складніших моделей біологічних рідин, які включають, зокрема, білки (мініпротеїн і протеїн G, розчинені у воді) та інші складні макромолекули (асфальтен в толуені). У результаті досягнутого прискорення вдалося вперше згорнути мініпротеїн з повністю розгорнутого стану використовуючи лише інтервал 60 ns (в стиснутій часовій шкалі), тоді як середній час його самоорганізації у звичайному підході МД сягає 9 мікросекунд (пришвидшення складає 150 разів).

Зупинимося детальніше на розвитку методів МД для складних біохімічних систем (див. документ презентації у форматі PPT). Тут потенціали міжатомної взаємодії описуються п’ятьма видами: ленарда-джонса, кулонівські, жорсткі атомні і кутові зв’язки, торсійні (див. перше рівняння). Загальний потенціал можна розбити на дві складові $U = U_1 + U_2$, що відносяться до внутрішньої енергії білка і його взаємодії з розчинником. Запропонований нами підхід базується на наступних чотирьох основних ідеях: побудова узагальненого канонічно-кінетичного ансамблю, поєднання МД з теорією сольватацій в рамках теорії інтегральних рівнянь, розвиток методу екстраполяцій сольватаційних сил, і багатокрокове інтегрування з застосуванням декомпозицій оператора часової еволюції. В узагальненому канонічно-кінетичному ансамблі довільна кількість (K) ступенів вільності системи зв’язується з довільною кількістю (L) ступенів вільності термостату шляхом фіксації їх повної кінетичної енергії (див. друге рівняння праворуч). Вибір оптимальних значень для K і L дозволяє повністю усунути ефекти резонансної нестабільності (які притаманні в інших ансамблях) без порушення канонічного розподілу і забезпечити найшвидшу збіжність результатів з ростом часу спостереження. Далі, провівши канонічне інтегрування по координатах всіх M' атомів розчинника (див. друге рівняння зліва, число атомів молекули білка $M << M'$), взаємодія U_2 між ним і розчином враховується усередненими сольватаційними силами через $\overline{U}_2$ (третя лінійка рівнянь праворуч), використовуючи теорію інтегральних

рівнянь. Це дає змогу виключити найбільш повільні процеси пов'язані з встановленням динамічної рівноваги між білком і розчинником при локальних змінах конфігурації молекул розчину, а отже суттєво стиснути часові шкали. Оскільки розв'язання інтегральних рівнянь вимагає значних затрат, то сольватаційні сили екстраполюються (четверте рівняння праворуч) для кожного проміжного кроку Δt і лише раз на зовнішній крок h обчислюються точно в рамках багатокрокового декомпозиційного інтегрування (див. останнє рівняння зліва, де A, B і C описують зміну координат, швидкостей атомів і частот термостату, та п'яте рівняння праворуч). Внутрішньо-білкові взаємодії враховуються найчастіше з найменшим кроком δt . Виконання умови $\delta t << \Delta t << h$ дає змогу значно зменшити затрати комп'ютерного часу і, отже, суттєво пришвидшити розрахунки, бо найбільш трудомісткі обчислення (сольватаційних сил) будуть здійснюватись набагато рідше.

Розвинутий підхід застосовувався до різних біохімічних систем: гідролізований дипептид аланіну, асфальтен в толуені, мініпротеїн і протеїн G у воді. Для прикладу, приведемо результати для мініпротеїну у воді. Структуру молекули мініпротеїну зображено на рис. 1. На рис. 2 продемонстровано, що наш новий підхід (OIN) здатний оперувати (без втрати точності) з гігантськими зовнішніми кроками h порядку десяти пікосекунд, забезпечуючи цим прискорення розрахунків від 100 до 500 разів у порівнянні з попередніми підходами і звичайним методом МД без ектраполяцій. Процес згортання мініпротеїну подано на рис. 3. Видно, що стартуючи з розгорнутої форми, структура мініпротеїну швидко прямує до згорнутого стану з найменшою потенціальною енергією вже після часу спостереження в 60 ns (у модифікованій часовій шкалі). З іншого боку, середній час самоорганізації такого білка у реальному експерименті (чи у звичайному МД підході) сягає 9 мікросекунд. Отже, в рамках нашого методу маємо 150 кратне прискорення МД симуляцій у порівнянні з попередніми підходами. Очікується, що ще більшого прискорення можна буде досягнути при розгляді складніших білків (з більшим числом атомів у молекулі).

[1] I. Omelyan, A.J. Kovalenko. Chem. Phys. **135**, 114110; 234107 (2011).
[2] I. Omelyan, A.J. Kovalenko. Chem. Theory Comput. **8**, 6 (2012).
[3] I. Omelyan, A. Kovalenko. Phys. Rev. E, **85**, 026706 (2012).
[4] I. Omelyan, A. Kovalenko. Molec. Simul., **39**, 25 (2013).
[5] I. Omelyan, A. Kovalenko. J. Chem. Phys., **139**, 244106 (2013).
[6] I. Omelyan, A. Kovalenko. J. Chem. Theory Comput. **11**, 1875 (2015).
[7] D.A. Case, I. Omelyan, AMBER2015, University of California, 883 (2015).

Модель скороченого опису RAPID для теоретичних досліджень агрегації білків

А.Б. Баумкетнер

(Інститут фізики конденсованих систем НАН України)

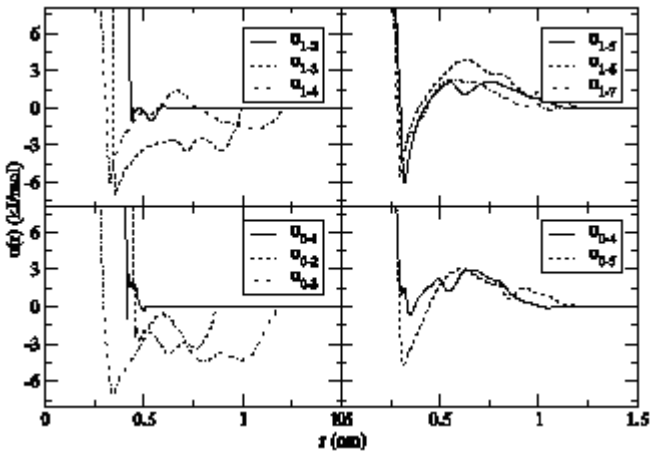


Рис. 1. Ефективні потенціали отримані для моделі поліаланіну.

Зі стрімким розвитком комп`ютерних технологій, чисельні експерименти відіграють все більшу роль в дослідженнях біологічних систем. Зокрема для білків актуальною є проблема побудови моделей скороченого опису, позаяк ці системи є великими і традиційні підходи на основі атомного представлення мають суттєві обмеження [1]. Нами запропонована модель скороченого опису RAPID[2] яка дозволяє моделювати процес утворення амилоїдних фібрил. Модель базується на отриманні ефективних потенціалів взаємодії для бічних груп білків що отримуються з більш точних симуляцій в явному розчиннику [3]. Метою є знайти такі ефективні взаємодії $u_{eff}(r)$ які відтворюють спостережувану парну функцію розподілу $g(r)$. Сума всіх ефективних взаємодій $U_e = \sum_{i,j} u_{eff}(r_{ij})$ слугує апроксимацією повної потенціальної енергії системи $U_T(\vec{r}_1 ..., \vec{r}_N) = \sum_{i,j} u^2(r_{ij}) + \sum_{i,j,k} u^3(r_{ij}, r_{ik}, r_{jk}) + \ldots,$, що може містити багато-частинкові вклади u^3 , u^2 та інші. Для отримання потенціалу $u_{eff}(r)$ ми використовуємо метод оберненого Монте Карло[4, 5]. На рис. 1 показано ефективні потенціали взаємодії отримані нами [2] для ланцюжка поліаланіну у воді. Було показано що дані потенціали: a) якісно вірно відворюють згортання одинарного ланцюжка та b) призводять до утворення бета листів у розчині ланцюжків, у повній відповідності до експериментальних спостережень поліаланінових амилоїдних фібрил [6].

Пізніше наша модель була використана [7] для дослідження впливу електростатичного поля на реакцію згортання та агрегації поліаланіну. Зокрема, було з'ясовано здатність поля запобігати росту амилоїдних фібрил.

[1] W.F. van Gunsteren, Biomolecular modeling: Goals, problems, perspectives. Angewandte Chemie-International Edition, **45**, 4092 (2006).

[2] B. Ni, A. Baumketner, Journal of Chemical Physics, **138**, 064102 (2012).

[3] M. Praprotnik, L. Delle Site, K. Kremer. Annual Review of Physical Chemistry, **59,** 571 (2008).
[4] A.P. Lyubartsev, A. Laaksonen, Physical Review E, **52**, 3737 (1995).
[5] A.K. Soper, Chemical Physics, **202**, 306 (1996).
[6] S.E. Blondelle. Biochemistry, **36**, 8400 (1997).
[7] A. Baumketner. The Journal of Physical Chemistry B (2014).

Новий метод розрахунку електростатичних взаємодій у комп`ютерних симуляціях

А.Б. Баумкетнер
(*Інститут фізики конденсованих систем НАН України*)

Нами було запроновано новий метод розрахунку електростатичних взаємодій ICSM (image-charge solvation model), який грунтується на теорії реакції поля [1]. Метод розрахунку, в якому розчинник трактується як явно, так і неявно, поєднано з методом молекулярної динаміки. Основними перевагами є a) атомне представлення в центральній частині комірки моделювання та b) відсутність штучної періодичності в електростатичному потенціалі, спричиненої періодичними граничними умовами. Детальний опис комірки моделювання показано на рисунку.

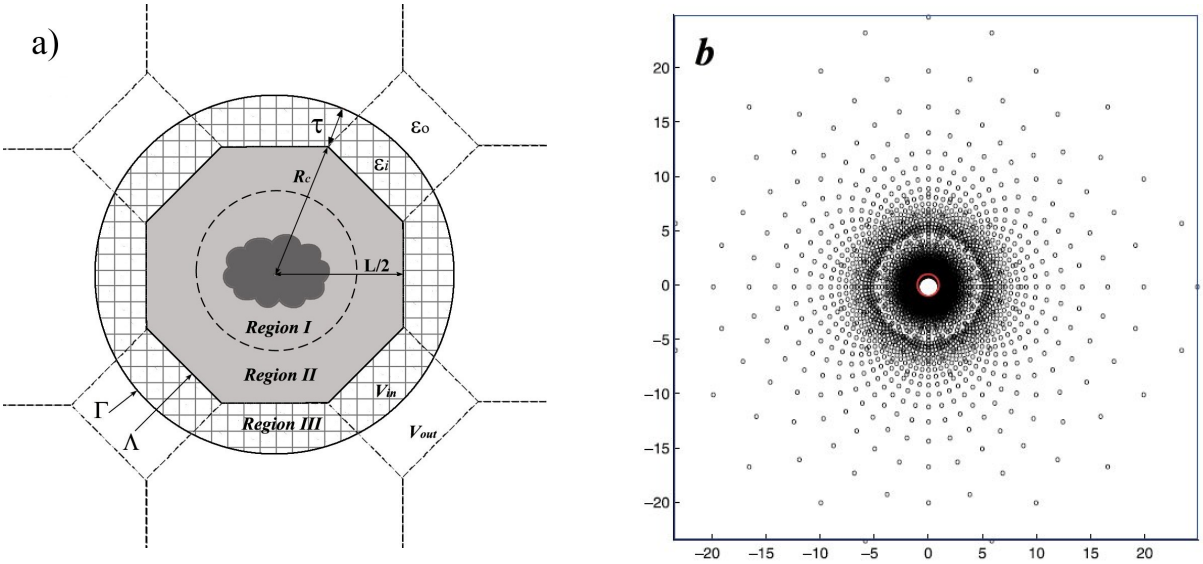


Рис. Опис нового методу електростатичних взаємодій.

Точність розрахунків запропонованого методу було продемонстровано на прикладі a) води [1] та b) іонів, розчинених у воді [2]. Метод було запрограмовано в пакеті моделювання Tinker [3], який є у вільному доступі. Додатково було досліджено вплив реакції поля на електростатичну силу та її момент [4] в розрахунках діелектричних властивостей води.

[1] Y. Lin, Journal of Chemical Physics, **131**, 154103 (2009).
[2] Y. Lin. Journal of Chemical Physics, **134**, 044105 (2011).
[3] K. Baker. Computer Physics Communications, **184**, 26 (2013).
[4] W. Song, Communications in Computational Physics, 13, 149 (2013).

Ефекти пам'яті в рідкокристалічних еластомерах

Я.М. Ільницький
(*Інститут фізики конденсованих систем НАН України)*

Рідкокристалічний еластомер (РКЕ) поєднує еластичність гум із реакцією РК на зовнішні чинники (температура, електромагнітне поле) [1]. Через взаємозв'язок обох компонент виникає низка ефектів пам'яті [2] – властивості, що спричинили застосування РКЕ у мікророботиці та медицині (штучні м'язи). Комп'ютерне моделювання таких систем встановлює зв'язок між молекулярною архітектурою РКЕ та типом його відгуку на зовнішні чинники, а отже, спроможне передбачати матеріали із новими типами поведінки.

Модельна система будується на основі гребеноподібних макромолекул, де 80% бічних ланцюгів містять РК групи, а решта 20% – хімічно активний фрагмент. При пониженні температури за наявності зовнішнього поля розплав таких макромолекул формує ламеларну смектичну А фазу. Гелювання відбувається у цій фазі – ініціалізацією 10% всеможливих зв'язків із контролем гомогенності їх просторового розподілу. Сформований РКЕ характеризується зростом температури переходу із смектичної до ізотропної фази T_{SI} на 5 градусів порівняно із розплавом, що корелює із типовими експериментальними даними.

Ефекти пам'яті [3] змодельовано накладенням на РКЕ реверсивного термічного збурення: спочатку нагріванням та утриманням при T=510К >T_{SI} протягом, відповідно, t_1=4, 12, 20 та 28нс, а по тому – охолодженням до T=450К<T_{SI}. В результаті взаємозв'язку між РК та полімерною підсистемами спостерігаються два ефекти: (а) вплив РК фазового переходу на форму зразка та (б) відновлення початкової форми зразка завдяки еластичності полімерної підсистеми. Обидва відображено на рис. Виконано також дослідження зворотнього взаємозв'язку між обома підсистемами: поворот РК директора та формування зигзаг структур в результаті одновісного розтягу РКЕ [4,5].

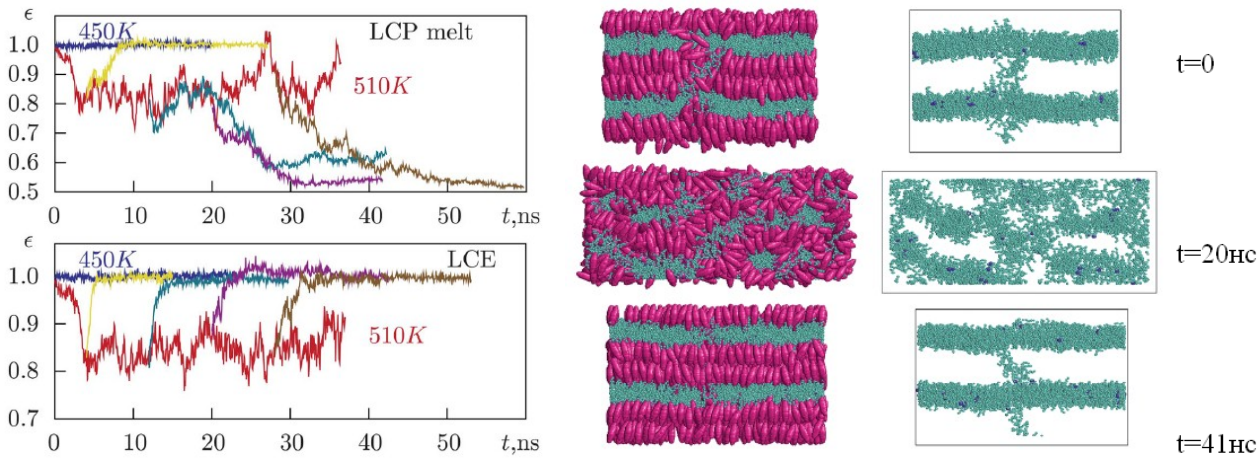


Рис. Зліва: деформація модельної комірки з часом для випадку розплаву (LCP melt) та РКЕ (LCE) для випадків утримання РКЕ до T=510K протягом t_1=4, 12, 20 та 28нс. Справа — початкова (t=0), нагріта (t=20нс) та відновлена початкова (t=41нс) молекулярна структура РКЕ для випадку t_1=20нс.

[1] P.A. Lancaster, T.S. Chung. Thermotropic Liquid Crystalline Polymers, Technomic (2001).
[2] S. Ahn et al., ACS Nano, **5**, 3085 (2011).
[3] C.M. Spillman et al., Sens. Actuators, A, **133**, 500 (2007).
[4] J.M. Ilnytskyi, M.Saphiannikova, D.Neher, M.P. Allen, Soft Matter, **8**, 11123 (2012).
[5] J.M. Ilnytskyi, M. Saphiannikova, D. Neher, M.P. Allen. Liquid Crystal Polymers (Vijay Kumar Thakur, M.R.Kessler, eds.), Chapter 4, pp. 93-129, Springer, (2016).

Керована самоорганізація декорованих наночастинок

Я.М. Ільницький

(*Інститут фізики конденсованих систем НАН України)*

Модифікація поверхонь нанорозмірних об’єктів призводить до зміни їх здатності до самоорганізації, включно із можливістю її керування. Типовими прикладами є рідкокристалічні дендримери та наночастинки золота, які, незважаючи на різну природу центрального ядра, демонструють подібні фазові діаграми, в яких найсуттєвішу роль відіграє густина декорації та тип поверхневих РК груп [1]. Така універсальність дозволяє вивчення самоорганізації декорованих наночастинок (ДНЧ) за допомогою загальних огрублених моделей.

Досліджено самоорганізацію модельних ДНЧ, які складаються із центрального сферичного ядра та N_{ch} декоруючих ланцюжків, кожен із яких закінчується РК групою (включаючи випадок азобензинової хромофори). Для випадку поздовжнього приєднання РК груп розглянуто від 100 до 200 ДНЧ та отримано послідовність фаз при $T<T_{SI}$ залежно від значення N_{ch} від 8 до 64 [2], яка зображена на рис. 1. Проаналізовано структурні характеристики системи у всіх фазах. Зауважимо, що смектична фаза – оптично одновісна, а стовпцева – ні (локальний РК директор орієнтований циркулярно). Виконані комп'ютерні симуляції передбачають формування оптично одновісної стовпцевої фази для випадку поперечного приєднання РК груп [3] (рис.2). Крім цієї фази у вузькому інтервалі температур також знайдено оптично ізотропну стовпцеву фазу, фазова діаграма подана в [3].

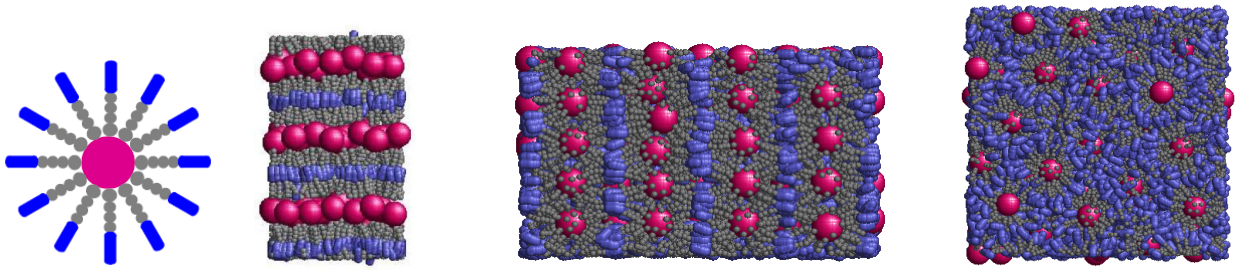


Рис. 1. ДНЧ із поздовжним приєднанням РК груп (крайня зліва) та впорядковані фази: смектична (друга, N_{ch}=8-40), стовпцева (третя, N_{ch}=24-56) та кубічна (остання, N_{ch}>56).

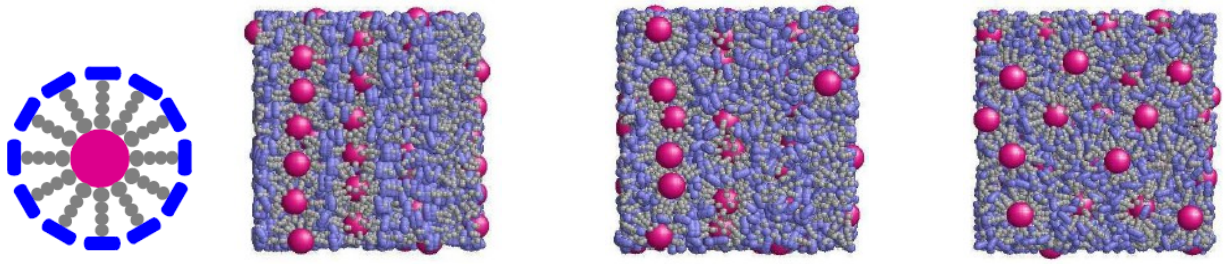


Рис. 2. ДНЧ із поперечним приєднанням РК груп та впорядковані фази при N_{ch}=32 та різних температурах T: одновісна стовпцева (друга, T<400K), ізотропна стовпцева (третя, 400K<T<500K) та кубічна (остання, T>500K).

Для випадку хромофорних РК груп (напр., азобензини), моделювання підтверджує наявні експериментальні дані з фотокерованої агрегації/деагрегації ДНЧ у розчиннику, а також вказує на можливість фотокерованої самоорганізації ДНЧ у впорядковані фази. Ці дослідження на даний час подані до друку [4].

[1] M. Draper et al., Adv.Funct.Mater. **21**, 1260 (2011); H.K. Bisoyi et al., Chem.Soc.Rev. **40**, 306 (2011).
[2] J.M. Ilnytskyi, Condens. Matter Phys. **16**, 43004 (2013).
[3] A.Y. Slyusarchuk, J.M. Ilnytskyi, Condens. Matter Phys. **17**, 44001 (2014).
[4] J.M. Ilnytskyi, A.Y. Slyusarchuk, M. Saphiannikova (подано до друку).

Механізми збудження молекули під час переносу електрона між електродами

Е.Г. Петров, Е.В. Шевченко, В.О. Леонов
(Інститут теоретичної фізики ім. М.М. Боголюбова НАН України)

Перетворення енергії рухомих зарядів у енергію світла в окремій молекулі головним чином визначається енергетичною щілиною між рівнями найнижчої незаповненої молекулярної орбіталі (LUMO), найвищої заповненої молекулярної орбіталі (HOMO) та рівнями Фермі електродів. Нами досліджено, яким чином трансмісійна щілина системи “електрод 1 – молекула – електрод 2” впливає на формування флюоресценції та фосфоресценції молекули, оскільки це явище залежить від прикладеної напруги.

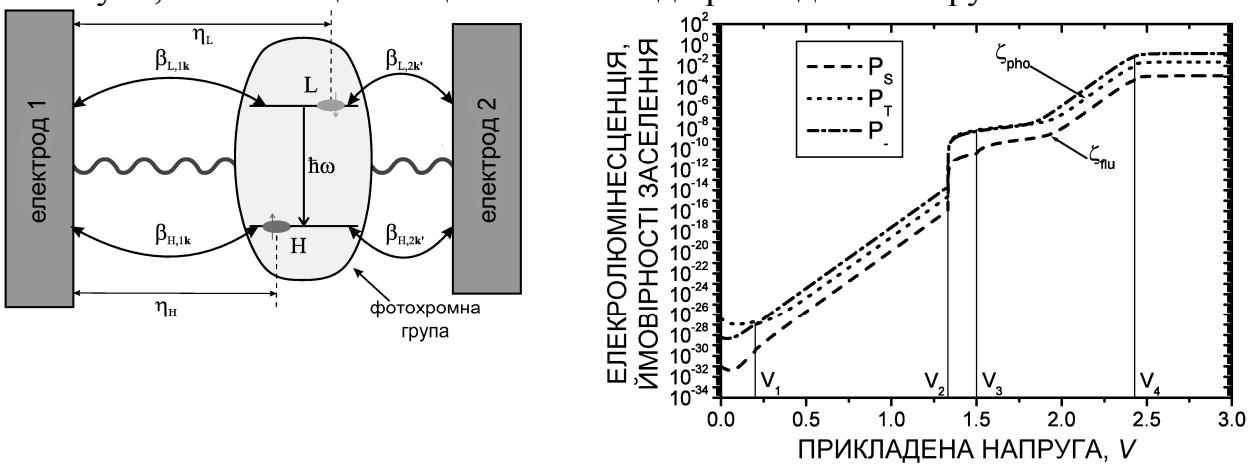


Рис. HOMO-LUMO модель системи “електрод 1 – молекула – електрод 2” з однією фотохромною групою та залежності електролюмінесценції та заселеностей синглетного, триплетного та зарядженого станів від прикладеної до електродів напруги.

Показано, що наявні два механізми збудження молекули під час переносу електрона від одного електрода до іншого та, відповідно, формування електролюмінесценції. Перший механізм ─ стрибковий електронний перенос ─ відбувається завдяки стрибкам електрона між молекулою та електродами. Послідовність двох електронних стрибків може перевести молекулу в збуджений стан. Стрибковий механізм працює найбільш ефективно при такій прикладеній до електродів напрузі, коли стає активним резонансний режим електронного переносу, тобто електрон може здійснювати стрибок між електродом та молекулою без активації. За другий механізм відповідає непружне пряме міжелектродне тунелювання. В цьому випадку заряджений стан молекули бере участь у переносі віртуальним чином, а прикладена різниця потенціалів має перевищувати різницю енергій між основним та збудженим станом молекули. Крім того, було показано, що частоти флюоресценції та фосфоресценції можуть залежати від прикладеної напруги

незважаючи на те, що їх інтенсивність вже не залежить від неї. Цей ефект очікується для молекул, в яких розподіл електронної густини для HOMO та для LUMO суттєво відрізняється.

[1] V.O. Leonov, Ye.V. Shevchenko, E.G. Petrov. Ukr J Phys., **59**, No.6, 639 (2014).

[2] Ye.V. Shevchenko, V.O. Leonov, E.G. Petrov. Transition electroluminescence and phosphorescence in molecular junctions. Тези 9-ї Міжнародної конференції "Electronic Processes in Organic Materials" (ICEPOM-9), 28-29, 20-24 травня, Львів, Україна (2013).

[3] Ye. Shevchenko, V.O. Leonov, E.G. Petrov. Electroluminescence of single molecule between mcroscopic electrodes. Book of Abstracts of International Research and Practice Conference "Nanotechnology and Nanomaterials", 345, August 26-29, Lviv, Ukraine (2015).

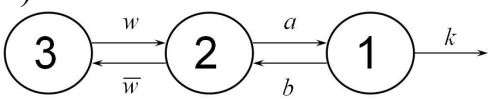
Теорія незворотного зв'язування молекул ліганду і рецептора у розчині

В.І. Тесленко, О.Л. Капітанчук

(Інститут теоретичної фізики ім. М.М. Боголюбова НАН України)

Для опису процесу незворотного зв'язування молекул ліганду і рецептора у розчині побудовано мікроскопічну модель відкритої системи, що взаємодіє із зовнішнім середовищем та зазнає квазікласичних флуктуацій своїх енергій. Отримано аналітичні вирази для ймовірностей переходів між нестаціонарними станами системи, що усереднюються як за рівноважними

а)



б)

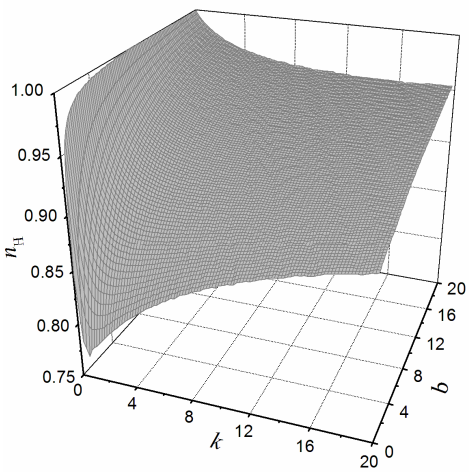


Рис. 1. а) структурна схема незворотної кінетичної моделі переходів між трьома станами, б) залежність коефіцієнта Хілла n_H від констант швидкостей переходів b та k за умов $w/\overline{w} << 1$ та $a + b << w + \overline{w}$.

коливаннями в середовищі, так і за стаціонарними станами в системі. Застосовано редукцію вихідних рівнянь Ліувілля-фон Неймана, узгоджену з динамікою часового розвитку системи на найбільш суттєвих стадіях її ієрархії, відповідно, адіабатичної хаотизації, стохастизації та неадіабатичної релаксації за умови, що їх характерні часи зростають за порядком величини. Для незворотної моделі із трьома кінетичними стадіями (Рис. 1a) знайдено явні залежності констант швидкостей переходів від концентрації ліганду, в'язкості розчину та температури. У широкому діапазоні значень керуючих параметрів чисельно досліджено специфіку залежностей швидкостей переходів у необоротних процесах, побудовано 3D діаграми залежності коефіцієнта Хілла n_{H}, що є мірою ступеня кооперативності, та визначено ефективні щодо контрольованості амплітудних характеристик системи параметри. Встановлено, що квантова система може характеризуватись відсутністю кооперативності та від'ємною кооперативністю, остання може бути досягнута тільки у необоротній багатостадійній моделі (Рис. 1b). Знайдено конкретні приклади появи кооперативного ефекту в системі ліганд-рецептор при зміні певних керуючих параметрів моделі: концентрації та температури.

[1] V.I. Teslenko, O.L. Kapitanchuk. Int. J. Mod. Phys. B. **27**, 1350169 (2013).
[2] V.I. Teslenko, O.L. Kapitanchuk, Y.Zhao. Chin. Phys. B. **24**, 028702 (2015).
[3] В.І. Тесленко, О.Л. Капітанчук. Укр. фіз. журн. **57**, 584 (2012).
[4] V.I. Teslenko, O.L. Kapitanchuk. Ukr. J. Phys. **60**, 1179 (2015).
[5] O.L. Kapitanchuk, V.I. Teslenko, Y. Zhao. Optimizing the Fractional Cooperativity of a Few-state Open Systems in Dissipating and Fluctuating Environments. Book of Abstracts of "The 3rd Workshop on Coherent Energy Transport and Optimization in Photosynthesis", p.41, May 1-3, NEC, NTU, Singapore (2015).
[6] O.L. Kapitanchuk, V.I. Teslenko. Cooperative control of transient characteristics of an open quantum system with fluctuating energies. Book of Abstracts of International Conference "Problems of Theoretical Physics", p.88, October 8-11, Kyiv, Ukraine (2012).

Динамічне впорядкування протиіонів навколо подвійної спіралі ДНК

С.Н. Волков

(Інститут теоретичної фізики ім. М.М. Боголюбова НАН України)

У водному розчині з достатньою кількістю іонів лужних металів макромолекула ДНК набуває форми подвійної спіралі. Позитивно заряджені іони нейтралізують негативно заряджені фосфатні групи остова ДНК, так що за достатньої концентрації протиіонів у розчині формується регулярна структура іонів і фосфатних груп ДНК. Така впорядкована структура іонів навколо ДНК розглядалася як іонна ґратка, утворення якої може спостерігатися в коливних спектрах. Збільшення концентрації протиіонів з одночасним зменшенням об'єму розчину призводить до утворення ДНК-сольових комплексів, які спостерігаються як мікроскопічні текстури на поверхні після випаровування розчину. Формування текстур і їхня форма чутливі до концентрації і типу іонів металів у вихідному розчині ДНК. Розвинуто моделі, що пояснюють прояви впорядкування протиіонів навколо ДНК при різних умовах іонно-гідратного середовища макромолекули.

Для опису коливань іон-фосфатної ґратки ДНК розвинуто феноменологічну модель динаміки протиіонів і фосфатних груп [1, 2]. У рамках цього підходу розраховано частоти та інтенсивності комбінаційного розсіювання мод конформаційних коливань для правої *B*-форми і лівої *Z*-форми подвійної спіралі з протиіонами Na^+, K^+, Rb^+, Cs^+ і Mg^{2+} (Рис. 1). Результати показали, що частоти коливань внутрішніх елементів структури в подвійній спіралі (<100 $см^{-1}$) слабко залежать від типу протиіонів. На противагу цьому, коливання іонно-фосфатної ґратки визначаються масою і зарядом протиіона. Важкі іони (Rb^+, Cs^+) порушують внутрішню динаміку подвійної спіралі, а легкі іони (K^+, Na^+) не впливають на внутрішню динаміку ДНК. Частоти іон-фосфатних коливань протиіонів лужнних металів зменшуються від 180 до 100 $см^{-1}$, в той час як їхні інтенсивності в спектрах комбінаційного розсіювання збільшуються при збільшенні маси протиіонів для обох *B*- і *Z*-ДНК. У випадку *Z*-ДНК знайдено нову моду іон-фосфатних коливань поблизу 150 $см^{-1}$. Ця мода характеризується коливаннями протиіонів Mg^{2+} відносно фосфатів різних ланцюжків подвійної спіралі. Одержані результати дають інтерпретацію експериментальних спектрів комбінаційного розсіювання *B*- і *Z*-ДНК.

Впорядкування протиіонів навколо ДНК в концентрованому розчині солі вивчали за допомоги розробленого підходу, заснованого на теорії Дебая-Хюккеля розчинів електролітів і теорії іонних кристалів [3]. Результати показали, що процес кристалізації солі буде розпочинатися з областей розчину, де знаходяться макромолекули ДНК, що пояснює виникнення упорядкованих структур на поверхні плівки.

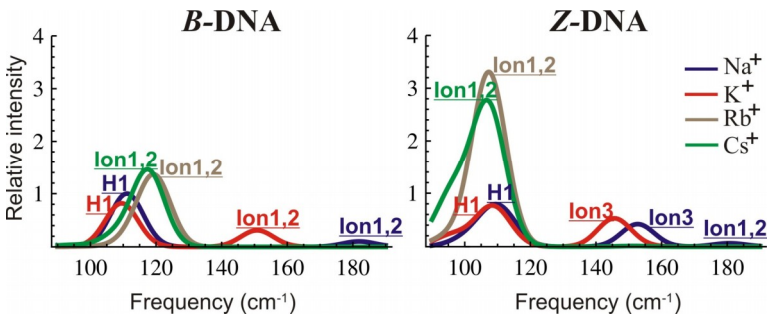


Рис. 1. Низькочастотні спектри КР молекули *B*-та *Z*-ДНК.

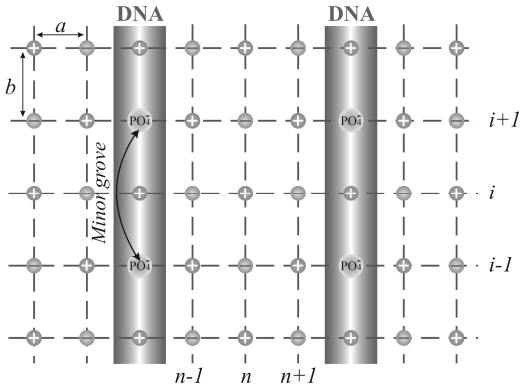


Рис. 2. Модель ДНК-сольового комплексу.

Здатність надлишкової солі утворювати кристалічні структури, які разом з ДНК формують текстури, спадає у наступному порядку: KCl>NaCl>RbCl>CsCl>LiCl. Такий порядок визначається межею розчинності солі. Отже, якщо при досягненні певних умов, в яких ДНК повністю нейтралізована, а іони набувають певного упорядкованого стану навколо подвійної спіралі, то макромолекули ДНК разом з іонами солі утворюють агрегати, які при подальшому висушуванні осідають на поверхню у вигляді текстур. Одержані результати пояснюють формування експериментально спостережуваних текстур в плівках ДНК із хлоридами іонів лужних металів.

[1] S.M. Perepelytsya, S.N. Volkov. J. Mol. Liq., **164,** 119 (2011).
[2] S.M. Perepelytsya, S.N. Volkov. J. Phys: Conf. Series., **438,** 012013 (2013).
[3] S.M. Perepelytsya, G.M. Glibitskiy, S.N. Volkov. Biopolymers, **99**, 516 (2013).

Механізм деактивації ДНК в іонній терапії ракових клітин

С.Н. Волков
(Інститут теоретичної фізики ім. М.М. Боголюбова НАН України)

Одним із перспективних напрямків у лікуванні онкологічних захворювань є променева терапія. Шкідлива пухлина опромінюється потоком частинок (фотони, електрони, нейтрони, іони і т.д.), що призводить до її знищення. Найбільш ефективним є опромінення протонами і важкими іонами, для яких реалізується ефект Брега. Згідно цього ефекту іон під час проходження крізь середовище втрачає більшу частину енергії в певній невеликій області, всередині середовища (в піку Брега). Таким чином є можливість точного і прицільного суміщення піку Брега з положенням хворої

пухлини, тоді енергія пучка віддається якраз пухлині, і мінімально пошкоджує сусідні здорові тканини (див. Рис.). Інші випромінювання, наприклад електрони, не мають таких властивостей і віддають енергію всім тканинам послідовно, пошкоджуючи також і здорові тканини. Отже, терапія важкими іонами — найбільш ефективний і найбезпечніший метод лікування ракових захворювань. Проте фізичні механізми, внаслідок яких руйнуються шкідливі клітини під час іонної терапії, досі залишається не повністю з'ясованими. В звітний період розглянуто вплив іонних пучків на середовище біологічної клітини, яке в основному складається з води. Визначено продукти радіолізу води, які можуть впливати на біологічне функціонування клітини. Запропоновано новий механізм дії іонних променів, в якому центральну роль відведено молекулам перекису водню, довгоживучими продуктами радіолізу водного середовища клітини, та виконано оцінки ефективності блокування цими молекулами центрів неспецифічного впізнавання ДНК.

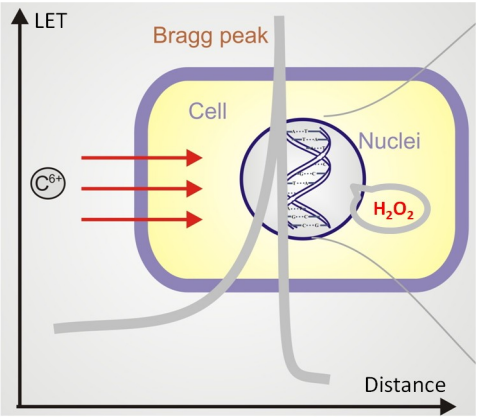


Рис. Деактивації ДНК в іонній терапії ракових клітин.

Аналіз розрахунків Монте-Карло радіолізу води вказує, що на інтервалах часу, співставних із часами біологічних процесів у водному середовищі клітини, можуть залишатися переважно молекули H_2O_2, H_2, та H_2O. Враховано, що молекула водню слабко взаємодіє з об'єктами клітини, а молекули води завжди там присутні. В той же час концентрація пероксиду в середовищі клітини весь час збільшується за рахунок опромінення високоенергетичними іонами. Як відомо, дезактивація ДНК онкологічної клітини є необхідним етапом терапії злоякісних пухлин. Тому метою роботи було визначити можливі механізми взаємодії молекул пероксиду водню з атомними групами подвійної спіралі ДНК і можливість блокування пероксидом функціонально важливих ділянок подвійної спіралі в природних умовах.

Для розуміння можливості деактивації макромолекули ДНК в нашій роботі [1, 2] досліджено утворення стабільних комплексів молекул пероксиду водню з фосфатними групами PO_4 остова ДНК, які вважаються неспецифічними центрами впізнавання подвійної спіралі ферментами. Звичайно, в природних умовах у водних розчинах фосфатні групи нейтралізуються протиіонами розчину – катіонами лужних металів. Тому аналізуючи стабільність комплексів молекул пероксиду з фосфатними групами остова ДНК враховували взаємодію з протиіонами та молекулами води.

В роботі розраховано енергії зв'язку комплексів, які складаються з молекули перекису водню H_2O_2, молекули води H_2O, атомів кисню фосфатної групи ДНК, протиіону натрію Na, розраховували в рамках підходу атом-атомних потенціальних функцій, коли енергія має вигляд суми парних взаємодій між атомами відповідних молекул. Результати показали, що молекули пероксиду водню можуть утворювати стійкі комплекси з фосфатними групами ДНК, які є не менш стійкими, ніж комплекси води з фосфатами. Але зважаючи на те, що молекули пероксиду мають майже вдвічі більшу масу ніж молекули води, то їх час життя в околі фосфатної групи буде значно більшим.

Варто наголосити, що для молекул перекису водню в живих тканинах також можуть працювати реакції фентонівського типу з іонами, внаслідок яких утворюються OH радикали. Дані реакції можуть відбуватися і тоді, коли молекули H_2O_2 вже знаходяться поруч із фосфатними групами ДНК. У цьому випадку OH радикали утворюються безпосередньо в околі остова молекули ДНК, що суттєво збільшує імовірність руйнування макромолекули. Отже молекули перекису водню можуть також виконувати функцію «доставки» OH радикалів безпосередньо до ланцюжка ДНК.

[1] D.V. Piatnytskyi, O.O. Zdorevskkyi, S.M. Perepelytsya, S.N. Volkov, Eur. J. Phys. D., **69**, 255 (2015).

[2] D.V. Piatnytskyi, O.O. Zdorevskkyi, S.M. Perepelytsya, S.N. Volkov, Ukr. J. Phys. **61**, 225 (2016)

Динаміка давидовських солітонів у молекулярних ланцюжках

Л.С. Брижик

(Інститут теоретичної фізики ім. М.М. Боголюбова НАН України)

Досліджено динаміку давидовських солітонів у молекулярних ланцюжках за наявності зовнішнього періодичного електромагнітного випромінювання. Показано, що за певних умов має місце так зване явище речету, тобто спрямлення руху солітонів під дією періодичного поля з нульовим середнім значенням за період. Доведено, що вирішальну роль для встановлення цього явища відіграє існування періодичного рельєфу Пайєрлса-Набарро, утвореного завдяки дискретності молекулярних ланцюжків, та дисипація енергії [1-2]. Так, у простих ланцюжках (з одним атомом в елементарній комірці або в молекулярних ланцюжках з просторовою симетрією елементарної комірки) явище речету наступає під

дією навіть простої гармонійної сили, а у ланцюжках з просторово несиметричною елементарною коміркою (у найпростішому випадку діатомному молекулярному ланцюжку) солітони набувають спрямленого руху під дією асиметричного за період періодичного поля (напр., бігармонійного).

Вивчено вплив температури на динаміку давидовських солітонів у молекулярних ланцюжках за наявності зовнішнього періодичного електромагнітного поля. Встановлено, що існує критичне значення температури, вище якого електрон переходить із зв'язаного локалізованого солітонного стану в стан вільного делокалізованого електрона, а вивільнена відповідна деформація ланцюжка, що була утворена солітоном, переходить у теплові коливання атомів. Доведена стабілізуюча роль температури в інтервалі нижче критичного значення для спрямленого руху давидовських солітонів у зовнішньому періодичному електромагнітному полі та показано, що в молекулярних ланцюжках має місце стохастичний резонанс у речет-динаміці солітонів [2], як це видно з наведеного нижче рисунку.

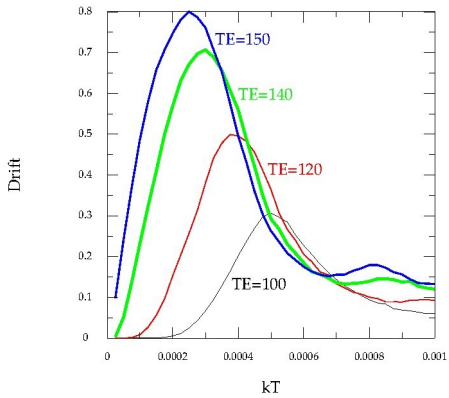


Рис. Залежність зсуву координати центру мас солітона за період коливань поля (в одиницях сталої гратки) від температури для декількох значень періоду коливань цього поля, наведених на графіку, у безрозмірних одиницях (деталі див. [2]).

Доведено, що явище речету є критичним по відношенню до інтенсивності поля та його періоду. Встановлено, що як саме явище речету, так і стохастичний резонанс істотно залежать від параметрів поля та молекулярного ланцюжка, а також від інтенсивності дисипації енергії.

[1] L. Brizhik, A. Eremko, B. Piette, W. Zakrzewski. Phys. Rev. E, **89**, 062905 (2014).
[2] L. Brizhik. Electromagn. Biol. Med., **34**, 132 (2015).

Зв'язування двох надлишкових електронів у бісолектронному стані

Л.С. Брижик

(Інститут теоретичної фізики ім. М.М. Боголюбова НАН України)

Доведено можливість зв'язування двох надлишкових електронів у ангармонічних одновимірних молекулярних ланцюжках у зв'язаному бісолітонному або бісолектронному стані [3-7]. Як приклад досліджено ланцюжки з кубічним та четвертним ангармонізмом. Бісолітонний стан утворюється, коли нелінійність системи, зумовлена електрон-фононною взаємодією, домінує над нелінійністю (ангармонізмом) ланцюжка, а бісолектронний ─ стан у протилежному випадку. Показано стабілізуючий вплив ангармонізму міжмолекулярної взаємодії у ланцюжку на залежність параметрів бісолітонів від їх швидкості при звукових та надзвукових швидкостях. Встановлено, що зв'язаний синглетний стан двох надлишкових електронів у ангармонічному ланцюжку може мати місце також з урахуванням кулонівського відштовхування між електронами, коли воно не є достатньо сильним порівняно з енергією зв'язування електронів у бісолітонний (бісолектронний) стан. Показано, що при слабкому міжелектронному відштовхуванні огинаюча бісолітона має дзвін-подібну форму, тобто має один максимум. При зростанні величини кулонівського відштовхування огинаюча розщеплюється на криву з двома максимумами, відстань між якими зростає зі зростанням відштовхування. Відповідні випадки наведено на рис.

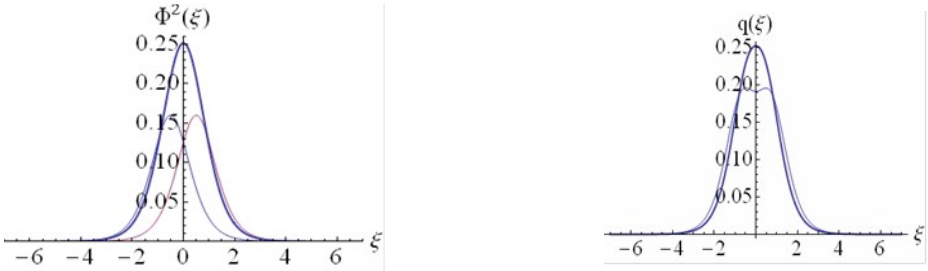


Рис. Зліва: Квадрати амплітуд одноелектронних (тонкі лінії) та бісолітонної (жирна лінія) хвильових функцій у бісолітонному стані за наявності помірного кулонівського відштовхування. Справа: розподіл густини заряду у бісолітонному стані у ланцюжку при двох значеннях кулонівського відштовхування: меншого, як на лівому рисунку (жирна лінія) та більшого (тонка лінія)

Визначено критичне значення величини кулонівського відштовхування, коли бісолітон розвалюється на два солітони. Відповідні аналітичні результати добре узгоджуються з результатами чисельного моделювання у широкому інтервалі параметрів досліджуваної задачі

[1] M.G. Velarde, L. Brizhik, A.P. Chetverikov, L. Cruzeiro, V. Ebeling, G. Röpke. Int. J. Quant. Chem., **112**, 565 (2012).
[2] M.G. Velarde, L. Brizhik, A.P. Chetverikov, L. Cruzeiro, V. Ebeling, G. Röpke. Int. J. Q. Chem., , **112**, 2598 (2012). DOI: 10.102/qua.23282.
[3] L. Brizhik, A.P. Chetverikov, V. Ebeling, G. Röpke, M.G. Velarde. Phys. Rev. B, **85**, 245105 (2012).
[4] L. Brizhik, A.P. Chetverikov, V. Ebeling, G. Röpke, M.G. Velarde. Ukr. J. Phys., **58**, 572 (2013).
[5] L. Brizhik, A.P. Chetverikov, V. Ebeling, G. Röpke, M.G. Velarde. Bound states of electrons in harmonic and anharmonic lattices. In: J.F.R. Archilla, N. Jiménez, V.J. Sánchez-Morcillo, L.M. García-Raffi (eds.) Quodons in mica: nonlinear localized travelling excitations in crystals. Springer Series in Materials Science, **221**, 319 (2015).

Енергетичний спектр та провідність 1d іонного провідника

І.В. Стасюк, Р.Я. Стеців, О.А. Воробйов
(*Інститут фізики конденсованих систем НАН України)*

Методом точної діагоналізації розраховано енергетичний спектр скінченного одновимірного квантового іонного (протонного) провідника, що описується гратковою моделлю, в якій частинки підлягають змішаній статистиці Паулі. Враховано іонне перенесення тунельного типу (параметр t), взаємодію між сусідніми іонами (параметр V), а також модулююче поле (параметр A), що походить від далекодії. Обчислено одночастинкові спектральні густини. Виходячи з аналізу їх форми у широкій області значень параметрів моделі і температури, встановлено можливість існування різних фаз: зарядовпорядкованої фази (CDW), фази типу моттівського діелектрика (MI) та фази суперфлюїду (SF), яка може бути аналогом суперіонної фази. Побудовано відповідні фазові діаграми. Наявність SF-фази підтверджено розрахунком дійсної частини функції Гріна частинок; у цій області бозонний корелятор, що визначає нестійкість стосовно появи надплинного стану, досягає максимальних значень (розбігаючись при $T \to 0$, $N \to \infty$). Перехід з CDW- до SF-фази, який відповідає переходу до суперіонного стану, відбувається при підвищенні температури або при відході від половинного заповнення частинок. Числовим розрахунком підтверджено, що при $T \neq 0$ фазові перетворення в 1d-випадку мають кросоверний характер. Із використанням теорії Кубо розраховано динамічну провідність.

Проаналізовано зміни коефіцієнтів провідності одновимірного іонного провідника при фазових переходах.

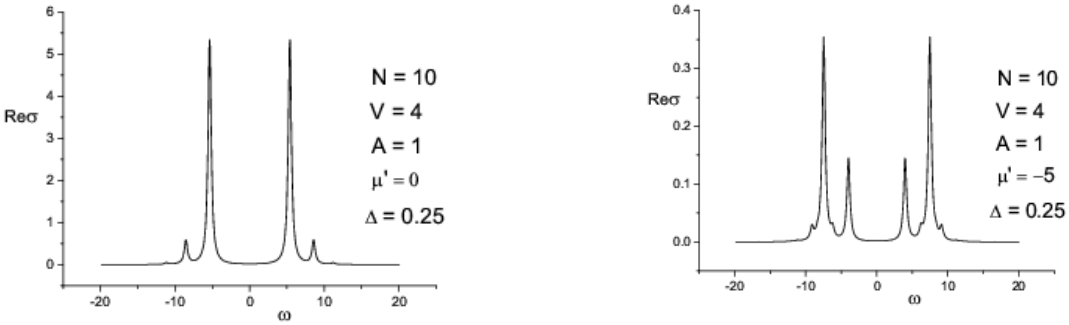


Рис. Залежність дійсної частини динамічної провідності одновимірного іонного провідника від частоти в CDW-фазі (μ' = 0) і в SF-фазі (μ' = -5). V = 4, t = 1.

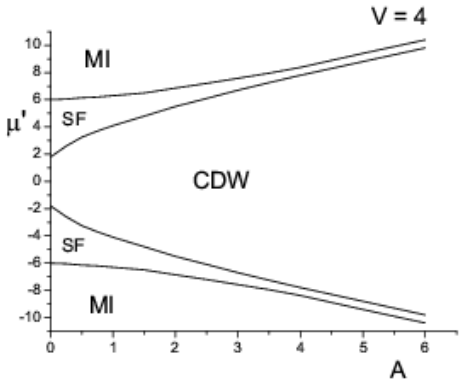


Рис. Діаграма стану одновимірного іонного провідника при T = 0 в залежності від величини модулюючого поля A. V = 4, t = 1.

Р.Я. Стеців, І.В. Стасюк, О. Воробйов. УФЖ, **59**, №5, 525 (2014).

Сильна орієнтаційна взаємодія в двокомпонентній суспензії наностриженів

Ю.О. Рєзніков
(*Інститут фізики НАН України)*

Виявлені сильні ефекти магнітно-індукованої анізотропії в немагнітних суспензіях наностриженів, допованих магнітними наночастинками. Досліджена суспензія немагнітних V_2O_5 стрижнів, допованих магнітними Fe_3O_4 наночастинками. Показано, що впорядкування магнітної компоненти суспензії магнітним полем призводить до орієнтації немагнітної компоненти. В ізотропній фазі суспензії магнітно-індукована орієнтація ланцюжків Fe_3O_4 частинок орієнтує V_2O_5 стрижні за рахунок стеричної взаємодії. В нематичній фазі суспензії переорієнтація директора рідкого кристалу відбувається в полі ≈ 50 Гаус, набагато меншому ніж ≈ 5 кГаус, потрібному для чистої суспензії V_2O_5.

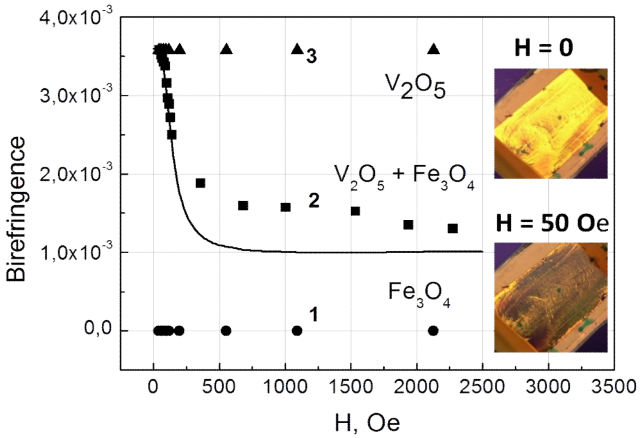


Рис. Залежність двопроменезаломлення суспензії від магнітного поля. (1) - кільця: суспензія Fe_3O_4 частинок, ϕ_f= 0.02%; (2) – квадрати: суспензія Fe_3O_4 частинок та V_2O_5 стрічок, ϕ_{vp}= 0.9 %; ϕ_f= 0.02 %; (3) –трикутники: суспензія V_2O_5 стрічок, ϕ_{vp}= 0.9 %. Суцільна крива - прорахована залежність для суспензії Fe_3O_4 частинок та V_2O_5 стрічок. Фотографії, взяті для полів H = 0 andH = 50 E, представляють комірки, які відносяться до кривої (2).

S. Kredentser, O. Buluy, P. Davidson, I. Dozov, S. Malynych, V.Reshetnyak, K. Slyusarenko, Yu. Reznikov. Soft Matter**, 9,** 5066 (2013).

Оптичне та електричне маніпулювання ланцюжками наночастинок за допомогою топологічних дефектів у рідких кристалах

Ю.О. Рєзніков
(*Інститут фізики НАН України)*

Можливість впорядкування та маніпулювання наночастинками є перспективним завдяки багатообіцяючим застосуванням у багатьох галузях, зокрема, в біотехнологіях, нанофотоніці та матеріалознавстві. Запропоновано новий підхід маніпулювання наночастинками, який базується на використанні топологічних дефектів, а саме дисклінацій, у рідких кристалах. Підхід базується на здатності дисклінацій захоплювати наночастинки і можливості керування положенням дисклинацій світлом та електричним полем. Запропонований спосіб дозволяє переносити велику кількість наночастинок на відстані, які досягають декількох сантиметрів. Продемонстровано можливість створення як єдиного ланцюжка наночастинок, так і масиву лінійних 1D та дугоподібних 2D ланцюжків. При опроміненні фоточутливої рідкокристалічної матриці або прикладанні електричного поля спостерігалося обертання, лінійне зміщення та деформація ланцюжків наночастинок. Завдяки повній реверсивності запропонованого методу а також стабільності протягом тривалого часу він є перспективним для застосувань у задачах транспортування наночастинок і створення нових метаматеріалів.

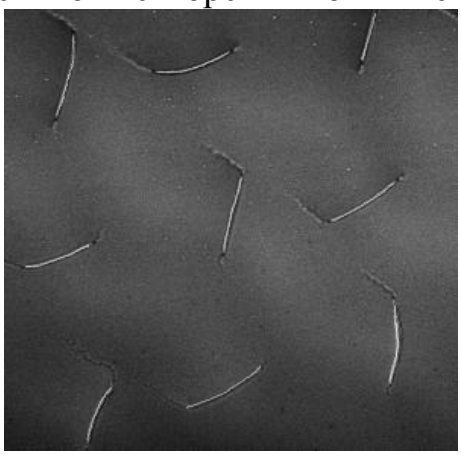


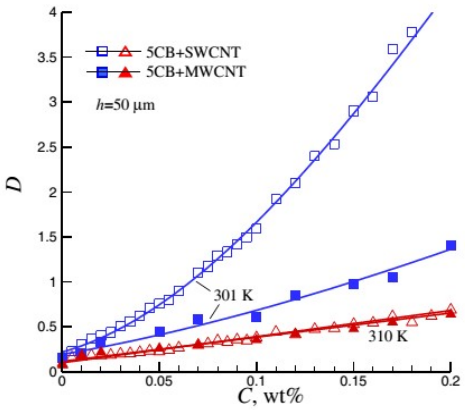
Рис. Масив 2D дугоподібних ланцюжків флуоресцентних квантових точок.

D. Kasyanyuk, P. Pagliusi, A. Mazzulla,V. Reshetnyak,Yu. Reznikov, C. Provenzano, M. Giocondo, M. Vasnetsov, O.Yaroshchuk & G.Cipparrone. Scientific Reports, **7**, 20742 (2016).

Властивості дисперсій вуглецевих нанотрубок в нематичному рідкокристалічному середовищі

Л.М. Лисецький
(Інститут сцинтиляційних матеріалів НАН України)

Вперше експериментально показано і проаналізовано різницю оптичних та електрофізичних властивостей дисперсій одностінкових та багатостінкових вуглецевих нанотрубок (ВНТ), диспергованих в нематичному рідкокристалічному середовищі. Показано, що в нематичній фазі коефіцієнт екстинкції одностінкових ВНТ істотно (в ~3 рази) вище за рахунок більшої питомої поверхні. В ізотропній фазі тих самих систем ця різниця зникає – оптична густина для всіх типів нанотрубок описується аналогічними залежностями згідно закону Бугера-Ламберта-Бера. Вплив одностінкових ВНТ на діелектричну проникність нематичних рідких кристалів твкож більш істотний, причому ступінь і характер зміни діелектричної проникності при внесенні ВНТ може бути різним в залежності від низки факторів – чистота використаних ВНТ, чистота (наявність власних носіїв заряду) нематичної матриці тощо, причому ці відмінності є значними при низьких частотах і стають неістотними при підвищенні частоти. Ці результати дозволяють проводити оптимізацію складу композитних матеріалів на основі рідких кристалів і ВНТ в залежності від вимог конкретних застосувань.

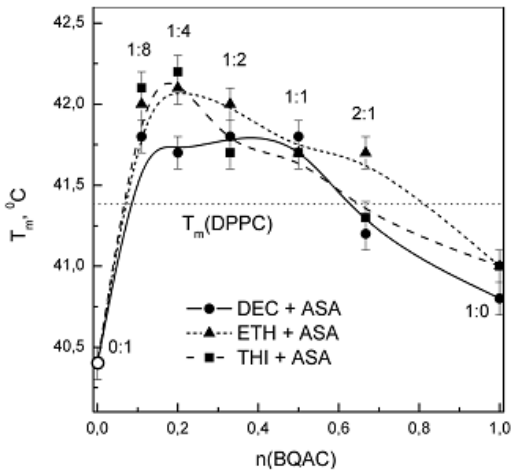


[1] L.N. Lisetski, A.P. Fedoryako, A.N. Samoilov, S.S. Minenko, M.S. Soskin, N.I. Lebovka. Eur. Phys. J. E., **37**, 68 (2014).

Дослідження біологічно релевантних субстанцій у фосфоліпідних мембранах

Л.М. Лисецький
(Інститут сцинтиляційних матеріалів НАН України)

Вперше показано, що одночасне внесення біологічно релевантних субстанцій (БРС) різної хімічної природи в фосфоліпідні мембрани може призводити до їх істотно неаддитивного впливу на температури фазових переходів. Зокрема, за умов специфічної взаємодії БРС з утворенням міжмолекулярних асоціатів зниження температури переходу в рідкокриствлічну L_α-фазу, яке спостерігається при внесенні кожного з допантів окремо, змінюється на підвищення при їх спільній дії. З точки зору молекулярної фізики, віднайдений ефект інтерпретується на основі аналогії з впливом немезогенних допантів на фазові переходи в термотропних рідких кристалів. З точки зору можливих медико-біологічних застосувань, це моделює особливості мембранотропної дії кількох лікарняних препаратів при їх спільному застосуванні. Віднайдений ефект може слугувати основою для розвитку підходів і методів передклінічних випробувань розроблюваних лікарських препаратів.



[1] N.A. Kasian, V.A. Pashynska, O.V. Vashchenko, A.O. Krasnikova, A. Gomory, M.V. Kosevich, L.N. Lisetski. Mol. BioSystems., **10**, 3162 (2014).

Дифузія колоїдних частинок в нематичному рідкому кристалі

Б.І. Лев

(Інститут теоретичної фізики ім. М.М. Боголюбова НАН України)

Найважливішим результатом у даній тематиці можна вважати результат із дифузії колоїдних частинок у нематичному рідкому кристалі. Знайдені умови супердифузій, звичайної та субдифузії Броунівських частинок у рідкому кристалі та відкрито ефект впливу колективної молекулярної переорієнтації на рух колоїдних частинок у нематичному рідкому кристалі. Кожна колоїдна частинка створює деформацію пружного поля директора, яка в залежності від швидкості руху буде слідувати або ні за самою колоїдною частинкою. Результати експерментального спостереження представлені на рис.2. З них можна зробити висновок, що на малих часах деформації директора не встигають слідувати за частинкою і рух визначається тільки зовнішніми деформаціями директора, а на часах, співвимірних із часом релаксації директора, перебудова деформаційної шуби тормозить звичайний тепловий рух частинки, який на великих часах переходить у звичайну дифузію. Поява таких сил схематично зображена на рис. 3. Дослідження динамічних рівнянь і обробка експериментальних результатів привели до висновку, що спостережувані ефекти не гаусові, що можна побачити на останньому приведеному рис. 4.

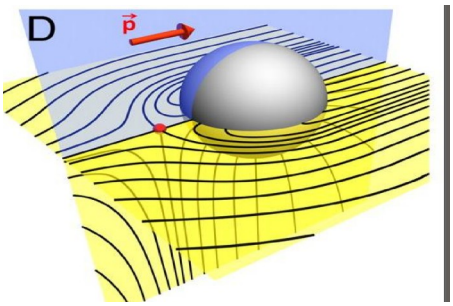


Рис.1

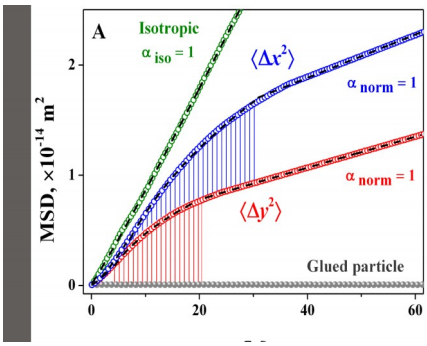


Рис.2

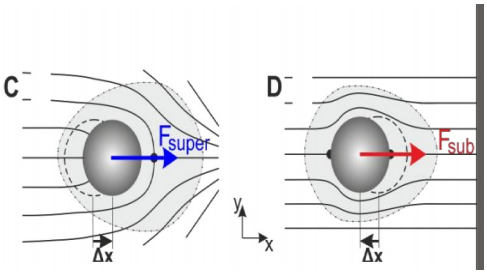


Рис.3

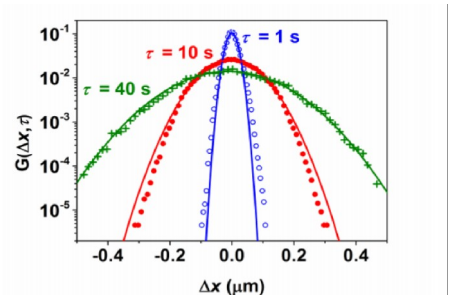


Рис.4

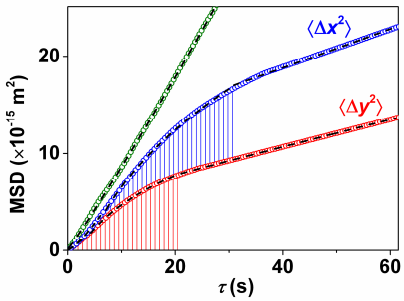
T. Turiv, I. Lazo, O. Brodyn, B. Lev , V. Reiffenrath, V. G. Nazarenko, O. D Lavrentovych. Science, **342**, 1354 (2013).

Експериментальні дослідження дифузії колоїдних частинок у нематичному рідкому кристалі

В.Г. Назаренко

(Інститут фізики НАН України)

Броунівський рух - хаотичний рух колоїдних частинок, який випливає з їхніх зіткнень із молекулами розчинника - контролює транспортні процеси в таких комплексних системах як живі клітини. У простому розчиннику, якщо вимірювати відстань яку проходить колоїдна частинка (її зсув) при досить довгих часах, цей безладний рух буде підпорядковуватися простому співвідношенню: середній квадрат зміщення лінійно пропорційний до часу. Однак сучасні дослідження складних систем (наприклад, концентрованих розчинів білків) показали відхилення від цієї класичної поведінки, які викликані локальними флуктуаціями в складі і структурі середовища навколо колоїду. В нашій роботі наведено новий приклад "аномальної дифузії" колоїдів у середовищі, яке являє собою рідкий кристал (рідка фаза, що має дальній орієнтаційний порядок). Ми показали, що теплові флуктуації орієнтації молекул розчинника самі можуть передавати момент імпульсу до колоїда і, таким чином, або пришвидшувати, або сповільнювати рух цієї частинки. Експериментально показано, що існує критичний час, зазвичай в діапазоні характерного часу релаксації директора, нижче якого нормальний режим броунівського руху, $\left\langle \Delta r^2(\tau) \right\rangle \propto \tau^{\alpha}$, де $\alpha = 1$, змінюється на аномальний. У залежності від використовуваних нематичних матеріалів аномальний броунівський рух може бути як субдифузивним, $\alpha < 1$, так і супердифузивним, $\alpha > 1$. Побудовно модель, яка адекватно описує аномальну дифузію і є наслідком зв'язку між динамікою колоїдних частинок і тепловими флуктуаціями директора навколишнього нематика. Хоча в даному дослідженні розглядаються виключно нематичні рідкокристалічні матеріали, ми вважаємо, що спостережувана аномальна дифузія характерна для будь-якого дисперсійного середовища із пониженою симетрією і орієнтаційним порядком. Отримані в роботі результати мають великий потенціал практичного застосування в біології та медицині. Аномальна дифузія колоїдних частинок у нематичному рідкому кристалі переформатовує наші уявлення стосовно функціонування клітини, а саме, локалізації іонних каналів, дифузії холестеролу, доставки глюкози і т.д.



В ізотропній рідині середній квадрат зміщення лінійно пропорційний до часу, $\left\langle \Delta r^2(\tau) \right\rangle = 6D\tau$. У рідкому кристалі, теплові флуктуації орієнтації молекул можуть передавати момент імпульсу до колоїда і, таким чином, або пришвидшувати, або сповільнювати рух цієї частинки.

[1] T. Turiv, I. Lazo, A. Brodin, B. I. Lev, V. Reiffenrath, V. G. Nazarenko, O. D. Lavrentovich. Science **342**, 1351 (2013).

[2] T. Turiv, A. Brodin, V. Nazarenko. Condensed Matter Physics, **18**, 23001 (2015).

[3] T. Turiv, A. Brodin, V. Nazarenko. Ukr. J. Phys., **59**, 775 (2014).

Класифікація нематичних колоїдів за точковими групами симетрії

В.М. Пергаменщик
(Інститут фізики НАН України)

Нематичні колоїди є принципово відмінними від звичайних колоїдів на основі ізотропних рідин. У теорії взаємодії колоїдних частинок у нематику, аналогічно до електростатики, природно виникають мультипольні моменти: пружні заряди, диполі, квадруполі тощо. Але тензор пружного мультиполя має ранг на одиницю більший за ранг свого електростатичного відповідника: пружний заряд є вектором, а пружний диполь – тензором другого рангу [1-3]. Отже, пружні диполі значно більш складні і різноманітні, ніж електростатичні. В роботі [1] отримано повну класифікацію можливих пружних диполів. Пружний диполь є тензором другого рангу, який повністю характеризується коефіцієнтами ізотропії d, анізотропії Δ і кіральності C, а також певним двокомпонентним вектором амплітуди γ. Показано, що є 12 типів пружних диполів із різними ненульовими коефіцієнтами: 4 синглети (один коефіцієнт), 1 квінтет (п'ять коефіцієнтів), 1 квартет, 2 триплети і 4 дублети. Для всіх 12 типів знайдено точкові групи симетрії і форми, які їх представляють. Введено розділення на симетрію форми і повну симетрію поля директора, які відповідають потенціальним і вихровим полям в електродинаміці. Як приклад, показано, що азимутальне поверхневе зчеплення може зробити кіральний диполь з колоїду, який має квадрупольну симетрію форми [2]. Виведено потенціали взаємодії між усіма дипольними синглетами і дублетами - 14 потенціалів, з яких лише один був відомим раніше. Нижче приведено таблицю дипольних синглетів, в якій вказано ненульовий коефіцієнт, максимальну і нижчу чисту симетрію, а також можливі форми колоїдів і поля директора, що цим симетріям відповідають, (див. рис.)

У роботі [3] теоретично і експериментально продемон-стровано існування і взаємодію двох можливих квадруполів, планарного, "P", (типу веретена) і т.зв. кільця Сатурна, "S", моменти яких відрізняються лише знаком, як було передбачено в наший роботі [3]. З колоїдів лише P або S типів не можна побудувати квадратної ґратки, але застосувавши обидва типу – можна, що й продемонстровано в роботі [3].

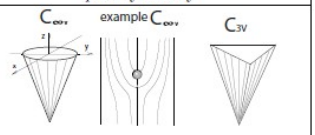
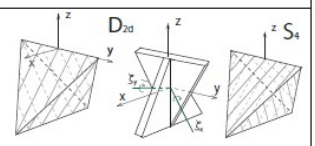
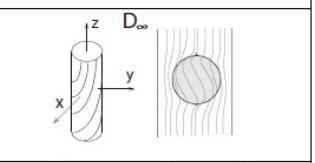
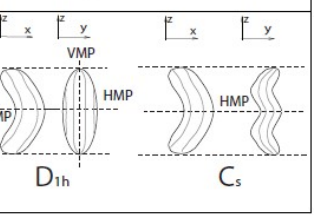
Nonzero coefficient	Maximum symmetry	Lower pure symmetries	Type of pure dipole	Shapes representing pure symmetry
d	$C_{\infty v}$;	C_{nv}, $n \geq 3$	isotropic (uniaxial dipole)	
Δ	D_{2d};	S_4	anisotropic (mirror dipole)	
C	D_∞;	D_n, $n \geq 3$	chiral (uniaxial helicoid)	
γ	D_{1h};	C_s	longitudinal (z dipole)	

Рис. Ця таблиця показує разючу різницю між фізикою нематичних колоїдів і електростатикою з її єдиним диполем. Можна сказати, що аналогія між електростатичною і пружною мультипольними взаємодіями є лише в однаковій залежності від відстані.

В роботі [4] показано, що класифікацію пружних диполів у нематику можна застосувати для колоїдів у холестерику, якщо розмір колоїду значно більший за період холестеричної спіралі. Замість класифікації симетрій збурення директора в холестерику класифікуються симетрії збурення нормалей до холестеричних шарів. У результаті є відповідність між γ і d типами пружних диполів в нематику і холестерику. Симетрії колоїдних частинок і їх зміну під дією лазерного променя продемонстровано експериментально.

[1] V.M. Pergamenshchik, V.A. Uzunova. Phys. Rev. E, **83**, 021701 (2011).
[2] V.A. Uzunova and V.M. Pergamenschik. Phys. Rev. E, **84**, 031702 (2011).
[3] U.M. Ognysta, A.B. Nych, V.A. Uzunova, V.M. Pergamenschik, V.G. Nazarenko, M. Škarabot, I. Muševič. Phys. Rev. E, **83**, 041709 (2011).
[4] J.S. Evans, Y. Sun, B. Senyuk, P. Keller, V.M. Pergamenshchik, T. Lee, I. I. Smalyukh. Phys. Rev. Lett., **110**, 187802 (2013).

Статистична механіка агрегації в анізотропних рідинах: кінетична енергія агрегатів і універсальні степеневі залежності далеко від критичності

В.М. Пергаменщик
(Інститут фізики НАН України)

В роботі [1] було вперше експериментально підтверджено агрегацію плоских молекул антрахінонових барвників у нематику, який є анізотропною рідиною [1]. В роботах [3-4] запропоновано і аналітично розв'язано модель оборотної агрегації в анізотропних розчинниках за малих концентрацій *c* розчинюваної речовини. Агрегат, *n*-мер, є гнучка лінійна молекула, що складається з *n* молекул розчинюваної речовини. Ця лінійна молекула взаємодіє з анізотропією нематика. Показано, що кінетична енергія агрегатів (на яку досі практично не звертали уваги, обмежуючись внеском лише конформацій у статсуму) відіграє унікальну роль у термодинамічно рівноважному стані агрегації. Кінетична енергія *n*-мерів різної степені гнучкості змодельована залежністю n^q , де *q* визначається довжинами когерентності різних поступально-обертових мод (*q=5* для твердого стрижня і *q=0* для дуже гнучкого ланцюжка). Знайдено, що концентрація *n*-мерів має степеневу залежність від концентрації розчинюваної речовини *c*, яка повністю визначається параметром *q*, а відтак – їхньою кінетичною енергією. Показано, що анізотропія нематика посилює аґрегацію. Більше за те, на відміну від агрегації в ізотропних рідинах, агрегація в анізотропній рідині має два суттєво різних режими – для малих *c* і великих *c*, у відповідності до експерименту. Відповідно, повна кількість всіх агрегатів c_a в нематику дається універсальними степеневими законами, c_{a1} для малих c , і c_{a2} для великих *c*, які визначаються лише параметром q:

$$c_{a1} = \left(\frac{q}{q+1}\right)\exp\left(-\frac{\lambda}{q+2}\right)c^{(q+1)/(q+2)},$$

$$c_{a2} = A(1 - ac^{-1/(q+1)}) + Cc^{q/(q+1)}$$

де коефіцієнти λ, *A, a*, і *C* залежать від багатьох параметрів. Точку кросоверу між режимами знайдено аналітично. Рисунок демонструє обидва режими, а також добру відповідність наближених аналітичних результатів і чисельних розрахунків.

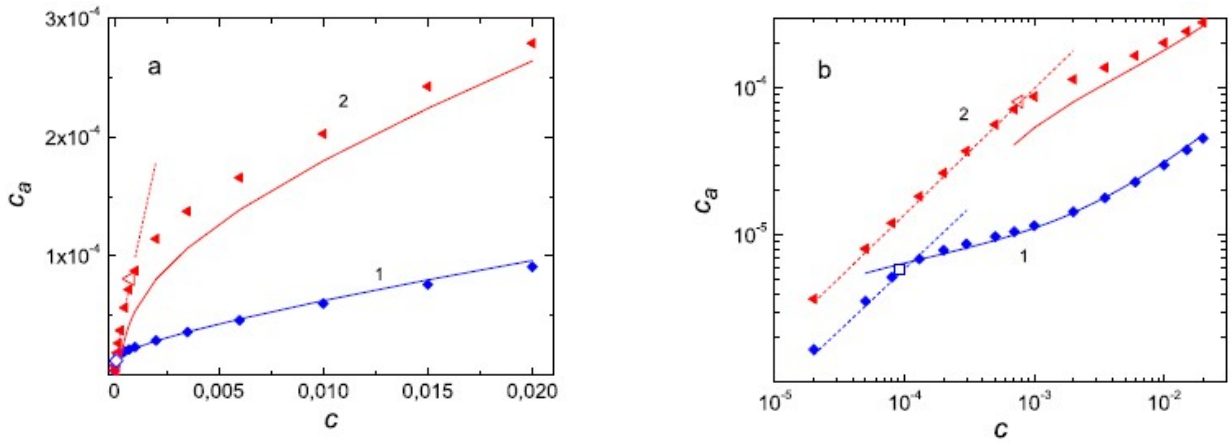


Рис. Залежність $c_a(c)$: два режими агрегації для *q=4* (крива 1) і *q=5* (2). (a) лінійний масштаб, (b) *log-log* масштаб, який демонструє степеневу залежність для малих і для великих *c*. Символи – чисельний розрахунок, суцільні криві – теоретичний режим 2, штрихові – теоретичний режим 1. Порожні символи – точки кросоверу між двома режимами.

[1] V.M. Pergamenschik. J. Korean Phys. Soc. **60**, 333 (2012).
[2] V.M. Pergamenschik. J. Stat. Mech. P 05016 (2012).
[3] V.M. Pergamenschik. Eur. Phys. J. Special Topics **216**, 219(2013).
[4] P.V. Soroka, V.M. Pergamenshchik, O.P. Boiko, Yu.L. Slominskiy, V.Ya. Gayvoronsky, L.N. Lisetski, S.V. Yakunin, V.G. Nazarenko. Mol. Cryst. Liq. Cryst., **589**, 96 (2014).

Самозбірка окремих одностінних вуглецевих нанотрубок у квазіупорядковані агрегати, яка наведена катіонним порфірином

В.О. Карачевцев, Є.С. Заруднєв, О.М. Плохотниченко, В.С. Леонтьєв
(Фізико-технічний інститут низьких температур ім. Б.І. Вєркіна НАН України)

Недавно нами спостерігалось несподіване явище, що полягало у незвичайній самозбірці окремих одностінних вуглецевих нанотрубок (ОВНТ) у квазіупорядковані агрегати, в яких нанотрубки відділені одна від одної декількома нанометрами [1]. У цих дослідженнях ізольовані нанотрубки, що покриті аніонним полімером (гомополінуклеотид poly(rC)), утворюють агрегати у суспензії при додаванні малих доз молекул катіонного порфірину (TMPyP4). Структура цього порфірину така, що чотири позитивних заряди цієї молекули розташовані по одному симетрично на бокових групах. У

результаті, різні фрагменти молекули порфірину здатні одночасно зв'язуватися з двома аніонними полімерами, які адсорбовані на різних нанотрубках. Ці самозбірки стабільні і флотують у воді протягом декількох днів, на відміну від звичайних джгутів нанотрубок (див. рис.). Така різниця обумовлена тим, що молекули порфірину не лише з'єднують нанотрубки в наноагрегати, а й укріплюють біополімер, накручений на окрему нанотрубку, зшиваючи його сусідні витки. Методом молекулярної динаміки продемонстровано та підтверджено експериментально, що вуглецеві нанотрубки в таких агрегатах упорядковані та ізольовані одна від одної на відстані у декілька нанометрів. Таким чином відбувається самоорганізуюча збірка з індивідуальних ОВНТ у водній суспензії, результатом якої є створення агрегату зі щільно упакованих та орієнтованих індивідуальних ОВНТ. Процес самоорганізації може бути контрольованим завдяки вибору дози допування порфірином.

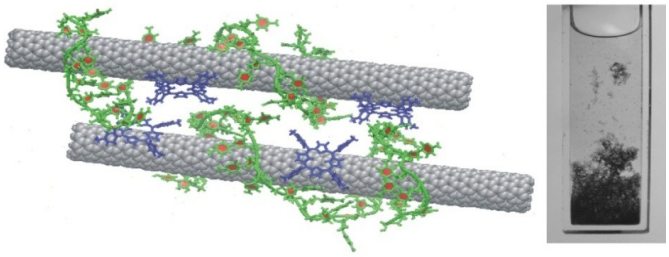


Рис. Зліва показано результат моделювання методом молекулярної динамики: зображення самозбірки окремих двох ізольованих нанотрубок, що покриті аніонним полімером (олігонуклеотид $(rC)_{45}$ (зелений)), яка відбувається завдяки 4 молекулам катіонного порфірину (TMPyP4). Справа ─ фотографія стабільної агрегації нанотрубок з адсорбованим poly(rC), яка наведена TMPyP4.

[1] E.S. Zarudnev, A.M. Plokhotnichenko, V.S. Leontiev, I.A. Levitsky, V.A. Karachevtsev. J. Material Chemistry, **22**, 10804 (2012).

Екситонне перенесення енергії між вуглецевими нанотрубками у поступово зростаючих, самозбираючих наноструктурах

В. О. Карачевцев, О. М. Плохотниченко, О.Ю. Гламазда, В. С. Леонтьєв
(ФТІНТ ім. Б.І. Вєркіна НАН України)

Були проведені люмінесцентні дослідження нанозбірок одностінних вуглецевих нанотрубок (ОВНТ) та виявлено і вивчено екситонне перенесення енергії між ізольованими напівпровідниковими ОВНТ у наноструктурах, що самозбираються у квазіупорядковані агрегати у водні суспензії при додаванні малих доз молекул катіонного порфірину (TMPyP4) [1]. При збірці нанотрубок в агрегати попадають й металеві нанотрубки, які гасять свічення напівпровідникових нанотрубок. Гасіння зростає з ростом концентрації порфірину. Крім того, з ростом концентрації порфірину спостерігається перерозподіл інтенсивності свічення у різних полосах у суспензії, що пов'язано з перенесенням електронного збудження від нанотрубок з більшою шириною забороненої зони до нанотрубок із меншою шириною зони (див. рис.). Була запропонована модель переносу енергії між напівпровідниковими ОВНТ та оцінена швидкість перескоку екситонів ($0{,}6 \times 10^{10}$ c^{-1}) між двома такими нанотрубками, розташованими на відстані 2,3 нм одна від одної. Такі нові щільно упаковані збірки нанотрубок відкривають великі можливості для використання їх як фотоактивних матеріалів для різних застосувань в нано-оптоелектроніці та фотоніці.

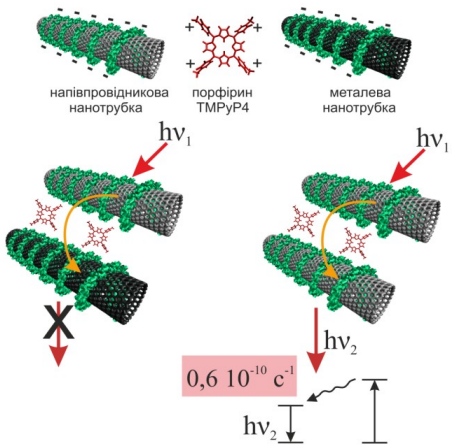


Рис. Схема, яка пояснює створення агрегатів із двох напівпровідникових або одної напівпровідникової та одної металевої нанотрубок, що покриті аніонним полімером (олігонуклеотид $(rC)_{45}$, зелений), за допомогою молекул катіонного порфірину (TMPyP4) (рожевий). Стрілки показують екситонне перенесення енергії між ізольованими вуглецевими нанотрубками, яке супроводжується свіченням або його гасінням металевою нанотрубкою.

[1] V.A. Karachevtsev, A.M. Plokhotnichenko, A.Yu. Glamazda, V.S. Leontiev, I.A. Levitsky. Phys. Chem. Chem. Phys., **16**, 10922 (2014).

Нова система багатопоточної паралельної оптимізації спектрів поглинання біологічно активних речовин

Г.В. Шестопалова

(Інститут радіофізики та електроніки ім. О.Я.Усикова НАН України)

Для аналізу даних спектрофотометричного титрування побудовано нову систему багатопоточної паралельної оптимізації спектрів поглинання біологічно активних речовин (БАР або ліганд) із використанням генетичних алгоритмів та створено програмний модуль розрахунку параметрів гетероасоціації у системах ліганд1-ліганд2 з урахуванням самоасоціації кожного ліганду з використанням різних модифікацій генетичного алгоритму для оптимізаційного пошуку параметрів гетероасоціації лігандів. Тестування нової програми оптимізації проведено на системах ліганд1-ліганд1, ліганд1-ліганд2. Розраховано константи само- та гетероасоціації для сумішей лігандів: профлавіну, етидію бромиду, похідної актиноцину, флавінмононуклеотиду. Розроблено та проведено апробацію нової моделі комплексоутворення ДНК із різними за типом БАР для інтерпретації даних мікрокалориметрії - розрахунку параметрів зв'язування лігандів із ДНК при будь-якому співвідношенні їх концентрацій. Встановлено рівноважні константи та термодинамічні параметри зв'язування у системах, що містять два класи біологічно активних сполук (подвійні системи) та ДНК із двома різними класами біологічно активних сполук (потрійні системи). У широкому діапазоні співвідношень концентрацій лігандів та різних значеннях параметрів зв'язування побудовано теоретичні залежності зміни питомої теплоємності комплексів ДНК-ліганд1-ліганд2 від температури та розраховано термодинамічні параметри плавлення. Отримані результати необхідні для побудови моделей взаємодії ДНК із біологічно активними сполуками, які є лікарськими засобами протипухлинної дії.

[1] D.A.Beshnova, E.G. Bereznyak, A.V. Shestopalova, M.P. Evstigneev. Biopolymers, **95,** 216 (2011).
[2] Ie. Iermak. J. Applied Electromagnetism, **13**, 22 (2011).
[3] E. V. Dukhopelnikov, E. G. Bereznyak, A. S. Khrebtova, A. O. Lantushenko, A. V. Zinchenko. J. Therm. Anal. Calorim., **111**, 1827 (2013).
[4] Е.В. Духопельников. Біофізичний Вісник, **31,** 58 (2014).
[5] А.А. Герус. Біофізичний Вісник, **32**, 13 (2014).
[6] E. Bereznyak, N. Gladkovskaya, E. Dukhopelnykov, A. Gerus, A. Lantushenko, M. Evstigneev. AIMS Biophysics, **2**, 440 (2015). *DOI:* 10.3934/biophy.2015.4.423
[7] А.С. Хребтова, Н.А. Гладковская, Е.Г. Березняк, Е.В. Духопельников, А.В. Фомин, А.В. Зинченко. Біофізичний Вісник. **33,** 35 (2015).

[8] M. P. Evstigneev, A.V. Shestopalova. Application of Computational Techniques in Pharmacy and Medicine. Series: Challenges and Advances in Computational Chemistry and Physics. Structure, Thermodynamics and Energetics of Drug-DNA Interactions: Computer Modeling and Experiment. Springer, Netherlands. Chapter 2, 21-58 (2014).

[9] Е.Г. Березняк, Е.В. Духопельников, Н.А. Гладковская, А.С. Хребтова, Д.А. Песина, О.В. Хорунжая.В., В.В. Костюков, М.П. Евстигнеев Термодинамика комплексообразования лигандов с нуклеиновыми кислотами в водном растворе: Монографія. М.: Вузовский учебник: НИЦ ИНФРА-М, 2015. 166 с. ISBN 978-5-9558-0417-0 (Научная книга), ISBN 978-5-16-102668-7 (ИНФРА-М, online).

Удосконалення Інтернет-бази даних ProtNA-ASA

А.В. Шестопалова

(Інститут радіофізики та електроніки ім. О.Я.Усикова НАН України)

Регулярно проводиться удосконалення розробленої у відділі біологічної фізики Інтернет-бази даних ProtNA-ASA (www.protna.bio-page.org, див. рис.), яка використовується для дослідження механізмів білково-нуклеїнового впізнавання, на підставі змін світових баз даних PDB та NDB за 2011-2015 рр. та даних власних досліджень. На сайт додано 49 структур білково-нуклеїнових комплексів із рівнем роздільної здатності, кращої, ніж 1.9Å. Для цих структур виконано розрахунки конформаційних параметрів і площ доступної поверхні атомів ДНК у складі білково-нуклеїнових комплексів та значень електростатичних потенціалів вільної ДНК і ДНК у складі комплексів із білками. Статистика відвідувань бази даних в Інтернеті: 2973 загальних звернень, з яких 395 за період з 1 березня по 1 грудня 2015; звернення відбувалися з 466 унікальних *IP*-адрес (за період з 1 березня по 1 грудня 2015 звертання відбувалися з 96 нових *ip*-адрес).

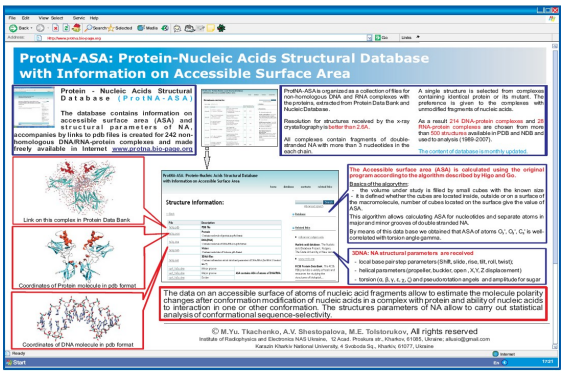


Рис. Веб-сторінка Інтернет-бази даних ProtNA-ASA (www.protna.bio-page.org)

Методами біоінформатики виконано дослідження розподілу нуклеотидів з альтернативними конформаціями нуклесомної ДНК за даними статистичного аналізу 14 корових часток нуклеосом із PDB бази даних. Враховуючи встановлену нами конформаційну варіабельність цукрово-фосфатного кістяка ДНК у складі нуклеосом, сиквенс-специфічність його переходів в альтернативні конформації і високий вміст нуклеотидів з альтернативними конформаціями на поверхні нуклеосомної ДНК, що безпосередньо не взаємодіє з гістоновим кором, можна припустити, що такі переходи необхідні і для компактизації ДНК, і для правильного позиціонування нуклеосоми при взаємодії з гістонами, і для непрямого впізнавання іншими білками "своїх" сайтів на нуклеосомній ДНК.

[1] А.В.Шестопалова, М.Ю. Житникова, Е.П. Борискина Полиморфизм ДНК и проблема белково-нуклеинового узнавания: монографія. — LAP: Lambert Academic Publishing, Saarbrucken, Germany, 2014-03-25, 112 с., ISBN 978-3-659-30140-7.

[2] M.Yu. Zhitnikova, O.P. Boryskina, A.V. Shestopalova. Nucleosome as an example of a nanosystem formation: structural dynamics of nucleosomal DNA, pp.95-128. Chapter 4. In book: "Nanobiophysics: Fundamentals and Applications", Pan Stanford Publishing, 2015, CRC press, Taylor & Francis Group, NY.

Анотації вибраних результатів наукових досліджень

1. Статистична фізика

1.1 Аналітичні методи в теорії м'якої речовини

Вивчено роль одночастинкового та парного конденсатів у бозе-системах із довільною інтенсивністю взаємодії. Показано, що частки одночастинкового та парного конденсатів суттєво залежать від повної густини системи. Для розріджених газів майже всі частинки знаходяться в одночастинковому конденсаті. Доведено, що при густині рідкого гелію частка одночастинкового конденсату є меншою за 10%, що узгоджується з експериментальними даними із непружного нейтронного розсіювання. Знайдено основні термодинамічні характеристики системи та проаналізовано спектр одночастинкових збуджень (О.С. Пелетминський, С.В. Пелетминський, Ю.М. Полуектов, ІТФ ім. О.І.Ахієзера, ННЦ ХФТІ НАН України).

Досліджено основний стан та одночастинкові збудження бозе-ейнштейнівського конденсату взаємодіючих атомів та їх двоатомних зв'язаних станів. Показано, що залежно від величини енергії зв'язку система може існувати у двох фазах: атомарно-молекулярного конденсату і конденсату молекул. Знайдено основні термодинамічні характеристики фаз і критерії їх стійкості. Показано, що в обох фазах є дві гілки колективних збуджень: звукова та з енергією активації (О.С. Пелетминський, С.В. Пелетминський, Ю.М. Полуектов, ІТФ ім. О.І.Ахієзера, ННЦ ХФТІ НАН України).

У матричній формі сформульовано динамічну теорію збурень для розрахунку спектрів колективних збуджень і часових кореляційних функцій слабонерівноважних систем. На прикладі аналітичних виразів для перших поправок теорії збурень показано, що при цьому забезпечується виконання правил сум для часових кореляційних функцій у відповідних порядках теорії збурень. Розглянуто дві можливості для застосувань такої теорії, коли як малий параметр виступає: значення хвильового вектора, що дозволяє описувати ефекти виходу з гідродинамічного режиму, або ж перехресні корелятори, що описують взаємодію між модами різної природи. Показано, що перший варіант розвитку теорії ефективний у тих випадках, коли необхідно мати аналітичні вирази для гідродинамічних кореляційних функцій, а інший дозволяє врахувати взаємодії між модами основних процесів і є застосовним у широкому інтервалі значень хвильового вектора. Досліджено колективну динаміку бінарних нейтральних та іонних сумішей. Отримано вирази для обчислення поправок теорії збурень для узагальнених колективних мод у бінарних іонних та нейтральних сумішах, що викликані перехресними кореляціями між в'язко-еластичними та мас-концентраційними

змінними в рамках шестизмінної моделі. Проведено порівняльний аналіз отриманих результатів і виявлено відмінності у поведінці систем заряджених і нейтральних частинок, що можуть спостерігатися експериментально (І.М.Мриглод, В.М.Купоров, ІФКС НАН України).

Одним із актуальних напрямків фізики м'якої речовини, що має цікаві перспективи технологічних застосувань, є фізика наноплинів. Через концентрацію наночасток та їхні характеристики (розмір, маса, заряд тощо) можна суттєво впливати на основні фізичні властивості наноплинів. На прикладі простої моделі бінарної суміші досліджено вплив ефектів масової асиметрії на процеси дифузії, в'язкоеластичну поведінку та особливості локального структуроутворення із формуванням динамічних асоціатів. Проаналізовано поведінку спектрів колективних збуджень у такій системі в залежності від параметра масової асиметрії (І.М.Мриглод, ІФКС НАН України).

Важливу інформацію про динамічні властивості складних плинів і сумішей містять узагальнені коефіцієнти переносу. Базуючись на строгих співвідношеннях для ядер переносу, що були отримані нами в рамках статистичної узагальненої гідродинаміки раніше, проаналізовано взаємозв'язки між коефіцієнтами переносу, які дозволяють обмежити їх число до мінімально необхідного рівня та встановити кореляції між дисипативними процесами різної природи. Інша актуальна проблема у цьому ж напрямі – співвідношення між різними означеннями узагальнених коефіцієнтів переносу, що використовуються в реальних і комп'ютерних експериментах. Показано, що розв'язок цієї проблеми можна представити у вигляді певного матричного перетворення, яке зв'язує різні означення. Розглянуто низку прикладів, що цікаві для практичних застосувань (І.М.Мриглод, ІФКС НАН України).

Запропоновано математичну модель редакційного проходження статей у процесі діяльності наукового періодичного видання. Проведено комп'ютерне моделювання редакційного процесу і досліджено статистичні особливості часів затримки рукописів перед їх опублікуванням. Виявлено, що довгі хвости у розподілах часів очікування привносяться, насамперед, процесом рецензування, для якого типовими є усі специфічні риси динаміки людської діяльності. Цей ефект може бути використаний для зовнішнього моніторингу роботи наукових періодичних видань (І.М.Мриглод, О.І.Мриглод, Ю.В.Головач, ІФКС НАН України).

На основі розв'язків багатогустинного рівняння Орнштейна-Церніке, багатогустинного зв'язуючого рівняння Орнштейна-Церніке та з використанням методів комп'ютерного моделювання (молекулярна динаміка і Монте-Карло) досліджено властивості m-точкової моделі сіткоформуючих юкавівських твердих сфер із асоціативним потенціалом взаємодії, що має вигляд суми атом-атомних потенціалів взаємодії типу квадратної ями.

Розвинута методика дозволяє досліджувати структурні, термодинамічні (рівняння стану, внутрішня енергія, фазова поведінка) та перколяційні (середній розмір кластерів, перколяційний перехід) властивості сіткоформуючих рідин, зокрема таких як вода та водні розчини (М.Ф. Головко, Ю.В. Калюжний, ІФКС НАН України).

Асоціативна версія теорії Генденсона-Абрагама-Баркера з використанням асоціативного м'якого середньо сферичного наближення застосована до опису Мерседес-Бенц моделі води біля гідрофобної поверхні. В області високих температур отримані результати добре узгоджуються з даними комп'ютерного моделювання. Отримано також добре кількісне узгодження з даними комп'ютерного моделювання в області низьких температур при високих та низьких густинах, тоді як в області проміжних густин узгодження більш якісне. Виявлено формування збідненого шару води біля поверхні (М.Ф. Головко, ІФКС НАН України).

Теоретико-польовий підхід адаптовано до опису структурних і термодинамічних властивостей просторово обмеженого флюїду із потенціалом взаємодії Юкави. Отримано аналітичні вирази для тиску, вільної енергії кореляційних функцій, профілю густини і коефіцієнта адсорбції. Показано, що флуктуації ведуть до десорбції незалежно від знаку взаємодії (М.Ф. Головко, І.Я. Кравців, ІФКС НАН України).

В рамках наближення середнього поля (НСП) для обмеженого твердою поверхнею нематогенного плину отримано систему нелінійних диференціальних рівнянь, яка містить явну залежність від кута між вектором нормалі до поверхні та директором, а також від узагальнених параметрів порядку двовісної фази у приповерхневій області. Вперше в рамках НСП показано справедливість контактної теореми для анізотропного плину. Для випадку гомеотропного впорядкування розраховано явні аналітичні вирази для профілів густини та параметра порядку. Виявлено існування поблизу поверхні великої області, у якій плин стає більш розрідженим та менш орієнтаційно впорядкованим порівняно з об'ємною областю (М.Ф. Головко, І.Я. Кравців, ІФКС НАН України).

В рамках теоретико-польового підходу досліджено об'ємні властивості нематогенного плину при наявності анізотропної та ізотропної взаємодій. Показано, що врахування гаусових флуктуацій для нематогенних плинів із потенціалами взаємодії типу Майєра-Заупе призводить до результатів, аналогічних до розв'язку рівняння Орнштейна-Церніке у наближенні хаотичних фаз. Отримано аналітичні вирази для гармонік парної кореляційної функції, термодинамічних величин та сталої пружності таких моделей. Показано, що для великої області параметрів врахування флуктуацій для унарної функції зводиться до перенормування середньо-польової функції розподілу Майєра-Заупе (М.Ф. Головко, І.Я. Кравців, ІФКС НАН України).

У рамках теоретико-польового підходу проведено дослідження термодинамічних та структурних властивостей плину обмеженого твердою поверхнею з потенціалом взаємодії, що включає одночасно відштовхувальну і притягальну взаємодії і моделюється двома потенціалами Юкави. Показано, що в середньопольовому наближенні розрахунок профіля густини зводиться до розв'язку нелінійного диференціального рівняння, тоді як врахування флуктуацій зводиться до розв'язку просторовонеоднорідного рівняння Орнштейна-Церніке з рімановськими граничними умовами. Хоча в обох наближеннях профіль густини задовольняє контактній теоремі, поведінка бінарної функції є некоректною на малих відстанях, що веде до переоцінки ролі флуктуацій для адсорбції та некоректного опису профілю густини поблизу стінки. Для просторово однорідної частини бінарної функції розподілу використано експонентне наближення, яке виправляє бінарну функцію на малих відстанях, не змінюючи її на великих відстанях. Із допомогою цього наближення розраховано тиск, який за допомогою контактної теореми використано для корекції профілю густини на малих відстанях. Для перевірки якості отриманих результатів проведено відповідні розрахунки в рамках методу Монте-Карло у великому канонічному ансамблі (М.Ф. Головко, І.Я Кравців, Т.М. Пацаган, ІФКС НАН України).

Інтегруючи інтегро-диференціальне рівняння М.М. Боголюбова між унарною та бінарною функціями розподілу для анізотропного плину поблизу твердої поверхні отримано точний вираз для контактного значення унарної функції на твердій поверхні. Цей вираз складається з двох доданків. Перший з них відповідає об'ємному парціальному тиску плину для фіксованої орієнтації молекул плину, а другий ─ пов'язаний зі зчепленням молекул поверхнею, що характеризується прямою взаємодією молекул із поверхнею. На основі отриманого співвідношення сформульовано контактні теореми для профілів густини та параметра порядку анізотропного плину поблизу поверхні (М.Ф. Головко, ІФКС НАН України).

Розвиваючи та поєднуючи методи статистичної теорії асоціативних рідин, метод масштабної частинки та теорію геляції Флорі-Штокмаєра, проведено дослідження впливу пористого середовища на фазову поведінку та перколяційні властивості функціоналізованих колоїдів. Показано, що із зменшенням пористості критична точка переходу рідина-газ зсувається в область менших густин і температур, область співіснування рідина-газ зменшується, поріг перколяції зсувається в область менших густин. Для перевірки отриманих результатів проведено відповідні комп'ютерні моделювання і отримано добру узгодженість теоретичних досліджень із даними комп'ютерного моделювання (М.Ф. Головко, Ю.В. Калюжний, Т.М. Пацаган, ІФКС НАН України).

Проведено дослідження впливу радіуса взаємодії на фазову діаграму рідина-пара і кросоверну поведінку моделі протилежно заряджених

іонів/колоїдів, що взаємодіють з екранованими кулонівськими взаємодіями (модель YRPM). Показано, що безрозмірні критичні температура і густина, отримані в наближенні хаотичних фаз, швидко зменшуються зі збільшенням радіуса взаємодії (зменшенням оберненого радіуса екранування Z). Водночас, область співіснування зменшується зі збільшенням Z і повністю зникає для $z \approx 3$. Цей результат узгоджується з результатами симуляцій, які вказують на зникнення стабільного співіснування рідина-пара для $z \leq 4$. Крім того, отримані результати однозначно вказують на те, що збільшення радіуса міжчастинкової взаємодії приводить до зменшення температури Гінзбурга, яка для $z \approx 0.01$ стає такою ж як для RPM ($z = 0$) (О.В. Пацаган, ІФКС НАН України).

Досліджено природу критичності рідина-пара ультрам'якої обмеженої примітивної моделі (URPM) поліелектролітів. Застосовуючи теорію, що базується на методі колективних змінних, виведено ефективний гамільтоніан моделі і отримано явні вирази для всіх коефіцієнтів в однопетлевому наближенні. На цій основі проаналізовано фазову і критичну поведінку. Отримані результати свідчать про те, що природа критичності URPM є такою ж, як і обмеженої примітивної моделі, яка включає твердий кор (О.В. Пацаган, ІФКС НАН України).

У рамках мезоскопічної теорії, що поєднує метод функціоналу густини і теоретико-польовий підхід, отримано рівняння стану для системи частинок, що самоскупчуються в агрегати. Досліджено вплив мезоскопічних флуктуацій у невпорядкованій фазі. Обчислено ізотерми “тиск-об’ємна частка” для двох наборів потенціалу SALR. В обох випадках врахування флуктуацій приводить до підвищення тиску, за винятком дуже малих значень об'ємної частки. Показано, що при утворенні великих кластерів, механічна нестійкість системи присутня при набагато вищих температурах, ніж це було отримано в наближенні середнього поля. У цьому випадку фазове відокремлення конкурує із формуванням періодичних фаз (колоїдних кристалів). У випадку малих кластерів механічна нестійкість, пов'язана з відокремленням в густу і розріджену фази, не виникає. (О.В. Пацаган, ІФКС НАН України, А. Цях, Інститут фізичної хімії ПАН, Варшава)

Стартуючи із методу колективних змінних, встановлено взаємозв’язок між статистико-польовими формулюваннями теорії неоднорідних плинів, які базуються на різних ідеях і широко використовуються в сучасній теорії рідин. Окремо розглянуто перехід до формулювання, яке відоме як теорія функціоналу густини. Показано, що метод колективних змінних має низку переваг і може використовуватися навіть у тих випадках, коли інші підходи стають незастосовними (І.М. Мриглод, О.В. Пацаган, ІФКС НАН України).

Проаналізовано вплив структурного безладу середовища на статичну функцію розсіяння на *f*-гілкових зіркових полімерах у *d* –вимірному просторі. Дослідження проведено в рамках моделі зіркового полімера в

хорошому розчиннику в присутності структурних дефектів, скорельованих на великих відстанях r згідно степеневого закону $\sim r^{-a}$. Зокрема, розглянуто відношення $g(f)$ радіусів гірації зіркового та лінійного полімерів однакової молекулярної ваги, що є універсальною експериментально спостережуваною величиною. Застосовуючи підхід прямого полімерного перенормування із використанням подвійного $\varepsilon=4-d$, $\delta=4-a$-розкладу, кількісно отримано зростання відношення $g(f)$ із зростанням параметра δ. Таким чином, показано, що посилення кореляцій безладу призводить до зростання ефективного розміру зіркового полімера порівняно із розміром лінійного полімера тієї ж молекулярної маси (В.Б. Блавацька, К. фон Фербер, Ю.В.Головач, ІФКС НАН України).

Досліджено конформаційні властивості напівгнучких полімерів у рамках граткової моделі випадкових блукань без самоперетинів (self-avoiding walks -- SAW) із енергією згину ε, залежною від взаємної орієнтації послідовних кроків. Застосовуючи алгоритм Розенблюта із збідненням та збагаченням (PERM), проналізовано випадки, коли згини енергетично вигідні та невигідні, і відповідно, описано деталі конформаційного переходу “клубок-стержень” та переходу в “надгнучкий” стан (В.Б. Блавацька, Х. Гайдуківська, Ю.В. Головач, ІФКС НАН України).

Досліджено особливості поведінки галужених зіркових полімерів, що містять гілки двох сортів, у розчині в присутності структурних дефектів, скорельованих на великих відстанях r згідно степеневого закону $\sim r^{-a}$. Застосовуючи підхід теоретико-польової ренормалізаційної групи у d-вимірному просторі, проаналізовано різні сценарії скейлінгової поведінки у першому порядку подвійного $\varepsilon=4-d$, $\delta=4-a$-розкладу. Обговорено вплив скорельованого безладу на відповідні закони скейлінгу і можливі застосування отриманих результатів у таких явищах, як реакції, контрольовані дифузією, поблизу адсорбуючих пасток на полімерах та ефективна короткосяжна взаємодія між зірковими кополімерами (В.Б. Блавацька, К. фон Фербер, Ю.В. Головач, ІФКС НАН України).

Проаналіовано критичні властивості тривимірної моделі Ізинга з лінійними паралельними дефектами. Така форма безладу породжує дві окремі кореляційні довжини: у напрямку вздовж дефектів, $\xi_{//}$, і у напрямку, перпендикулярному до цих ліній, $\xi_{\perp}$. Обидві ці кореляційні довжини розбігаються за степеневим законом поблизу критичної точки, але з різними критичними показниками $\nu_{//}$та $\nu_{\perp}$. Їхнє відношення визначає показник анізотропії θ. Оцінки чисельних характеристик критичної поведінки таких систем раніше були отримані тільки в рамках підходу ренорм-групи. Ми провели дослідження анізотропного скейлінгу в такій системі за допомогою симуляцій Монте Карло, розглядаючи тривимірну систему з однокомпонентними спінами і немагнітними домішками, зібраними у випадково розподілені паралельні лінії. Отримано декілька незалежних

оцінок показника анізотропії θ, а також оцінку показника сприйнятливості γ. Наші результати узгоджуються з передбаченнями ренорм-групи (О. Васільєв, Б. Берш, М. Дудка, Ю.В.Головач, ІФКС НАН України).

Досліджено явище не-самоусереднення в критичній точці феромагнетика типу Ізинга зі слабким безладом. На основі перенормованого реплічного Гамільтоніану типу Гінзбурга-Ландау для просторової вимірності d<4 знайдено явний вираз для імовірнісної функції розподілу (PDF) для флуктуацій вільної енергії в критичні точці. Зокрема, використовуючи відомі значення перенормованих констант зв'язку в нерухомій точці, отримано універсальну криву для такої PDF у вимірності D=3. Ця крива показує, що функція є сильно асиметрична, її правий "хвіст" є набагато повільніший за лівий (В. Доценко, Ю.В. Головач, ІФКС НАН України).

Розглянуто теоретико-польову модель, що описує мультикритичні явища з двома зв'язаними параметрами порядку з компонентами $n_{/\!/}$ та $n_{\perp}$ і симетрією O($n_{/\!/}$)+O($n_{\perp}$). У рамках підходу теоретико-польової ренорм-групи досліджуються умови реалізації різних типів мультикритичної поведінки. З використанням дво-петлевих функцій ренорм-групи розраховано поверхні, що відділяють області стійкості певних типів мультикритичної поведінки в параметричному просторі вимірностей параметрів порядку та просторової вимірності d. З використанням відомих результатів високих порядків теорії збурень для ізотропної та кубічної моделей отримано ряди для граничних вимірностей параметрів порядку до четвертого порядку за $\varepsilon=4-d$ і до п'ятого порядку за параметром псевдо-ε розкладу. Основна увага приділяється випадку O(1)+O(2) симетричної моделі, яка описує анізотропний антиферомагнетик у зовнішньому магнітному полі (М. Дудка, Р.Фольк, Ю. Головач, Г. Мозер, ІФКС НАН України).

За допомогою методу теоретико-польової ренорм-групи здійснено кількісний опис різних типів статичної та динамічної поведінки поблизу мультикритичних точок. Зокрема, розраховано і проаналізовано дво-петлеві рівняння на потоки динамічної ренорм-групи для мультикритичної точки анізотропного антиферомагнетика у зовнішньому магнітному полі. Знайдено, що часові масштаби параметрів порядку, що характеризують паралельне і перпендикулярне впорядкування по відношенню до зовнішнього поля, є однаковими, незалежно від того, яка з нерухомих точок, Гейзенбергівська чи біконічна, є стійкою. Аналіз неасимптотичної поведінки рівнянь на потоки показує, що критична поведінка на відстанях до критичної точки, які доступні в експериментах, якісно описується результатами одно-петлевого наближення. Хоча з аналізу ефективних динамічних показників можна зробити висновок, що для компонент параметрів порядку справедливий слабкий скейлінг, потоки для відношень часових масштабів є досить відмінними і ці відношення не досягають своїх асимптотичних значень (Р. Фольк, Ю.В. Головач, Г. Мозер, ІФКС НАН України).

Досліджено вплив тричастинових сил на поведінку фермі-систем у рамках моделі самоузгодженого поля. Побудовано термодинаміку системи при кінцевих температурах з урахуванням таких взаємодій. Розраховано енергетичний спектр квазічастинок. Показано, що точкова взаємодія не дає внеску до самоузгодженого поля, внаслідок чого для вивчення впливу тричастинкових взаємодій слід обирати нелокальні потенціали. Детально проаналізовано випадок просторово-однорідної системи, для якого на основі розвиненого мікроскопічного підходу в моделі взаємодії типу ”напівпрозорої сфери” розраховано ефективну масу частинок, тиск і отримано розкладани цих величин по степенях густини. Показано також, що відштовхувальний характер тричастинкових сил розширює область стабільності систем, у яких парна взаємодія є притягальною (Ю.М. Полуектов, О.О. Сорока, С.М. Шульга, ІТФ ім. О.І.Ахієзера, ННЦ ХФТІ НАН України).

Розвинуто динамічну теорію середнього поля для опису магнітного упорядкування двокомпонентних ферміонних газів в оптичних ґратках у випадку як різних амплітуд тунелювання, так і різних густин спінових компонент. Зроблено розрахунки для встановлення режиму квантового магнетизму у відповідних експериментах. Досягнення зазначеного режиму є важливою умовою для розробки елементів квантових комп'ютерів на базі ультрахолодних квантових газів (А.Г. Сотніков, ІТФ ім. О.І.Ахієзера, ННЦ ХФТІ НАН України).

Встановлено та теоретично досліджено нові фазові стани в системах, складених із ферміонів трьох різних сортів в оптичних ґратках. Показано посилення ефекту Померанчука в таких сумішах, що може буде використано для вивчення нових квантових фаз та подальшого ефективного охолодження газів у майбутніх експериментах. Розроблений загальний теоретичний підхід відкриває також нові можливості опису систем, складених з великої кількості (чотирьох та більше) спінових ферміонних компонент (А.Г. Сотніков, ІТФ ім. О.І.Ахієзера, ННЦ ХФТІ НАН України).

З перших принципів у представленні колективних змінних отримано вираз для статистичної суми в широкій області температур, яка містить не тільки парні, але також прямі три- та чотиричастинкові кореляції (І.О. Вакарчук, ЛНУ ім. Івана Франка).

З допомогою функціонального інтегрування і кумулянтних розкладів знайдено вираз для якобіана переходу від декартових до колективних змінних у широкій області температур у так званому наближенні “двох сум за хвильовим вектором”, який є результатом усереднення функції переходу Зубарєва за станами ідеального бозе-газу (І.О. Вакарчук, ЛНУ ім. Івана Франка).

Знайдено вирази для наступних структурних і термодинамічних функцій рідкого ^{4}He в широкотемпературній області в постRPA наближенні: дво-, три- і чотиричастинковий структурні фактори, швидкість першого звуку, середнє

значення кінетичної, потенціальної і повної внутрішньої енергії. Зроблено порівняння внесків парних та три- і чотиричастинкових кореляцій (І.О. Вакарчук, ЛНУ ім. Івана Франка).

Обчислено першу поправку до температури бозе-конденсації модельної системи з характерною поведінкою потенціалу парної взаємодії між частинками на далеких відстанях та запропоновано метод розрахунку критичної температури розрідженого газу із значним δ-відштовхуванням між частинками (І.О. Вакарчук, ЛНУ ім. Івана Франка).

Дробову статистику Поліхронакоса узагальнено з використанням комплекснозначного параметра, який у бозонній та ферміонній границі можна пов'язати з дисипативною гілкою енерґетичного спектру. Для одновимірної системи гармонічних осциляторів у такій статистиці розраховано термодинамічні функції, передбачено існування фазового переходу та зроблено оцінки про можливість експериментального вимірювання стрибків теплоємності. У випадку *D*-вимірної системи з'ясовано природу фазових переходів і зроблено аналітичні та числові оцінки критичних температур (група під керівництвом І.О. Вакарчука, ЛНУ ім. Івана Франка).

Двопараметричні дробові статистики використано для моделювання ідеальної системи еніонів. Показано, що за допомогою модифікацій статистики Голдейна–Ву можна відтворити рівняння стану еніонів із точністю до третього віріального коефіцієнта включно в усьому інтервалі значень еніонного параметра $\alpha \in [0; 1]$. За допомогою слабконеадитивної дробової статистики Поліхронакоса вдалося врахувати вплив міжчастинкової взаємодії та скінченності кількості частинок у бозонних системах (група під керівництвом І.О. Вакарчука, ЛНУ ім. Івана Франка).

На підставі аналогії між ранґово-частотним розподілом (на прикладі текстів) і функцією розподілу в статистиці Бозе–Айнштайна запропоновано підхід для аналізу і класифікації складних систем, який має також перспективи застосування в біології (наприклад, при вивченні геномів) та суспільних науках у задачах, які дозволяють кількісний аналіз (А. Ровенчак, ЛНУ ім. Івана Франка.

Запропоновано теорію розмірного кросоверу в м'якій речовині, яка дозволяє описати плавний перехід від 3-вимірних об'ємних систем до 3-вимірних обмежених систем, а також перехід від 3-вимірних систем до систем меншої просторової розмірності, а саме: до 2-вимірних систем із геометрією плоского прошарку і нижньою кросоверною розмірністю $D_{cr}=2$ та до 1-вимірних систем із циліндричною геометрією і нижньою кросоверною розмірністю $D_{cr}=1$. Отримано формули та числові результати у випадку 3D $\leftrightarrow$ 2D розмірного кросоверу для ефективних критичних індексів $\alpha_{eff}, \beta_{eff}, \delta_{eff}, \gamma_{eff}, \nu_{eff}$, що описують, відповідно, температурну залежність ізохорної теплоємності, форму кривої співіснування фаз, форму критичної

ізотерми, температурні залежності ізотермічної стисливості та радіуса кореляції. Ці дані дозволили дослідити плавну зміну критичної температури T_c для 3D $\leftrightarrow$2D розмірного кросоверу, яка співпадає з достатньою точністю із результатами комп'ютерного моделювання методами молекулярної динаміки. Важливими наслідками теорії розмірного кросоверу представляється також отримання плавної зміни ефективної просторової розмірності D_{eff} від $D=2$ до $D=3$ із зростанням лінійного розміру, а також плавної зміни фрактальної розмірності D_{fr}, яка визначає флуктуацію числа частинок у зародку нової фази (О.В. Чалий, Національний медичний університет ім. О.О.Богомольця).

Досліджено дифузійні явища в однокомпонентних рідинах та бінарних рідинних сумішах. Вивчено критичну поведінку коефіцієнтів дифузії та бародифузії, а також бародифузійного відношення для одно- і двокомпонентних рідинних сумішей з обмеженою геометрією. Для розгляду специфіки дифузійних явищ використані масштабна гіпотеза для просторово обмежених систем та гіпотеза "повного скейлінгу". Досліджено вплив нижньої кросоверної розмірності та ефектів просторової дисперсії на характеристики дифузійних процесів у наномасштабних рідинних сумішах в критичній області. Вивчено особливості 3D $\leftrightarrow$2D розмірного кросверу для дифузійних явищ та їх залежності від температури, тиску, густини, концентрації та геометричних розмірів. Отримані результати можуть бути використані для створення нових діагностичних методик виявлення злоякісних новоутворень в онкології, а також для дослідження інших міждисциплінарних задач (О.В. Чалий, Національний медичний університет ім. О.О.Богомольця).

Отримано керуюче кінетичне рівняння для ймовірностей реалізації станів квантової системи, що складається з окремих квантових підсистем. Рівняння дозволяє проводити опис процесів транспорту зарядів у різноманітних наноз'єднаннях, які виконують роль трансмітера частинок (електронів) і квазічастинок (магнонів і фононів). Особливу увагу приділено отриманню виразів для контактних та дистанційних констант швидкостей, що відповідають за формування послідовної (стрибкової) та прямої (тунельної) компонент струму, а також за часову еволюцію ймовірностей реалізації станів системи, що розглядається. (Е.Г. Петров, ІТФ ім. М.М. Боголюбова НАН України)

Побудовано мікроскопічну модель теплового збудження основного коливального стану молекули, що контактує з конденсованим середовищем. Отримано керуючі рівняння для еволюції заселеностей коливних рівнів. В аналітичному вигляді визначено константу швидкості, яка лімітує процес теплового збудження молекули. Показано, що при низьких температурах ця величина не залежить від температури, збігаючись за принципом невизначеності з верхньою границею для швидкості квантових переходів, а при високих температурах – лінійно росте з температурою згідно із

співвідношенням Ейнштейна для швидкості адіабатичних переходів (В.І. Тесленко, ІТФ ім. М.М. Боголюбова НАН України).

Для похідної молекули діарілітену методом функціоналу густини досліджено зміни структурних та електронних характеристик внаслідок конформаційного фотоперемикання (відкритий/закритий стан) молекул у моношарі на поверхні золота. З'ясовано, що структурний перехід від закритого до відкритого стану супроводжується розривом зв'язку і приводить до пониження повної енергії молекули та до розширення енергетичної щілини HOMO – LUMO. Показано, що розраховані конформації та відповідні профілі граничних до рівня Фермі молекулярних орбіталей діарілітену як для вільної ізольованої молекули, так і для системи "молекула + кластер золота" добре узгоджуються з зображеннями моношару, отриманими методом сканувальної тунельної мікроскопії з молекулярною роздільною здатністю. На основі співставлення результатів розрахунків з даними експерименту побудовано модель пакування молекул в моношарі як для закритого, так і для відкритого станів. (О.Л. Капітанчук, ІТФ ім. М.М. Боголюбова НАН України)

Використовуючи кінетичну теорію електронного транспорту в низьковимірних молекулярних системах, проведено дослідження процесу формування перехідних і стаціонарних струмів у системі "електрод-молекула-електрод". Розглянуто ситуацію, коли утворення струму викликане фотозбудженням молекули або зміною різниці потенціалів на електродах. З'ясовано визначальну роль непружного дистанційного (тунельного) переносу електронів у зміні електронного стану молекули і, як наслідок, у формуванні трансмісійних каналів для стрибкових і тунельних компонент струму. Показано, що ефект непружного тунелювання особливо значний в умовах резонансної трансмісії електронів. (Е.Г. Петров, В.О. Леонов, Є.В. Шевченко, ІТФ ім. М.М. Боголюбова НАН України)

Знайдено унітарне перетворення, яке дозволило діагоналізувати гамільтоніан дворівневої системи за наявності електрон-фононної взаємодії, що залежить від часу. Це дає можливість знайти керуюче рівняння для заселеностей станів ситеми у присутности як регулярного, так і стохастичного зовнішних полів. (Е.Г. Петров, ІТФ ім. М.М. Боголюбова НАН України)

1.2 Фізика нерівноважних процесів

Запропоновано один із підходів формулювання екстенсивної статистичної механіки нерівноважних процесів на основі методу нерівноважного статистичного оператора Д.Зубарєва та принципу максимуму ентропії Рені. Для прикладу розглянуто статистичний підхід

узгодженого опису реакційно-дифузійних процесів в системі “газ–адсорбат–метал” із використанням методу нерівноважного статистичного оператора в статистиці Рені (Б.Б. Марків, М.В. Токарчук, ІФКС НАН України).

В рамках в’язко-еластичного наближення іон-поляризаційної моделі іонного розплаву, коли параметрами скороченого опису вибрані нерівноважні середні значення густини числа частинок, повного імпульсу, потоку заряду та дипольного моменту, отримано спектр колективних збуджень у системі, який містить дві звукові та три релаксаційні моди. Показано, що врахування поляризаційних ефектів приводить до перенормування коефіцієнта загасання звуку. Серед релаксаційних мод одна зумовлена дипольною дифузією і зміщена від свого гідродинамічного значення через взаємодію з іншими релаксаційними модами. Інші дві моди спричинені електропровідністю системи. Нехтуючи вкладами від поляризаційних ефектів, легко відтворюється спектр колективних збуджень системи у в’язко-еластичному наближенні (А.І. Василенко, Б.Б. Марків, М.В. Токарчук, ІФКС НАН України).

Запропоновано q-узагальнення рівняння Ліувілля та отримано рівняння типу Лінблада. Знайдено розв’язок q-узагальненого рівняння Ліувілля в рамках методу НСО Зубарєва. Для узгодженого опису реакційно-дифузійних процесів у системі «газ-адсорбат-метал» запропоновано використання ентропії Рені. На основі методу нерівноважного статистичного оператора Зубарєва та принципу максимуму ентропії Рені отримано нерівноважний статистичний оператор та узагальнені рівняння переносу для середніх густин атомів, адсорбованих і неадсорбованих на поверхні металу, та парної функції розподілу адсорбованих атомів (Б.Б. Марків, М.В. Токарчук, ІФКС НАН України).

В рамках підходу узагальнених колективних мод в іонних розплавах розглянуто модель, яка описує оптичні збудження у розплавах солей і враховує флуктуації потоку заряду, його похідної за часом та флуктуації індукованого дипольного моменту негативно заряджених іонів. Для дослідження спектру колективних збуджень використано теорію збурень для колективних мод, коли кореляції між зарядовими та дипольною змінними вважаються малими. В результаті, отримано дві оптичні та одну релаксаційну моди. Показано, що врахування поляризаційних процесів дає можливість описати пониження частоти оптичних збуджень та збільшення коефіцієнта їх загасання у порівнянні з моделлю без поляризації. Це узгоджується з результатами, отриманими методами комп’ютерного моделювання. Розраховано часові автокореляційні функції потоку заряду та похідної потоку заряду за часом. Отримано внески, спричинені поляризацією іонів, до згаданих часових кореляційних функцій (Б.Б. Марків, М.В. Токарчук, ІФКС НАН України).

Побудовано ланцюжок рівнянь типу ББГКІ з врахуванням нелінійних гідродинамічних флуктуацій для простих рідин у методі нерівноважного статистичного оператора Зубарєва. Застосовано до моделі частинок, коли потенціал взаємодії на малих відстанях описується потенціалом твердих сфер, а за його межами ─ деяким далекодіючим потенціалом (П.А. Глушак, М.В. Токарчук, ІФКС НАН України).

1.3 Комп'ютерне моделювання м'якої речовини

В рамках методу молекулярної динаміки проведено дослідження впливу тиску на гідратацію іонів у водних розчинах лужногалоїдних солей CsF, CsCl,CsBr і CsJ. Показано, що підвищення тиску в різній мірі відображається на структурних та динамічних властивостях іонів. Зокрема, гідратні числа фтор-кисень і фтор-водень зазнають мінімальних змін на відміну від інших іонів. Невеликий розмір іонів фтору і, як наслідок, сильне стягування гідратної оболонки навколо іона, перешкоджають залученню нових сусідів. На відміну від випадку фтору для більших іонів хлору, брому та йоду при переході в режим високого тиску виявлено відносно слабке збільшення гідратних чисел типу аніон-водень, в той час як числа аніон-кисень виразно зростають. Іони більшого розміру демонструють слабшу асоціацію із молекулами води першої гідратної оболонки (менш чітко впорядкованої, ніж у випадку з іонами фтору) і, таким чином, при переході до режиму високого тиску нові сусіди мають можливість увійти до оболонки, що сприяє “розбуханню/розрихленню” гідратної облонки. Ефект збільшення кількості сусідів також має місце у гідратації іонів цезію. Ефекти зміни структури гідратних оболонок приводять до підвищення коефіцієнтів самодифузії іонів при зміні тиску (М.Ф. Головко, М.Ю. Дручок, ІФКС НАН України).

В рамках методу молекулярної динаміки проведено дослідження впливу електричних полів на структурні та динамічні властивості води та водних розчинів. Показано, що вплив зовнішнього електричного поля не змінює гідратно-гідролізної структури іонів. При цьому дипольні моменти молекул води, орієнтуючись вздовж напряму поля, можуть приводити до регулярної кристалічної структури, про що свідчить різкий спад коефіцієнтів самодифузії молекул (М.Ф. Головко, М.Ю. Дручок, ІФКС НАН України).

Моделювання розплаву CsAu при трьох тисках методом ab initio молекулярної динаміки було проведено з метою вияснення можливості існування неметалічного стану та його еволюції зі зростанням прикладеного тиску. Для моделювання використовувались ультрам'які псевдопотенціали Гафнера-Крессе та узагальнене градієнтне наближення для обмінно-кореляційного функціоналу. Система 150 частинок моделювалась для кожного заданого тиску на протязі 21700 кроків у NVT ансамблі. Були

отримані спектри повздовжних (L) та поперечних (T) колективних збуджень. Для нормального тиску порівняння дисперсії повздовжних LO та поперечних TO оптичних мод свідчить про наявність щілини між ними, що може існувати лише в діелектриках, бо в металах така LO-TO щілина в довгохвильовій області є відсутня. При зростанні тиску нахил дисперсії акустичної вітки та частоти оптичних віток змінюються і при тисках порядку 2 ГПа можна очікувати занулення такої LO-TO щілини в довгохвильовій границі. Це заодно означає появу металічного стану, з повним екрануванням далекодії між іонами за рахунок електронів провідності. Аналіз електрон-іонних функцій розподілу для CsAu вказує на наявність діелектричного стану при температурі 915K і нормальному тиску, однак при тисках порядку 2 ГПа відбувається перехід діелектрик-метал і електрон-іонні функції розподілу поводять себе як для типових металів (Т.М. Брик, ІФКС НАН України).

Методом першопринципної молекулярної динаміки досліджено парціальні електрон-іонні структурні фактори для рідин із різним типом хімічного зв'язку: металічних розплавів Pb-Bi, іонного розплаву RbF та молекулярної полярної рідини — води. Вперше отримано аналітичні вирази для довгохвильової границі парціальних електрон-іонних структурних факторів, що описують різні типи рідин. Показано чудове узгодження аналітичних виразів з результатами симуляцій. Проаналізовано довгохвильову поведінку структурних факторів повної зарядової густини, що складається з точкових іонів та розподілу електронної густини, отриманого з обрахованих хвильових функцій Кона-Шема, та вперше показано принципово іншу довгохвильову асимптотику для металічних та іонних рідин. Отримано аналітичний вираз для зарядового структурного фактора у випадку металічних систем у рамках теорії лінійного відгуку та зроблено порівняння з результатами першопринципного моделювання для розплаву літію (Т.М. Брик, І.І. Клевець, ІФКС НАН України)

Методом першопринципної молекулярної динаміки досліджено колективні збудження в розплаві літію в широкій області зовнішнього тиску — до 186 ГПа. Встановлено появу при високих тисках незвичних високочастотних короткохвильових поперечних збуджень, які проявляються як додатковий максимум на спектральній функції поперечного потоку (Т.М. Брик, ІФКС НАН України).

Для надкритичного аргону за допомогою комбінації методів молекулярної динаміки та узагальнених колективних мод розраховано спектри колективних збуджень та залежні від хвильового числа релаксаційні моди. Зроблено порівняння дисперсійних кривих, отриманих для флюїдів типу м'яких сфер, які не мають короткосяжного притягання та кривої співіснування газової та рідкої фаз, та ленард-джонсівських флюїдів. Показано, що навіть для флюїдів без міжатомного притягання спостерігається позитивна дисперсія звукових збуджень для високих густин. Поведінку

позитивної дисперсії проаналізовано на основі аналітичних виразів та розрахованої залежності коефіцієнтів термодифузії та кінематичної в'язкості від густини. Показано, що у випадках і ленард-джонсівських флюїдів, і флюїдів з потенціалами м'яких сфер існує область густин, в яких позитивна дисперсія звуку практично зникає (Т.М. Брик, ІФКС НАН України).

Розвинуто підхід мультимасштабної молекулярної динаміки для дослідження термодинамічних, рівноважних та структурно-конформаційних властивостей води та складних хіміко-біологічних рідин та їх сумішей, які характеризуються співіснуванням динамічних процесів, що відбуваються на суттєво різних часових шкалах (від фемтосекунд до мікросекундної областей). У результаті отримано нові алгоритми в різних статистичних ансамблях (мікроканонічному, канонічному, ізокінетичному та ін.) для подолання існуючого бар'єру на розмір часового кроку при інтегруванні рівнянь руху атомів і молекул у складних моделях рідин за одночасної присутності трансляційних, обертових і вібраційних ступенів вільності (І.П. Омелян, ІФКС НАН України).

Запропоновано новий підхід до опису сольватаційних взаємодій у складних біологічних системах на базі моделювання розширеної екстраполяції сил (AFE) в рамках багатомасштабної 3D-RISM (тривимірна базова модель взаємодіючих сайтів) молекулярної динаміки (МД). Зокрема, як було продемонстровано для повністю гнучкої моделі аланін-дипептид у водному розчині, метод AFE/3D-RISM-KH/OIN може працювати з великим зовнішнім кроком за часом порядку десятків пікосекунд, що приводить до прискорення МД з коефіцієнтом від 100 до 500 у порівнянні з наявними розрахунками. Це в значній мірі долає обмеження по ефективності, властиві стандартній схемі екстраполяції і звичайної MD. Запропонований удосконалений підхід також може бути модифікований та узагальнений на більш складні моделі рідин і розчинів, в тому числі на білки та інші біомолекули (І.П. Омелян, ІФКС НАН України).

Запропонована схема на основі підходу метадинаміки для моделювання розчинення кварцу та інших мінералів. Схема реконструює профіль вільної енергії в багатовимірному просторі трьох колективних змінних, які були вибрані для управління всіма елементарними реакціями, що протікають при розчиненні. Реакції включають гідроліз мостикових киснів (Si-O-Si), їх протонування на поверхні кварцу (утворення поверхневої Si–O–H групи) та приєднання гідроксильної групи до атома кремнію (Si-O-H) у розчині. Використовуючи цей підхід, було досягнуто стабільного повторення подій розчинення і осадження, які підтвердили, що у всі басейни енергії було відкладено потенціал під час моделювання, а, отже, басейни були рівною мірою доступні при реконструкції. Запропонована схема повинна бути надзвичайно корисною для моделювання розчинення мінералів. І хоча вона вимагає більше обчислювальних ресурсів, ніж інші звичайні одновимірні

підходи, але приводить до значно детальніших результатів (С.П.Глушак, ІФКС НАН України).

Запропоновано новий алгоритм для екстраполяції сольватаційних сил, які виникають при поєднанні методу молекулярної динаміки (MD) з теорією інтегральних рівнянь (3D-RISM). Цей алгоритм являє собою модифікацію і узагальнення нашої попередньої екстраполяційної схеми для відносно простих хімічних систем (типу дипептиду аланіну) на випадок складних біологічних рідин, включаючи протеїни. Основна ідея модифікації полягає у застосуванні локальних перетворень координатного простору, що здійснюються для кожного атома молекули, замість одного молекулярного перетворення. У випадку макромолекул атомний підхід дає змогу значно прискорити збіжність екстраполяційних сил до їхніх точних значень із ростом числа базисних координат (в яких розв'язуються інтегральні рівняння). Зокрема, у канонічно-ізокінетичному ансамблі для досягнення цієї ж точності екстраполяції зовнішній часовий крок можна збільшити з 20 до 1000–4000 фемтосекунд навіть у випадку протеїнів. Це було продемонстровано нами в актуальних MD/3D-RISM симуляціях при вивченні конформаційних властивостей різних систем, таких як гідролізований дипептид аланін, асфальтен в толуені, а також мініпротеїн і протеїн-G, розчинені у воді. Як наслідок, швидкість MD/3D-RISM розрахунків збільшилась до 50–1000 разів у порівнянні зі звичайним методом MD. У результаті такого прискорення нам вперше (в рамках MD/3D-RISM) вдалося дослідити процес самоорганізації мініпротеїну, використовуючи лише інтервал часу порядку 60 наносекунд, тоді як середній час самоорганізації у реальному експерименті (а отже і в MD) сягає від 4 до 9 мікросекунд (І.П. Омелян, ІФКС НАН України).

Проведено дослідження флокуляції/коагуляції та седиментації наночастинок глини в сумішах відходів від процесу виділення нафти з нафтових пісків Альберти. Дослідження проводяться методами теорії RISM та молекулярної динаміки. Основною метою є відбір та скрінінг флокулючих полімерних додатків для пришвидшення седиментації наночастинок глини та виділення води з відходів нафтового виробництва. Однак, ключову роль в роботі відводиться розвитку та застосуванню одновимірної та тривимірної версій RISM-теорії, яка є чисельно привабливішою за методи молекулярної динаміки (С.П. Глушак, ІФКС НАН України).

На основі ab initio розрахунків досліджено одностінні вуглецеві нанотрубки (НТ) різного діаметру і хіральності (з, відповідно, металічними і напівпровідниковими характеристиками зонної структури) для створення наносенсорів. Були проведені розрахунки: енергії адсорбції атомів гелію та молекули оксиду азоту(II) як функції відстані від поверхні з врахуванням локалізації адсорбції (на атомі вуглецю, поміж двома сусідніми атомами, в центрі гексагону), основного стану структури НТ при наявності вакансії на поверхні і вплив останньої на енергію адсорбції вищезгаданих сортів атомів

та молекул. Було продемонстровано, що перебудова структури НТ призводить до хемісорбції молекули оксиду азоту, тобто уможливлює функціоналізацію НТ; густини станів для систем НТ з вакансією на НТ, з вакансією з хемісорбованою молекулою на поверхні (А.І. Василенко, ІФКС НАН України).

В рамках проведеного дослідження методом молекулярної динаміки показано, що малі іони (Na^+) переважно нейтралізують фосфатні групи остова макромолекули ззовні подвійної спіралі, а великі іони, такі як Cs^+, можуть проникати глибоко у жолоби ДНК. Показано, що протиіони Cs^+ формують впорядковану систему зарядів в мінорному жолобі подвійної спіралі ДНК. Обґрунтовано, що така поведінка іонів металів обумовлена їхньою різною гідратацією. (С.М. Перепелиця з співавторами, ІТФ ім. М.М. Боголюбова НАН України).

2. Фізика рідкого стану

2.1 Дослідження структури, експерименти з дифракції та розсіяння

В рамках вивчення адсорбції магнітних наночастинок на тверду поверхню продовжено експерименти з нейтронної рефлектометрії з горизонтальною площиною зразка на межі розділу магнітної рідини з кристалічним кремнієм при різній обробці поверхні твердої підкладки. Так, для водних магнітних рідин, що характеризуються наявністю в розчині деякої кількості стійких агрегатів, при контакті з гідрофільної твердою поверхнею фіксується поява одинарного адсорбованого шару неагрегованих наночастинок. При цьому, в експериментах із різною конфігурацією експерименту («кристал зверху» або «кристал знизу») спостерігається істотна відмінність у критичному куті повного відбиття, яке вказує у другому випадку на збільшення концентрації наночастинок магнітної рідини в прикордонному з кремнієм шарі через гравітаційний ефект. Можна зробити висновок, що, на відміну від магнітних рідин на слабо полярній основі, механізм адсорбції в яких визначається, головним чином, гравітаційним осадженням, у водних магнітних рідинних системах адсорбція відбувається переважно через електростатичну взаємодію наночастинок із поверхнею підкладки (В.І. Петренко, Л.А. Булавін спільно з ОІЯД, Дубна, Росія, ІЕФ Словацької АН, Кошице, Словаччина, інститутами Румунської АН, Бухарест-Тімішоара, Румунія і Макс-Планк-Інститутом досліджень твердого тіла, Штутгардт, Німеччина).

За допомогою малокутового розсіяння нейтронів виявлено зміни в структурній організації магнітних рідинних систем на основі трансформаторного масла під дією зовнішнього постійного і змінного електричного поля. Дослідження проводили для прояснення ефекту підвищення напруги пробою в рідинних трансформаторах при додаванні в рідкий носій наночастинок, зокрема, наночастинок магнетиту, стабілізованих олеїнової кислотою. Показано, що при прикладанні постійного електричного поля поряд із макроскопічним фазовим поділом має місце утворення агрегатів на рівні ~ 100 нм із сильною залежністю від напруженості поля. При виключенні електричного поля система через деякий час (близько декількох годин) повертається в початковий стан. Для змінного електричного поля показано, що при досить малих частотах агрегати також утворюються, проте даний процес припиняється при перевищенні певної критичної частоти. Таким чином, на додаток до агрегаційних ефектів у зовнішньому магнітному полі, типових для магнітних рідин, виявлено аналогічну чутливість до електричного поля для магнітних рідин на основі діелектричних носіїв, що відкриває нові потенційні можливості регулювання властивостями даних комплексних систем із використанням зовнішніх керуючих параметрів

(В.І.Петренко, О.І. Іваньков, Л.А. Булавін спільно з ІЕФ Словацької АН, Кошице, Словаччина, Дослідницьким центром Юліх, Мюнхен, Німеччина).

Результати молекулярно-динамічного (МД) моделювання розчинів насичених монокарбонових кислот, що застосовуються для стабілізації магнітних рідин, з довжинами алкільних ланцюгів С14 (міристинова кислота) і С18 (стеаринова кислота) в органічних неполярних розчинниках використано для інтерпретації експериментальних кривих малокутового розсіяння нейтронів (МКРН) на даних системах. Зокрема, в ході порівняння структурних параметрів кислот, отриманих з аналізу кривих МКРН на розчинах в дейтерованому бензолі і декаліні, виявлено, що в останньому має місце суттєве (до 15%) збільшення граничного парціального об'єму кислот, незважаючи на близькі значення ефективних конформаційних довжин їх молекул. Таким чином, встановлено, що розглянуті С14 і С18 кислоти за рахунок швидкого ослаблення з відстанню дисперсійної взаємодії характеризуються меншою спорідненістю (ліофільністю) до декаліну, який має більш складну структуру порівнянно з бензолом. Також проаналізовано формування рідкокристалічної фази в концентрованих розчинах (для С14 діапазон концентрацій 7 - 25 об.%; для С18 діапазон концентрацій 3 - 10 об.%) на основі дейтерованих розчинників. Спостережені в експериментах більш низькі значення концентрацій утворення рідкокристалічної фази для розчинів у декаліні порівняно з бензолом пояснюється структурними особливостями сольватних оболонок кислот у досліджених розчинниках, отриманими з МД моделювання (В.І. Петренко, Л.А. Булавін спільно з Вигнера Угорської АН, Будапешт, Угорщина).

В рамках вивчення виявленого раніше ефекту реорганізації магнітних наночастинок при додаванні біосумісного полімеру поліетиленгліколь (ПЕГ) у водні магнітні рідинні системи, стабілізовані олеатом натрію, проведено детальне вивчення водних міцелярних розчинів олеату натрію і їх сумішей з ПЕГ. Дані МКРН виявляють зміни структури і взаємодії між міцелами олеату натрію при додаванні ПЕГ. Показано, що структурні властивості чистих водних розчинів олеату натрію відповідають типовій поведінці міцел із зарядом і характеризуються переходом від сферичних до циліндричних міцел при 2% вмісті олеату натрію в системі. Отримано структурні параметри міцел і параметри взаємодії в міцелярних розчинах олеату натрію без та з додаванням ПЕГ в систему. При малих добавках ПЕГ (близько 2%) виявлено зменшення агрегаційного числа міцел і зміну ступеню зростання числа агрегації від концентрації поверхнево-активної речовини в розчині. При великому вмісті ПЕГ (близько 10%) проявляється екранування міжміцелярної взаємодії в системі, що пояснюється ефективним покриттям поверхні міцел полімером (В.І.Петренко, Л.А. Булавін спільно з Гельмгольц-центром Геестахт, Німеччина, ІЕФ Словацької АН, Кошице, Словаччина).

Проведено аналіз даних нейтронної рефлектометрії на межі розділу магнітна рідина (магнетит/олеат натрію/D_2O)-кремній. Спостережено сильний внесок дифузного розсіяння, основною причиною якого є малокутове розсіяння на наночастинках магнітної рідини, адсорбованих на поверхні кремнію. Проведено дослідження різних способів обробки фону при виділенні з експериментальних даних кривої дзеркального відбиття. З порівняння структурних особливостей магнітної рідини на межі поділу та в об'ємі (дані малокутового розсіяння) зроблено висновок, що на поверхні кремнію переважно адсорбуються окремі частинки, а не агрегати (В.І.Петренко, Л.А. Булавін спільно з Макс-Планк-Інститутом досліджень твердого тіла, Штутгардт, Німеччина, ІЕФ Словацької АН, Кошице, Словаччина).

Для визначення структури кластерів у водно-спиртових розчинах тетраетоксисилану (ТЕОС) проведено експерименти з малокутового розсіяння нейтронів (МКРН). Формування кластерів ініціювалося шляхом золь-гель полімеризації ТЕОС у водно-спиртових розчинах (pH ~ 7.5) з додаванням гідроксиду амонію для одержання робочого середовища (pH ~ 10.5). З метою вивчення внутрішньої структури агрегатів ТЕОС проведено так звану "внутрішню" варіацію контрасту (аналіз змін кривих розсіяння при варіації середньої щільності довжини розсіяння кластерів), яка досягалася за рахунок використання різних сумішей легкої і важкої води при гідролізі ТЕОС. Густина довжини розсіяння розчинника при цьому практично не змінювалася через малу об'ємну частку в ньому води в кінцевому розчині. Отримані дані вказують на відсутність у структурі кластерів гідроксильних ОН-груп, тобто переважна більшість гідролізованих зв'язків в ТЕОС беруть участь в реакції конденсації з утворенням зв'язків Si-O-Si. Також проаналізовано зміну структури кластерів у залежності від співвідношення вода-ТЕОС (w). З аналізу структурних характеристик кластерів (розмір, фрактальна розмірність) підтверджено наявність якісної зміни структурної організації кластерів при w = 2 (О.В. Томчук, О.І. Іваньков, Л.А. Булавін спільно з ОІЯД, Дубна, Росія).

Розглянуто експериментальні аспекти спостереження ефектів взаємодії частинок у полідисперсних магнітних рідинах за допомогою малокутового розсіювання нейтронів і рентгенівських променів. Виділено різні режими взаємодії, що передбачаються теорією дипольних рідин, щодо аналізу структурного фактора розсіяння в різних умовах (відсутність і присутність зовнішнього магнітного поля). Показано, що найбільш перспективним для експериментальних досліджень є режим слабкого зв'язку (мала константа дипольного взаємодії, велика концентрація частинок) в випадку магнітних рідин із твердими і м'якими стабілізуючими оболонками. З порівняння експериментальних даних розсіювання магнітними рідинами з різною стабілізацією слідує, що найбільш інформативними системами з цієї точки

зору є класичні магнітні рідини на основі неполярних органічних розчинників зі стабілізацією магнітних наночастинок (характерний розмір 8-10 нм) олеїновою кислотою. Застосування до опису розсіяння на концентрованих полідисперсних системах бі-дісперсної моделі вимагає введення додаткових феноменологічних наближень, що враховують модуляцію експериментальних кривих форм-факторами частинок розсіяння. Розглянуто також і режим формування рівноважних ланцюгових агрегатів (велика константа дипольного взаємодії, мала концентрація частинок), який є найбільш зручним для вивчення за допомогою малокутового розсіяння. Фактично в даному режимі магнітну рідину можна уявити як дво-фазний розчин, що складається з невзаємодіючих агрегатів і окремих частинок. На практиці, однак, такий режим важко спостерігати в чистому вигляді через наявність додаткової колоїдної агрегації, яка з'являється в процесі приготування як результат сильної диполь-дипольної взаємодії. У процесі експериментального дослідження виявлено, що в полідисперсних магнітних рідинах є спеціальні магнітні кореляції, які відповідають сильному ефективному відштовхуванню в концентрованих системах (об'ємна частка магнітного матеріалу ~ 10%). На відміну від кореляцій в положенні частинок, які зникають при малих концентраціях (об'ємна частка магнітного матеріалу ~ 1%), магнітні кореляції зберігаються при таких концентраціях (В.І. Петренко, Л.А. Булавін спільно з Уральським Федеральним Університетом, Єкатеринбург, Росія).

2.2 Квантові рідини

Вперше проведено експериментальне дослідження фазового складу загартованих кристалів гелію за допомогою ядерного магнітного резонансу. Вдосконалена методика спінового відлуння дозволила одночасно вимірювати час спін-граткової релаксації у всіх співіснуючих фазах кристалу. Виявлено, що надплинні краплі, які легко утворюються у кристалічній матриці при швидкому охолодженні, зазнають з часом еволюційного перетворення до невпорядкованого склоподібного стану, який руйнується лише після ретельного відпалу кристалу. Доведено, що основним механізмом спін-граткової релаксації у надплинних краплях є релаксація спінів безпосередньо на стінках, що оточують краплі. Цей механізм суттєво відрізняється від спін-граткової релаксації в об'ємній надплинній рідині, де процес релаксації визначається дифузією атомів до стінок вимірювальної комірки. Спостережено значне зростання часу спін-граткової релаксації після утворення склоподібного стану. (О.П. Бірченко, М.П. Міхін, Е.Я. Рудавський, ФТІНТ ім. Б.І. Вєркіна НАН України).

Вперше спостережено автолокалізований поляронний стан поверхневих електронів над надплинним гелієм при температурах вище 2,5 К.

Встановлено, що поляронний ефект виникає завдяки взаємодії електрона з густою гелієвою парою. Виникнення автолокалізованого стану реєструвалося при вимірюванні рухливості поверхневих електронів у квазіодновимірних провідних каналах, що формуються на поверхні рідини завдяки її скривленню капілярними силами у профільованій твердотільній підкладці. Встановлено різку зміну температурної залежності та сильне падіння рухливості електронів при досягненні критичної температури, яка відповідає формуванню полярона. Проведено теоретичний аналіз вільної енергії системи, який дає значення критичної температури близьке до спостережуваного в експерименті. (В.О. Ніколаєнко, А.В. Смородін, С.С. Соколов, ФТІНТ ім. Б.І. Вєркіна НАН України).

Розроблено метод коливного кварцового камертону, який дозволяє визначити потужність, що йде на акустичне випромінювання при ламінарній та турбулентній течіях He II та розчинів ^{3}He–^{4}He. Метод дає змогу досліджувати різні режими струму гелію і дисипативні процеси при такому струмі, підняти точність вимірювань та ідентифікувати внески від різних механизмів дисипації. Методом кварцового камертона виміряна температурна залежність критичної швидкості переходу від ламінарного до турбулентного режиму течії надплинного гелію при температурах 0,1 – 3,5 К. Встановлено, що зі зниженням температури критична швидкість зменшується, а при $T < 0{,}5$ К ─ практично не залежить від температури. Виявлено режим квазістійкої ламінарної течії при швидкостях вище критичних. Встановлено внесок першого та другого звуків у дисипативні процеси в концентрованих розчинах ^{3}He – ^{4}He (В.К. Чаговець, Г.О.Шешин, В.А. Бахвалова, І.А. Гриценко, ФТІНТ ім. Б.І. Вєркіна НАН України).

2.3 Рідкі метали та сплави

Отримано температурні і концентраційні залежності електропровідності, термоЕРС, провідності, в’язкості та густини сплавів Ga-In та сплавів на базі Sn і Sn-Co з домішками металевих та неметалевих наночастинок. Отримано експериментальні зразки нових низькотемпературних безсвинцевих припоїв на базі Ga-In та зразки нанодисперсних матеріалів для припоїв на базі Sn, Sn-Co, Sn-Cu-Ag+Co з домішками металевих та неметалевих наночастинок для застосування в режимі поетапного паяння у різних температурних діапазонах. Розроблено методи та технологічні процеси імплементації наночастинок у матеріали для безсвинцевих припоїв на основі Sn. Створено незалежно скомпільовані програмні модулі (плаґіни) для розрахунку густини та поверхневого натягу отриманих матеріалів на основі програми з відкритим вихідним кодом для аналізу та обробки зображень ImageJ (С.І. Мудрий, ЛНУ ім. Івана Франка).

Встановлено закономірності у процесах структуроутворення напівпровідникових парофазних конденсатів на основі багатокомпонентних сполук системи Ag-Pb-Sb-Te (LAST), що визначають їх оптимальні термоелектричні властивості. Встановлено основні закономірності впливу технологічних факторів конденсації та міжфазної взаємодії на механізми зародження і росту парофазних конденсатів, визначено особливості топології і кристалографічної орієнтації нанокристалітів у тонкоплівкових структурах в залежності від технологічних факторів їх отримання, встановлено закономірності процесів самоорганізації наноструктур та дослідженно фазовий і елементний склад конденсатів (С.І. Мудрий, ЛНУ ім. Івана Франка).

3. Рідкі кристали

Знайдено ефект надчутливості рідкого кристалу до магнітного поля при додаванні до рідкого кристалу карбонових нанотрубок, заповнених a-Fe. Рідкокристалічна суспензія демонструє відтворюваний і дуже сильний відгук до малого (< 5 мТ) магнітного поля. Магнітне поле переорієнтує агрегати нанотрубок, що призводить до безпорогової переорієнтації рідкого кристалу поблизу частинок і збурення директора, яке спостерігається оптичними методами. Області збурення директора збільшуються з ростом магнітного поля і досягають декількох мікрон, що співмірно з розміром агрегатів. У незбурених областях переорієнтація директора починається при досягненні полів переходу Фредерикса (~ 130 mT). Беручи до уваги надзвичайну чутливість агрегованої суспензії нанотрубок до магнітного поля, наступні експериментальні та теоретичні дослідження відгуку рідкого кристала на переорієнтацію окремих нанотрубок можуть стати одним з „гарячих“ питань прикладної та фундаментальної фізики рідких кристалів (О. Булуй, С. Непійко, О. Ускова, Ю.О. Резніков, ІФ НАН України, В.Задорожний В.Ю. Решетняк, КНУ ім. Т. Шевченка).

Виявлено та вивчено ефект фотоорієнтації нематичного рідкого кристалу на поверхні неорганічного матеріалу - халькогенідного скла. Запропоновано модель, що пояснює дослідженні характеристики фотоорієнтації, зокрема, зміну напрямку фотоорієнтації “змаганням” двох механізмів фотоіндукованої анізотропії. Перший механізм пов’язаний із виникненням анізотропії в халькогенідному склі, а другий – із світлоіндукованою десорбцією молекул рідкого кристалу з поверхні скла за рахунок передачі світлової енергії, яка поглиналася склом. Завдяки виключній хімічній і термічній стабільності халькогенідне скло є надзвичайно перспективним фотоорієнтуючим матеріалом (Н. Боярчук, Ю.Курйоз, К.Ю. Слюсаренко та Ю.О. Резніков, ІФ НАН України).

Виявлено, що в двокомпонентних дисперсіях жорстких нано-стрижнів керування параметром порядку та орієнтацією однієї з компонент зовнішнім полем забезпечує ефективний спосіб упорядкування іншої компоненти. Це явище призводить до сильних ефектів магнітоіндукованої анізотропії в ізотропній фазі дисперсії і надчутливості орієнтації її нематичної фази до магнітного поля. Зокрема, магнітоіндукована орієнтація супер парамагнітних наночастинок в ізотропній фазі водної суспензії немагнітних стрижнів V_2O_5 приводить до сильного двопроменезаломлення суспензії, а в нематичній фазі суспензія орієнтується магнітними полями, меншими 50 Гаус. Це явище може бути застосоване для розробки нових елементів відображення і обробки оптичної інформації, а також в сенсориці і біосенсориці (С. Креденцер, К.Ю. Слюсаренко, Ю.О. Резніков, ІФ НАН України, В.Ю.Решетняк, КНУ ім. Т. Шевченка).

Запропоновано ефективний метод одержання високодисперсних станів вуглецевих нанотрубок (ВНТ) у рідких кристалах (РК), що полягає у додаванні до суспензій РК-ВНТ незначної кількості (<0,1 ваг. %) органомодифікованих нанопластинок синтетичної глини – лапоніту. Завдяки диспергуванню в РК та спорідненості з ВНТ, нанопластинки лапоніту оточують нанотрубки, запобігаючи їх ефективній взаємодії та агрегації. В результаті цього, практично втрачається перколяційний характер провідності та діелектричної проникності суспензій в діапазоні концентрацій ВНТ C<0,1 ваг.%, а також радикально покращуються їх оптичні та електрооптичні характеристики. Одержання орієнтаційно впорядкованих високодисперсних станів ВНТ в РК матрицях відкриває нові рішення для пристроїв наноелектроніки, фотовольтаїки та сенсорної техніки (О.В. Ярощук, О. Ковальчук, С. Томилко, ІФ НАН України, М. Лебовка, ІБКХ ім. Ф.Д. Овчаренка НАН України).

Знайдено та вивчено теоретично і експериментально ефекти магніто-індукованої анізотропії в супензії немагнітних нанострижнів із домішками сферичних магнітних наночастинок. Встановлено, що в ізотропній фазі суспензії утворення ланцюжків магнітних наночастинок та їх орієнтація в магнітному полі викликає орієнтацію немагнітних нанострижнів, що призводить до двопроменезаломлення суспензії. В нематичній фазі утворення та переорієнація ланцюжків вздовж магнітного поля викликає за рахунок стеричної взаємодіїї переорієнтацію директора рідкого кристала в ультра-слабких полях (~10Gs), незважаючи на те, що сама по собі суспензія потребує для помітної переорієнтації в 1000 разів більших полів. Знайдені ефекти можуть знайти своє застосування в нових системах відображення та обробки інформації (С.В. Креденцер, К.Ю. Слюсаренко, Ю.О. Резніков, ІФ НАН України, В.Ю. Решетняк, КНУ ім. Т. Шевченка).

Вивчено утворення макроскопічної холестеричної спіралі в нематичному рідкому кристалі (РК), допованому хіральними молекулами. Вимірювання положення лінії дисклінації, що утворюється в рідкокристалічній $\boldsymbol{\Theta}$-комірці, яка складається з однієї підкладки, що має лінійну орієнтацію, і протилежної підкладки, що має кругову орієнтацію, показали утворення однорідної макроскопічної холестеричної спіралі з довжиною кроку сантиметрового діапазону. Було виявлено лінійну залежність зворотнього кроку холестеричної спіралі $\boldsymbol{p^{-1}}$ від концентрації $\boldsymbol{c}$ в широкому діапазоні $\boldsymbol{p}$, від мікрометрів до декількох сантиметрів. Це свідчить про те, що крок спіралі в нематичному РК, допованому хіральними домішками утворюється через далекодіючу орієнтаційну взаємодію завдяки короткодіючій взаємодії в околі хіральної домішки (Д. Касянюк, М.В. Васнецов, Ю.О. Резніков, ІФ НАН України).

Відкрито та вивчено світлоіндукований ефект Соре (перенос частинок в температурному градієнті) в дисперсії наночастинок пігменту в органічному

розчиннику. Спостережено несподівану зміну напрямку потоку наночастинок, який напрямлений вздовж градієнту температури на початку опромінення світлом і змінює напрямок на протилежний при більших експозиціях. Показано, що зміна напрямку потоку частинок обумовлена світлоіндукованою адсорбцією наночастинок на підкладки, яка ініціює зворотний потік наночастинок. Світлоіндукований ефект Соре використано для запису динамічних та стаціонарних голограм. Знайдено, що оптична нелінійність, пов'язана з світлоіндукованим ефектом Соре, є співмірною з гігантською оптичною нелінійністю рідких кристалів (С.В. Креденцер, Ю.О. Резніков, ІФ НАН України, В.Ю. Решетняк, КНУ ім. Т. Шевченка).

Запропоновано та реалізовано метод керування масивами наночастинок у матриці рідкого кристалу. Метод грунтується на принципі захоплення наночастинок пастками, що утворюються топологічними дефектами (дисклінаціями) в рідкому кристалі. Рух у заданому напрямку дисклінації з захопленими частинками відбувається при опроміненні рідкого кристалу несфокусованим світловим пучком (М.В. Васнецов, Д.С. Касянюк, Ю.О. Резніков, О.В. Ярощук, ІФ НАН України, В.Ю. Решетняк, КНУ ім. Т. Шевченка).

Виявлено низку особливостей оптичних та електрофізичних характеристик у рідкокристалічних системах із компенсацією діелектричної анізотропії на основі азокси-нематиків та цианобіфенілів та визначено умови реалізації комбінованих фото-електрооптичних ефектів в таких системах при спільній дії електричного поля та УФ-випромінювання (Л. Лисецький Інститут сцинциляційних матеріалів НАН України).

Розроблено молекулярні моделі та з'ясовано фізичні механізми процесів агрегації наночастинок у гетероструктурованих рідкокристалічних матрицях. На основі аналізу факторів, які мають істотний вплив на процеси агрегації, проведено оптимізацію складу гетероструктурованих рідкокристалічних систем з наночастинками різної природи (Л. Лисецький Інститут сцинциляційних матеріалів НАН України).

Показано, що стабільність характеристик рідкокристалічних дисперсій вуглецевих нанотрубок у часі може бути істотно підвищена шляхом внесення в систему частинок з іншим характером анізометрії (типу ексфолійованих частинок органоглин) або індукуванням в системі спірально закрученої надмолекулярної структури (холестерична рідкокристалічна матриця), та визначено фізичні механізми, що зумовлюють у цих умовах запобігання утворення фрактальних агрегатів нанотрубок (Л. Лисецький Інститут сцинциляційних матеріалів НАН України).

В межах єдиного методологічного підходу визначено вплив та з'ясовано механізми впливу біологічно релевантних субстанцій (БРС) різних хімічних класів на фазові стани модельних фосфоліпідних мембран. Показано, що при введенні в ліпідну мембрану кріопротекторів групи оксиетильованих похідних

гліцерину L_α-фаза зберігається аж до повної заміни води кріопротектором. Встановлено, що в L_α-фазі характер температурної залежності періоду повторюваності D ламелярної структури ліпідних мембран, що містять БРС, причому напрям зміни D корелює зі знаком зміни D чистої мембрани при введенні в неї БРС (Л. Лисецький Інститут сцинциляційних матеріалів НАН України).

Побудовано послідовну теорію взаємодії колоїдних частинок в обмеженому рідкому кристалі. Визначено характер, величину пружної взаємодії та змінені граничними умовами області притягання та відштовхування між частинками, що знаходяться в обмеженому рідкому кристалі. Дана теорія знайшла своє підтвердження в експериментах, проведених японськими вченими (О.М. Товкач, С.Б. Чернишук, Б. І. Лев, ІТФ ім. М.М. Боголюбова НАН України).

Побудовано також теорію взаємодії колоїдних частинок в обмеженому смектичному та холестеричному рідкому кристалі. Визначено характер та величину такої взаємодії та визначені змінені граничними умовами сектори притягання та відштовхування колоїдних частинок у різних рідких кристалах. Враховуючи факт природного обмеження можливих деформацій смектичного рідкого кристалу розміром шарів, вдалося отримати вираз для енергії взаємодії при довільних відстанях між частинками. Немонотонний характер взаємодії вказує на можливість утворення різноманітних структур у системі колоїдних частинок в смектичному рідкому кристалі (О.М. Товкач, С.Б. Чернишук та Б. І. Лев, ІТФ ім. М.М. Боголюбова НАН України).

Теоретично передбачено формування періодичних структур, індукованих поверхнею зразка в системі колоїдних частинок, в обмеженому рідкому кристалі. Пояснено формування 3D вимірних структур в системі дипольних колоїдних частинок у нематичному рідкому кристалі. Отримано загальний вираз для енергії взаємодії між колоїдними частинками довільної форми та розміру в гомеотропній нематичній комірці з різними пружними константами Франка (О.М. Товкач, С.Б. Чернишук та Б. І. Лев, ІТФ ім. М.М. Боголюбова НАН України).

Показано, що анізотропія пружних констант може приводити як до кількісних, так і до якісних змін багаточастинкового потенціалу. Теоретично передбачено можливість утворення асиметричними колоїдними частинками лінійних ланцюжків в нематиках з малою константою повздовжого згину (О.М. Товкач, С.Б. Чернишук та Б. І. Лев, ІТФ ім. М.М. Боголюбова НАН України).

Вертикальна сила на кожний з двох колоїдів, захоплених на поверхні рідини, індукує їхнє логарифмічне притягання. Але ця сила на 4-5 порядків менша за ту, яка необхідна для утримання великих кластерів сферичних колоїдів, що їх експериментально спостерігають на поверхні ізотропної рідини і нематика. Нещодавно в нашій роботі було показано, що у великих

кластерах - більших капілярної довжини λ - це притягання якраз на 4-5 порядків сильніше за рахунок колективного ефекту. В попередніх роботах показано, що цей багаточастинковий ефект підсилення притягання має місце і в малих кластерах з розміром $R << \lambda$, якщо кількість колоїдів у них достатньо велика. Знайдено аналітичний розв'язок для малих кластерів для будь-якого степеневого відштовхування між колоїдами; сила притягання у кластерах усіх розмірів залежить від відстані L між кульками як L^{-3}. Отримано критерій стійкості малих кластерів до термічних збурень, показано, що, для стандартних параметрів кластер із 20-200 частинками може бути стійким, що пояснює експериментальні дані (В.М. Пергаменщик, ІФ НАН України).

Отримано формули взаємодії пружних диполів і квадруполів усіх можливих типів з усіма модами деформацій поля нематичного директора. Знайдено, що кожний диполь взаємодіє лише з певною модою деформації. У головному порядку диполі взаємодіють із похідними директора першого порядку, а квадруполі – з похідними другого порядку. Теорія виходить за межі лінійного наближення і передбачає ефективну дипольну компоненту, яку індукують на колоїді деформації директора. Цей ефект є квадратичним за похідними директора і має місце навіть, якщо директор на поверхні частинки фіксовано (В.М. Пергаменщик, ІФ НАН України).

Роботи із застосування низькомолекулярних органічних напівпровідників чітко демонструють, що макроскопічна орієнтація молекул у плівках відіграє ключову роль у рухливості носіїв заряду та ефективності їх розділення. На відміну від традиційних (аморфних або полікписталічних) органічних структур, запропоновані нами для досліджень наносистеми можуть мати цілком певно задану орієнтацію молекул в кожному, а також виступати активним шаром фотогенерації носіїв заряду (для конверторів енергії сонячного світла в електричну енергію), або рекомбінації (для ОСВД структур). Ідея отримання і дослідження таких матеріалів базується на перевагах нового класу рідкокристалічних матеріалів — ліотропних хромонічних рідких кристалів (ЛХРК), які після нанесення і висихання зберігають далекий орієнтаційний порядок. Такі матеріли, утворені шляхом упорядкування окремих молекул в агрегати певного розміру та заданої архітекутури, представляють собою новий клас органічних напівпровідників, оскільки їхні оптичні та електронні властивості можна змінювати в масштабі довжини окремого молекулярного агрегату. Нами показано, що з тонких плівок ЛХРК, нанесених із заданою орієнтацією з водного розчину, можна виготовити органічний польовий транзистор, що демонструє покращені напівпровідникові властивості для даного класу матеріалів. У порівнянні з іншими матеріалами, отримано досить високе чисельне значення рухливості носіїв заряду (близько 3×10^{-2} см^2/Вс). Рухливість носіїв заряду в дослідженій плівці виявляє сильні анізотропні властивості відносно орієнтації агрегатів ЛХРК. Це підтверджує припущення про те, що транспорт носіїв заряду

здійснюється вздовж квазі-одновимірних структур – агрегатів, що можуть на макроскопічному рівні бути вирівняними в потрібному напрямку. Вказані спостереження добре узгоджуються з моделлю транспорту зарядів, що припускає існування «швидких провідних каналів» (fast conductive channels). Нами вперше отримано гомеотропну та гібридну орієнтації такого матеріалу. Проведено вимірювання пружних констант і їх залежності від температури та концентрації (В.Г. Назаренко, ІФ НАН України).

Виконано дослідження особливостей фотоіндукованих деформацій в азобензиновмісних полімерах залежно від деталей їх молекулярної архітектури. Зокрема, побудовано моделі, які описують типові гребенеподібні рідкокристалічні (гнучкий основний та довгі алкилові бічні ланцюги) та аморфні (жорсткий основний та короткі бічні ланцюги) матеріали. Показано що у першому випадку основний вклад у фотоіндуковані деформації привносить фазовий перехід смектик-ізотропна система, а у другому – переворот молекул як напівжорстких об’єктів. В результаті для обох систем спостерігається деформація протилежного знаку відносно напрямку вектора поляризації лінійно поляризованого світла, яка спостерігалась на численних експериментах (Я.М. Ільницький ІФКС НАН України).

Вивчено ефекти пам’яті у рідкокристалічних еластомерах. Останні сформовано шляхом гелювання розплаву рідкокристалічного полімеру у смектичній фазі. При виконанні циклу охолодження-нагрівання-охолодження спостерігається реверсивний процес відновлення смектичного впорядкування зразка та його форми. Отримано також ефекти неперервного повороту рідкокристалічного директора та формування зигзагоподібних структур при виконанні одновісного розтягу еластомера паралельно до початкової осі директора. Дослідження актуальні з точки зору вивчення ефекту молекулярної архітектури на макроскопічний відгук системи та їх застосування для виготовлення штучних нано-м’язів (Я.М. Ільницький ІФКС НАн України).

Досліджено формування впорядкованих структур із наночастинок золота декорованих полімерними ланцюжками із кінцевими рідкокристалічними групами. Вивчено послідовність фаз (ламеларна смектична, стовпцева, кубічна), які формуються при зрості густини декорування та ефекти співіснування кластерів різних фаз. Досліджено вплив способу приєднання рідкокристалічних груп (поздовжній та поперечний) на послідовність отриманих фаз та виявлено і проаналізовано властивості оптично одновісної стовпцевої фази (Я.М. Ільницький ІФКС НАН України, А.Слюсарчук НУ “Львівська політехніка”).

Вивчено вплив опромінення на процес самоорганізації наночастинок декорованих азобензиновими групами. Запропоновано мезоскопічний стохастично-детерміністичний підхід, який поєднує метод молекулярної динаміки із кінетичними рівняннями фотоізомеризації азобензинів.

Коефіцієнти останніх пов’язано із такими фізичними параметрами як інтенсивність та довжина хвилі опромінення. Передбачено можливість суттєвого прискорення процесу формування впорядкованих фаз при наявності поляризованого опромінення. Його механізм пов’язаний із наявністю двох основних ефектів: розведення рідкокристалічності системи завдяки появі *cis*-ізомерів (і як результат – розрив фізичних зв’язків між хромофорами) та селективне поглинання опромінення *trans*-ізомерами, що призводить до переорієнтації останніх перепендикулярно до вектора поляризації (Я.М. Ільницький ІФКС НАН України, А.Слюсарчук НУ “Львівська політехніка”).

4. Макромолекулярні та біологічні системи

Досліджено процес формування перехідного та стаціонарного струмів у системах “електрод-молекула-електрод” в умовах швидкого перемикання різниці електричних потенціалів на електродах. Показано, що еволюція формування струмів визначається кінетикою переходів між станами нейтральної та зарядженої молекули. Як конкретну систему було розглянуто молекулярний діод, де молекула містить дві активні просторово розділені структурні групи, що здійснюють контактний зв’язок з електродами. Показано, що слідом за швидким перемиканням різниці потенціалів відбувається різке збільшення струму, яке може значно перевищувати стаціонарний струм. Така поведінка зумовлена заряджанням молекули (при зміні різниці потенціалів від нуля до фіксованої величини) або розряджанням молекули (при зміні різниці потенціалів від кінцевої величини до нуля). Ефект виникнення великих струмів перемикання особливо значний, якщо зв’язок кожної зі структурних груп молекули із суміжним електродом значно відрізняється за величиною взаємодії. (Е.Г. Петров, Є.В. Шевченко, ІТФ ім. М.М. Боголюбова НАН України).

Отримано керуюче інтегро-диференційне рівняння для заселеностей відкритої квантової системи, що знаходиться під впливом високочастотного стохастичного поля. Показано, що при такому стохастичному впливі стає можливим усереднення керуючого рівняння, яке зведеться до огрубленого кінетичного рівняння для усереднених заселеностей. Як приклад отримано кінетичне рівняння, що описує транспорт електронів та збуджень у присутності високочастотного дихотомічного поля (Е.Г. Петров, ІТФ ім. М.М. Боголюбова НАН України)

Побудовано мікроскопічну модель транспортуючої молекулярної наносистеми, для якої проаналізовано вплив температури на залежність константи швидкості переходів від концентрації діючої речовини. Показано, що для амплітуд еволюції заселеностей станів системи така залежність набуває аномального характеру, демонструючи „від’ємну“ за Хіллом кооперативність. Встановлено, що цей ефект досягає максимуму тільки при низьких температурах та лише для гранично незворотних кінетичних стадій. Збільшення температури погашає ефект, що підвищує ступінь керованості транспортним процесом (В.І. Тесленко, О.Л. Капітанчук, ІТФ ім. М.М. Боголюбова НАН України).

Досліджено механізм формування електролюмінесценції в лінійній молекулі, що знаходиться у контакті з металевими електродами. Показано, що електролюмінесценція стає можливою, якщо фотохромна група молекули відокремлена від електродів ковалентними зв’язками. Електролюмінесценція формується в умовах, коли різниця хімічних потенціалів між електродами починає перевищувати енергію збудження молекули, а перехід електрона від

донуючого електрода до молекули відбувається резонансним шляхом. При цьому до збудження молекули дають внесок як стрибки електрона між електродами та молекулою, так і непружне міжелектродне тунелювання електрона з віртуальною участю зарядженого стану молекули. (В.О. Леонов, Є.В. Шевченко, Е.Г. Петров, ІТФ ім. М.М. Боголюбова НАН України)

З'ясована роль обмінної взаємодії між неспареними електронами оптично збудженої молекули у формуванні перехідного та стаціонарного струму в молекулярному діоді. Показано, що при слабкій обмінній взаємодії та, таким чином, незначній різниці в енергіях між синглетним та триплетним збудженими станами пікове та стаціонарне значення фотоструму мало відрізняються одне від одного. Однак, при великій обмінній взаємодії пікове значення фотоструму може перевищувати його стаціонарне значення на декілька порядків. Причина полягає в тому, що триплетний стан починає виконувати роль пастки для оптичного збудження, блокуючи перенос електрона від одного електрода до іншого (В.О. Леонов, Е.Г. Петров, ІТФ ім. М.М. Боголюбова НАН України).

Проведено дослідження провідних властивостей лінійної органічної молекули, що містить локалізовані зв'язки. Показано, що за провідні властивості такої молекули відповідають електрони, які знаходяться на заповнених локалізованих орбіталях. При цьому трансмісія зарядів через молекулу обумовлена суперобмінною взаємодією між локалізованими орбіталями, а нелінійний струм, що виникає, пов'язаний з міжелектродним тунелюванням електронів за участі тих самих орбіталей. Результати теорії добре узгоджуються з експериментальними даними із провідності триметил-ацетилен молекули, що містить два потрійні та один подвійний хімічні зв'язки. (О.Л. Капітанчук, Е.Г. Петров, ІТФ ім. М.М. Боголюбова НАН України).

Запропоновано мікроскопічну модель нестаціонарної наносистеми, що контактує із конденсованим середовищем. На прикладі біомолекулярного рецептора з'ясовано роль флуктуацій середовища дихотомічного та трихотомічного типів у формуванні керування кінетичними та кооперативними властивостями рецептора. Встановлено, що порівняно із дихотомічними флуктуаціями наявність трихотомічних флуктуацій не впливає на можливість виникнення фрактальної кооперативності, яка є загальною для рецепторів, але завдяки ефекту стохастичного звужування ширини енергетичних рівнів може у декілька раз прискорювати їх температурно-незалежну десенситизацію (В.І. Тесленко, ІТФ ім. М.М. Боголюбова НАН України).

Запропоновано кінетичну модель для опису послідовної електронної трансмісії через окрему молекулу, розміщену між двома металевими наноелектродами та вставлену між двома нанорезонаторами. Розраховано спектр електролюмінесценсії і виявлено ефект її підсилення за умови, коли

енергія збудженого стану молекули знаходиться поблизу енергії поверхневих плазмонів нанорезонатора. Виявлено ефект вибіркового підсилення електрон-коливних сателітів молекули та досліджено його властивості в залежності від відстані між двома нанорезонаторами (Я.Р. Зелінський, ІТФ ім. М.М. Боголюбова НАН України).

Проведено врахування впливу стохастичного поля на кінетику переходів у відкритій квантовій системі, що взаємодіє з фононним полем. Як застосування отримано усереднені квантові рівняння, які дозволяють вивчати незворотні переходи у дворівневій квантовій системі (Е.Г. Петров, В.І. Тесленко, ІТФ ім. М.М. Боголюбова НАН України).

Методом функціоналу густини для терфенілтіазол-похідної молекули діарилетену досліджено зміни структурних та електронних характеристик внаслідок конформаційного фотоперемикання (закритий/відкритий стан), розраховано енергетичні бар'єри переходів між станами. Показано, що наявність молекулярного оточення може суттєво вплинути на висоту бар'єрів перехідного стану. Обгрунтовано ефект контрольованого електричним полем перемикання окремої молекули в моношарі, що спостерігається в експерименті (О.Л. Капітанчук, ІТФ ім. М.М. Боголюбова НАН України)

Отримано кінетичні рівняння для опису руху електронів у системі "електрод-фотохромна молекула-електрод" в умовах, коли електричне поле прикладено як до електродів, так і окремо до молекули. Показано, що виникнення фотоструму та електролюмінесценції у зарядово нейтральній молекулі зумовлено стрибковим та тунельним механізмами переносу електронів. Знайдено умови резонансної трансмісії електронів крізь молекулу, за яких струм крізь молекулу, а також фотострум та електролюмінесценція стають найбільш ефективними (В.О. Леонов, Е.Г. Петров, Є.В. Шевченко, ІТФ ім. М.М. Боголюбова НАН України).

Досліджено механізм формування перехідних струмів через окрему молекулу, розміщену між двома металевими електродами, до яких прикладена змінна у часі різниця потенціалів у вигляді одного чи послідовності коротких імпульсів. Розраховано перехідні та усереднені по часу струми та досліджено вплив релаксаційних процесів на їх формування. На основі таких розрахунків, запропоновано метод визначення часу релаксації у молекулярній системі (Я.Р. Зелінський, ІТФ ім. М.М. Боголюбова НАН України).

В рамках кінетичної теорії електронного транспорту в низьковимірних молекулярних системах досліджено механізм формування стаціонарних струмів та електролюмінесценції у молекулярному діоді за умови асиметричного зв'язку молекули з прилеглими електродами. Застосовуючи HOMO-LUMO модель для молекули, проаналізовано різні режими трансмісії електронів через молекулу та знайдено умови, за яких як фотострум, так і

електролюмінесценція досягають своїх максимальних значень (Е.Г. Петров, Е.В. Шевченко, В.О. Леонов, ІТФ ім. М.М. Боголюбова НАН України).

Розвинена теорія переносу триплетного збудження у донор-кисень-акцепторній системі. Показано, що молекула кисню може бути залучена у транспорт як місток, у якому її двічі вироджений збуджений стан бере участь у транспортному процесі як віртуальним, так і реальним чином. У першому випадку молекула кисню забезпечує когерентний перенос триплетного збудження від донора до акцептора, а в другому випадку забезпечує стрибковий механізм переносу того самого збудження. Як додаток до теорії запропоновано механізм дистанційного когерентного і стрибкового переносу триплетного збудження від молекули хлорофілу до молекули каротиноїду, які віддалені один від одного в пігмент-протеїновому комплексі *b6f* на велику по атомним масштабам відстань, близько 14 А. (Е.Г. Петров, ІТФ ім. М.М. Боголюбова НАН України).

Розвинуто кінетичний підхід до кількісного опису транспорту молекули-ліганду у конденсованому середовищі за можливості зв'язування з рецепторною макромолекулярною структурою. Проведено врахування концентрації ліганда, температури середовища та динамічних, флуктуаційних і ентропійних параметрів системи. На прикладі декілько-фазної ліганд-рецепторної структури знайдено константу швидкості переходів між її енергетичними рівнями. Встановлено, що у випадку необоротної динаміки заселеностей станів системи концентраційні залежності їх пікових магнітуд стають суттєво аномальними (В.І. Тесленко, О.Л. Капітанчук, ІТФ ім. М.М. Боголюбова НАН України).

Побудовано моделі конформаційнх коливань для лівозакрученої *Z*-форми і правозакрученої *D*-форми подвійної спіралі форм ДНК з протиіонами. Показано, що частоти іон-фосфатних коливань протиіонів лужних металів (Na^+, K^+, Rb^+, Cs^+) зменшується від 180 до 100 $см^{-1}$. У випадку протиіонів Mg^{2+}, що розташовуються в мінорному жолобі *Z*-ДНК, частоти іон-фосфатних коливань дещо знаходяться біля 150 $см^{-1}$. На основі одержаних результатів надано інтерпретацію експериментальним спектрам *D*- та Z-ДНК. (С.Н. Волков, С.М. Перепелиця, ІТФ ім. М.М. Боголюбова НАН України).

Запропоновано механізм утворення текстур після висушування водних розчинів ДНК, в рамках якого показано, що при досягненні певних умов утворюються ДНК-сольові комплекси. Пояснено здатність надлишкової солі утворювати разом з ДНК кристалічні структури у наступному порядку: KCl>NaCl>RbCl>CsCl>LiCl. Такий порядок визначається межею розчинності солі. (С.Н. Волков, С.М. Перепелиця, ІТФ ім. М.М. Боголюбова НАН України).

Запропоновано новий механізм деактивації макромолекул ДНК під час опромінення біологічних організмів пучками високоенергетичних іонів, який полягає в суттєвому впливі зміни середовища клітини через радіоліз води.

Досліджено утворення стабільних комплексів активних центрів подвійної спіралі ДНК з молекулярними продуктами фрагментації води – пероксидом водню та протиіонами фосфатних груп ДНК і молекулами води. Показано, що молекула перекису водню може зв'язуватись з фосфатною групою ДНК не гірше за молекулу води і, як наслідок, перешкоджати генетичній активності ДНК (С.Н. Волков, Д.В. П'ятницький, О.О. Здоревський, С.М. Перепелиця, ІТФ ім. М.М. Боголюбова НАН України).

Запропоновано механізм порогових деформацій поліморфної макромолекули типу ДНК. Показано, що поліморфна макромолекула крім пружного має додаткові механізми деформації. В діапазоні значень зовнішньої сили менших за критичне значення деформація визначається пружними параметрами подвійної спіралі та взаємоз'язком між деформацією та конформаційним станом макромолекули. Після досягнення критичного значення діючої сили деформація макромолекули набуває порогового характеру завдяки утворенню бістабільного конформаційного стану та динаміки доменів зі структурою розтягнутої макромолекули. Розраховані параметри деформації процесу надрозтягу ДНК узгоджується з експериментом. Поеказано, що перехід зі звичайної *B*-форми до надрозтягнутого (*S*) стану для G·C багатих ДНК відбувається як кооперативний *B*-*S* перехід. Для A·T багатих ДНК надрозтягування відбувається як перехід до розплавленого стану (С.Н. Волков, ІТФ ім. М.М. Боголюбова НАН України).

Досліджено вплив взаємозв'язку між компонентами деформації (згинання, скручування, розтяг) а також анізотропії згинання подвійної спіралі на утворення деформованих станів спіральних макромолекул. Показано недостатність стандартного підходу моделі пружного стержня (WLC) для опису великоамплітудних деформацій молекул типу ДНК. Встановлено, що ефекти взаємозв'язку компонент проявляють себе як зсув основного стану деформованої молекули. Урахування анізотропії деформування спіралі визначає траєкторію деформації і дозволяє дати несуперечливу інтерпретацію експерименту по гнучкості подвійної спіралі (С.Н. Волков, П.П. Канєвська, ІТФ ім. М.М. Боголюбова НАН України).

Методом керованої молекулярної динаміки досліджено механізм розкриття подвійної спіралі зовнішньою силою, прикладеною до кінцевих фосфатних груп остова фрагмента ДНК з 12-и пар основ (додекамера Дрю-Дікерсона). Визначено траєкторії розкриття всіх пар додекамера та цукрово-фосфатного остова за допомоги трьох параметрів деформування структури макромолекули (розтяг фосфатних груп остова, обертання спіралі та розтяг нуклеїнових основ в парах), а також детально проаналізовано деформації та розрив водневих зв'язків в комплементарних парах за допомоги шести параметрів взаємної орієнтації основ у парах ДНК. Визначено роль водного середовища в стабілізації структури подвійної спіралі і збереженні водневих

зв'язків у комплементарних парах. Підтверджено існування метастабільного стану, проміжного поміж закритим і повністю відкритим станами пари в подвійній спіралі (С.Н.Волков з співавторами, ІТФ ім. М.М. Боголюбова НАН України).

На підставі дослідження властивостей електромагнітного випромінювання в процесах транспорту заряду, що супроводжують метаболізм живих організмів, встановлено важливу роль електромагнітного поля в процесах обміну інформацією між елементами складних систем та для встановлення самоорганізації живої матерії, а також необхідність такого поля для виникнення і забезпечення діяльності екосистем (Л.С. Брижик, ІТФ ім. М.М. Боголюбова НАН України).

Досліджено солітонний механізм випромінювання фотонів у макромолекулах та показано, що такий механізм лежить в основі випромінювання фотонів біологічними системами (так звані біофотони) та їх затриманої люмінесценції. Розвинутий солітонний механізм затриманої люмінесценції біологічних систем, який пояснює якісно та кількісно експериментальні дані в широкому інтервалі інтенсивностей та доз опромінювання ряду систем. Робота Brizhik L, Musumeci F, Scordino A, Tedesco M, Triglia A: Nonlinear dependence of the delayed luminescence yield on the intensity of irradiation in the framework of a correlated soliton model. Phys Rev E Stat Nonlin Soft Matter Phys; 2003;67 :021902 напротязі більше 10 років займала першу позицію у списку BioMed з відповідної тематики, а зараз входить у десятку найкращих: http://biomedupdater.com/ (Л.С. Брижик, ІТФ ім. М.М. Боголюбова НАН України).

Вперше доведено можливість перенесення електронів від молекули донора до акцептора через довгий (декілька десятків сталих гратки) молекулярний ланцюжок з автолокалізацією електронів у ланцюжку в солітонному стані в широкому інтервалі значень параметрів донора, акцептора та молекулярного ланцюжка. Ці результати підтверджують справедливість гіпотези О.С.Давидова про роль солітонів у транспорті енергії та зарядів в біологічних процесах (Л.С.Брижик, ІТФ ім. М.М. Боголюбова НАН України).

Вперше отримано і вивчено незвичайну самозбірку окремих вуглецевих нанотрубок у воді, яка наведена катіонним порфірином. Агрегація є керованою і може бути використана у фотофізиці та при створенні перетворювачів світла в електричну енергію (В.О. Карачевцев, Є.С. Заруднєв, О.М. Плохотниченко, В.С. Леонтьєв, ФТІНТ ім. Б.І. Вєркіна НАН України).

Виявлено і вивчено екситонне перенесення енергії між ізольованими вуглецевими напівпровідниковими нанотрубками у наноструктурах, що самозбираються у водних суспензіях за допомогою молекул катіонного порфірину, оцінено швидкість перескоку екситонів між двома найближчими нанотрубками. Створені наноструктури і вивчений процес перенесення

енергії можуть бути застосовані в оптоелектроніці, при створенні перетворювачів сонячної енергії і в нанобіотехнології (В. О. Карачевцев, О. М. Плохотниченко, О.Ю. Гламазда, В. С. Леонтьєв, ФТІНТ ім. Б.І. Вєркіна НАН України).

Виявлено селективну дію допування цистеїном на підвищення інтенсивності люмінесценції вуглецевих нанотрубок серед інших амінокислот, які представляють всі групи амінокислот. Така селективність у величині збільшення інтенсивності люмінесценції нанотрубок зумовлена наявністю у структурі цистеїну тіольної групи, яка може зменшувати кількість p-дефектів на поверхні нанотрубок, що тушать світіння (В. О. Карачевцев, М. В. Курносов В. С. Леонтьєв, ФТІНТ ім. Б.І. Вєркіна НАН України).

Досліджено гібридизацію двох комплементарних полінуклеотидів, один з яких адсорбований на вуглецевій нанотрубці, а інший знаходиться в розчині, як процес, що моделює роботу геносенсора на вуглецевих нанотрубках. Показано, що гібридизація на вуглецевій поверхні характеризується дуже уповільненою кінетикою, а подвійна спіраль, що утворилася, має недосконалу і дефектну структуру внаслідок сильної взаємодії азотистих основ біополімеру з вуглецевою поверхнею. Отже, при розробці нових типів нанорозмірних геносенсорів слід уникати прямої адсорбції біополімеру на поверхні цих нанооб'єктів (В.О. Карачевцев, Г.О. Гладченко, М. В. Карачевцев, ФТІНТ ім. Б.І. Вєркіна НАН України).

Вперше встановлено елементарні кроки самозбірки комплексів з вуглецевих нанотрубок та катіонів барвника метиленового блакитного, розраховано структурні, енергетичні та електронні параметри такого нанокомпозиту (М.В. Косевич, В.О. Карачевцев, В.В. Чаговець, С.Г. Степаньян, О.А. Боряк, В.С. Шелковський, ФТІНТ ім. Б.І. Вєркіна НАН України).

Виявлено структурну гнучкість пар азотних основ на поверхні вуглецевих нанотрубок, та показано, що пара гуанін-цитозін має найбільш стабільну конфігурацію з перпендикулярною орієнтацією відносно вісі zigzag нанотрубок. Цей результат слід враховувати при розробці геносенсорів на вуглецевих нанотрубках (С.Г. Степаньян, В.О. Карачевцев, М. В. Карачевцев, ФТІНТ ім. Б.І. Вєркіна НАН України).

Показано, що молекули редокс активної сполуки дітіотреітолу можуть суттєво підвищити інтенсивність свічення вуглецевих напівпровідникових нанотрубок, ізольованих у водній суспензії за допомогою біополімерів, завдяки нейтралізації пасток для екситонів на поверхні нанотрубок, що гасять свічення (В. О. Карачевцев, М. В. Курносов В. С. Леонтьєв, ФТІНТ ім. Б.І. Вєркіна НАН України).

Виявлено самозбірку катіонного порфірину у наноструктуру на органічному поліфосфаті та досліджено її властивості, вивчено взаємодію

протипухлинного порфіринового кон'югату та барвника з біополімерами різної структури, що має важливе значення для використання кон'югату у якості стабілізатора теломірних квадруплексів у хромосомах (О.А. Рязанова, І.М. Волошин, В.О. Карачевцев, ФТІНТ ім. Б.І. Вєркіна НАН України).

Вперше отримано високороздільні ІЧ-Фур'є спектри низки аліфатичних амінокислот, похідних рибози, піримідинових та пуринових нуклеозидів, ізольованих у інертних матрицях (О.Ю. Іванов, С.Г. Степаньян, Ю.В. Рубін, ФТІНТ ім. Б.І. Вєркіна НАН України).

Вперше отримано діаграми конформаційної рівноваги цинкових комплексів однониткових та двониткових ДНК і РНК, та виявлено, що за фізіологічних умов у полінуклеотиді поліС іони цинку створюють і стабілізують однониткові петлі (В.О. Сорокін, Є.Л. Усенко, В.О. Валєєв, ФТІНТ ім. Б.І. Вєркіна НАН України).

Встановлено факт конкурентного комплексоутворення протималярійних препаратів артемізінінового ряду та аспірину з фосфоліпідними компонентами біологічних мембран на молекулярному рівні, що має практичне значення при розробці ефективних схем лікування (В.А. Пашинська, М.В. Косевич, ФТІНТ ім. Б.І. Вєркіна НАН України).

Доведено можливість керування активністю відновлення катіонного барвника метиленового блакитного, який використовується у біосенсорах як медіаторна сполука, шляхом забезпечення умов його адсорбції на негативно заряджених поверхнях, у тому числі на модифікованій поверхні пористого кремнію (М.В. Косевич, В.С. Шелковський, О.А. Боряк, ФТІНТ ім. Б.І. Вєркіна НАН України).

Вперше встановлено структурні та енергетичні параметри нанокластерів, що формуються з компонентів біополімерів – азотних основ та амінокислот, одноатомних катіонів і аніонів та олігомерів органічних полімерів – поліефірів (М.В. Косевич, С.Г. Степаньян, В.Г. Зобніна, В.С. Шелковський, ФТІНТ ім. Б.І. Вєркіна НАН України).

Вперше зареєстровано підсилення наноструктурованою металевою поверхнею інфрачервоного поглинання у ІЧ-Фур'є спектрах тонких плівок молекул урацилу, осаджених на низькотемпературні підкладки (Т = 6 К) з наноструктурами срібла (О.Ю. Іванов, С.Г. Степаньян, В. О. Карачевцев, ФТІНТ ім. Б.І. Вєркіна НАН України).

Розроблено методику ізоляції термічно нестабільних біоорганічних молекул в інертних кріогенних матрицях з одночасним вимірюванням інтенсивності молекулярних пучків та створено установку для вимірювання частот та абсолютних інтенсивностей ІЧ-смуг поглинання ізольованих молекул (О.Ю. Іванов, ФТІНТ ім. Б.І. Вєркіна НАН України).

Методом диференційної НВЧ діелектрометрії вивчені діелектричні властивості водних розчинів хлорофіліну та комплексу ДНК-хлорофілін. Знайдено, що процес комплексоутворення супроводжується зміною

діелектричних властивостей розчину, яке обумовлено змінами у водній оболонці нуклеїнової кислоти. На основі отриманих даних та модельних уявлень розрахована ступінь гідратації ліганду та його комплексу з ДНК. Встановлено, що процес формування комплексу супроводжується зміною діелектричних властивостей розчину ДНК-хлорофілін, які обумовлені зменшенням кількості зв'язаної води в системі ДНК-хлорофілін порівняно до сумарної гідратації вільних молекул ДНК та хлорофіліна (В.А. Кашпур, О.В. Хорунжа, Д.О. Песіна, ІРЕ ім. О.Я. Усикова НАН України).

Методами ІЧ та КР спектроскопії досліджено утворення гетерокомплексів біологічно активних речовин (флавін-мононуклеотида (FMN), бромистого етидія (EB), профлавіна (PRF), теофіліна (TPH) і кофеїна (CAF)) у нейтральних водних розчинах. Аналіз ІЧ та КР спектрів показав утворення міжмолекулярних водневих зв'язків між функціональними атомними групами (C=O та NH_2) у гетерокомплексах FMN-EB, FMN-PRF і TPH-EB. Виявлені зміщення частот коливань карбонільних груп в ІЧ спектрах дозволили оцінити величину ентальпії Н-зв'язків. Показано, що міжмолекулярні водневі зв'язки додатково стабілізують стопочні структури досліджуваних гетерокомплексів. Методом ІЧ спектроскопії в області поглинання карбонільних коливань проведено дослідження самоасоціації флавін-мононуклеотиду в розчинах і в плівках, вирощених з нейтральних (pH=7,0) та слабокислих (pH=6,2) розчинів. У нейтральних розчинах визначено спектральні параметри карбонільних коливань: абсолютні інтенсивності, дипольні моменти та ін. В ІЧ спектрах поглинання плівок, вирощених зі слабокислих розчинів флавін-мононуклеотиду, вперше виявлено нову високочастотну смугу карбонільного коливання C4=O біля 1729 $см^{-1}$. У рамках молекулярної теорії екситонів у диполь-дипольному наближенні пояснено походження цієї смуги і побудовано ***n***-мірну модель самоасоціації флавін-мононуклеотиду (Ю.Н. Близнюк , М.А. Семёнов, В.Я. Малеев, ІРЕ ім. О.Я. Усикова НАН України).

Досліджено самоорганизацію ДНК при дегідратації в присутності іонів Na^+ і Ag^+ та наночасток срібла. Показано, що характер утворення дендритних текстур, який визначається за розміром площин таких структур на поверхні плівки дегідратованої ДНК, залежить від конформаційного стану ДНК та корелює з мутагенними властивостями доданих сполук. За даними ІЧ-спектроскопічних досліджень показано, що присутність наночасток срібла у плівках ДНК призводить до денатурації ДНК. Зміни, які спостерігаються у ІЧ-спектрах, свідчать про розрив водневих зв‘язків, що утворюються у нативній ДНК за участю груп цукровофосфатного кістяку. Ці результати підтверджують припущення, що формування текстур на поверхні плівок визначається ступенем нативності ДНК (Г.М.

Глибицький, Д.М. Глибицький, А.Й. Гасан, М.А. Семенов, ІРЕ ім. О.Я. Усикова НАН України).

Виконано удосконалення вимірювально-реєструючого комплексу (оригінальна установка для дослідження біологічних об'єктів хвилеводними методами в НВЧ-діапазоні та вивчення комплексного впливу електромагнітних хвиль *мм* и *субмм* діапазонів на біологічні об'єкти) дозволило проводити дослідження згідно договору про науково-практичне співробітництво між Інститутом радіофізики та електроніки ім. О.Я. Усикова та ДУ «Інститут дерматології та венерології АМН України» від 16 лютого 2012 року. Проведено вимірювання реакції нативних клітин при синхронній дії випромінення від HCN-лазера, а також джерела *мм* діапазону радіохвиль з метою дослідження та пошуку резонансної взаємодії. При моделюванні осмотичного гемолізу суспензії еритроцитів показано антиоксидантний ефект терагерцевого випромінення; при цьому було зареєстровано суттєве збільшення резистентності мембрани еритроцитів до гемолізуючого агенту при терагерцевій лазерній експозиції. Встановлена можливість застосування методу НВЧ-діелектрометрії в експрес-діагностиці сенсибілізації організму до анестезуючих препаратів на прикладі дослідження молекулярної дії місцевого анестетику артифрина на клітинні структури еритроцитів. Показана можливість моделювати сонячну активність в лабораторних умовах терагерцевим лазерним випроміненням. Зареєстровано кореляцію між числом сонячних плям та гідратацією суспензії одноклітинних водорослів(В.Г. Колесніков, Н.В. Хмель, ІРЕ ім. О.Я. Усикова НАН України).

Довідкові матеріали

Монографії

Levitsky I.A., Euler W.B. and Karachevtsev V. A. Photophysics of Carbon Nanotubes Interfaced with Organic and Inorganic Materials. – Springer-Verlag, London, 2012. – 177 p.

Order, Disorder and Criticality. Advanced Problems of Phase Transition Theory (Ed. By Yu.Holovatch). Vol. 3. – World Scientific Publishing, Singapore, 2013. – 237 p.

Order, Disorder and Criticality. Advanced Problems of Phase Transition Theory (Ed. By Yu.Holovatch). Vol. 4. – World Scientific Publishing, Singapore, 2015. – 217 p.

Благой Ю.П., Веселков О.Н. , Волков С.Н., Говорун Д.М., Євстигнєєв М.П., Жураківський Р.О., Корнелюк О.І. , Малєєв В.Я., Семенов М.О., Сорокін В.О., Харкянен В.М., Христофоров Л.М., Шестопалова Г.В. (за ред. В. Я. Малєєва). Фізичні принципи молекулярної організації і структурної динаміки біополімерів. – Харків: В-во ХНУ ім. В.Н. Каразіна, 2012. – 352 с.

Булавін Л.А., Актан О.Ю., Забашта Ю.Ф., Перепелиця С.М., Свечнікова О.С., Сенчуров С.П. Медична фізика. Том 2: Експеримент в медичній фізиці. – Київ: ВПЦ «Київський університет», 2011. – 312 с.

Булавін Л.А., Ключніков О.О., Плевачук Ю.О., Склярчук В.М., В.М.Сисоєв. Термодинаміка розплавів. – Чорнобиль: Ін-т проблем безпеки АЕС, 2014. – 420 с.

Григорчак І.І., Костробій П.П., Стасюк І.В., Токарчук М.В., Величко О.В., Іващишин Ф.О., Маркович Б.М. Фізичні процеси та їх мікроскопічні моделі в періодичних неорганічно/органічних клатратах. – Львів: В-во «Растр-7», 2015. – 285 с.

Козловський М.П. Вплив зовнішнього поля на критичну поведінку тривимірних систем. – Львів: В-во «Галицький друкар», 2012. – 332 с.

Лев Б.І. Формування структур в рідкокристалічних колоїдах. – Київ: ІТФ ім. М.М. Бого-любова НАН України, 2015. – 198 с.

Малеев В.Я. Методы биофизических исследований. – Харків: ХНУ ім. В.Н. Каразіна, 2014. – 457 с.

Термодинамика комплексообразования лигандов с нуклеиновыми кислотами в водном растворе/ Е.Г. Березняк и др. – М.: Вузовский учебник: НИЦ ИНФРА-М, 2015. – 166 с.

Шестопалова А.В., Житникова М.Ю., Борискина Е.П. Полиморфизм ДНК и проблема белково-нуклеинового узнавания. – Lambert Academic Publishing, Saarbrucken, Germany, 2014. – 112 с.

Підручники

Medical and Biological Physics. Textbook (ed. Chalyi O.V., 2nd edition). – Vinnytsia, 2013. – 480 p.

Булавін Л.А., Гречко Л.Г., Лерман Л.Б., Чалий О.В. Медична фізика. Динамічні та статистичні моделі: Підручник (за ред. Булавіна Л.А.). – Київ: ВПЦ «Київський університет», 2011. – 478 с.

Вакарчук І.О. Квантова механіка: Підручник (4-те вид., доп.). – Львів: ЛНУ імені Івана Франка, 2012. – 872 с.: 78 іл.

Костробій П.П., Маркович Б.М., Токарчук М.В. Елементи теорії випадкових процесів: Навч. посібник. – Львів: В-во «Растр-7», 2015. – 180 с.

Личковський Е.І., Тиманюк В.О., Чалий О.В. та ін. Біофізика. Фізичні методи аналізу та метрологія. Підручник (за ред. Личковського Е.І., Тиманюка В.О.). – Вінниця: Нова Книга, 2014. – 464 с.

Медицинская и биологическая физика: Учебник (под ред. Чалого А.В.). – Винница: Нова кныга, 2011. – 568 с.

Медична та біологічна фізика: Підручник (за ред. Чалого О.В.). – Вінниця: Нова Книга, 2013. – 528 с.

Ровенчак А.А. Фізика бозе-систем: Навч. посібник. – Львів: ЛНУ імені Івана Франка, 2015. – 128 с.

Стасюк І.В. Функції Гріна у квантовій статистиці твердих тіл: Посібник. – Львів: ЛНУ імені Івана Франка, 2013. – 392 с.: 9 іл.

Тематичні збірники

Complex liquids: Modern trends in exploration, understanding and application (Editors: M.Holovko, W.Gadomski). – J. Mol. Liquids, vol.164, issues 1-2 (2011). – 156 p.

From Brownian Motion to Self-Avoiding Walks and Levy Flights (Editors: C.von Ferber, Yu.Holovatch, I.Mryglod, and G.Oshanin). – Eur. Phys. Journ. ST, vol. 216, January II (2013). – 232 p.

Intermolecular interactions and liquid structure (Editors: M.Musso, M.Holovko). – J. Mol. Liquids, vol.159, issue 1 (2011). – 116 p.

Modern trends in liquid state theory (Editor M.F.Holovko). – Condens. Matter Phys., vol. 14 (2011) No 3. – 180 p.

Phase transitions and critical phenomena: universality and non-universal features (Editors: Ja.Ilnytskyi, Yu.Holovatch, Yu.Kozitsky). – Condens. Matter Phys., vol. 16 (2013) No 2. – 201p.

Self-organization and collective behaviour in complex systems (Editors: Yu.Holovatch, W.Janke, S.Thurner). – Condens. Matter Phys., vol. 17 (2014) No 3. – 181 p.

What is liquid? (Editors: D.Henderson, M.Holovko, I.Nezbeda, A.Trokhymchuk). – Condens. Matter Phys., vol. 18 (2015) No 1. – 142 p.

Юхновський. Фотоальбом (Упорядн. О.Л.Іванків) – Львів: ІФКС НАН України, 2015. – 120 с.: 170 світл.

Розділи в монографіях

Evstigneev M.P., Shestopalova A.V. Structure, Thermodynamics and Energetics of Drug-DNA Interactions: Computer Modeling and Experiment / In: Application of Computational Techniques in Pharmacy and Medicine. Chapter 2. - Series: Challenges and Advances in Computational Chemistry and Physics (Ed. Evstigneev M.P.). – Springer, Netherlands, 2014, pp.21-58.

Holovko M., Shmotolokha V., Patsahan T. Thermodynamics of molecular liquids in random porous media: Scaled particle theory and the generalized van der Waals equation / In: Physics of Liquid Matter: Modern Problems (Eds. Bulavin L., Lebovka N.). – Springer Proceedings in Physics, 2015, **171**, pp. 3-30.

Omelyan I. 3D-RISM in sander.Multiple Time Step Methods for 3d-RISM. Chapter 7.7. In: DA Case, JT Berryman, RM Betz, DS Cerutti, TE III Cheatham, TA Darden, RE Duke, TJ Giese, H Gohlke, AW Goetz, N Homeyer, S Izadi, P Janowski, J Kaus, A Kovalenko, TS Lee, S LeGrand, P Li, T Luchko, R Luo, B Madej, KM Merz, G Monard, P Needham, H Nguyen, HT Nguyen, **I Omelyan**, A Onufriev, DR Roe, A Roitberg, R Salomon-Ferrer, CL. Simmerling, W Smith, J Swails, RC Walker, J Wang, RM Wolf, X Wu, DM. York, PA Kollman. **AMBER 2015**. – University of California, San Francisco, 2015. – 883 p.

Patsahan O., Mryglod I. Phase Behaviour and Criticality in Primitive Models of Ionic Fluids / In: Order, Disorder and Criticality. Advanced Problems of Phase Transition Theory (Ed. Yu. Holovatch). – Singapore, World Scientific, 2013, Vol. 3, Chapter 2, pp. 47-92.

Reznikov Yu.A. Ferroelectric colloids in liquid crystals / In: Liquid Crystals Beyond Displays: Chemistry, Physics, and Applications. – John Wiley & Sons, 2012, pp. 402-426.

Zhitnikova M.Yu., Boryskina O.P., Shestopalova A.V. Nucleosome as an example of a nanosystem formation: structural dynamics of nucleosomal DNA / In: Nanobiophysics: Fundamentals and Applications, Chapter 4. – CRC press, Taylor & Francis Group, NY, 2015, pp.95-128.

Бзовська І.С., Мриглод І.М. Моделювання кінетики хімічних реакцій при гетерогенному каталізі на прикладі реакції окислення монооксиду вуглецю / У кн.: Моделі квантово-статистичного опису каталітичних процесів на металевих підкладах (Ред. Костробій П.П.) – Львів: Растр-7, 2012, с.226-257.

Костробій П.П., Маркович Б.М., Токарчук Р.М., Токарчук М.В. Нерівноважний квантово-статистичний опис реакційно-дифузійних процесів в статистиці Рені та Гіббса / У кн.: Моделі квантово-статистичного опису каталітичних процесів на металевих підкладах (Ред. Костробій П.П.) – Львів: Растр-7, 2012, с.186-225.

Малєєв В.Я., Семенов М.О., Шестопалова Г.В. Фізичні принципи побудови системи біополімер–вода / У кн.: Фізичні принципи молекулярної організації і структурної динаміки біополімерів (Ред. В. Я. Малєєв). – Харків: В-во ХНУ імені В. Н. Каразіна, 2012, с. 11-70.

Маркович Б.М., Костробій П.П., Василенко А.І., Токарчук М.В. Електронні властивості металевих підкладів з врахуванням структури гратки / У кн.:

Моделі квантово-статистичного опису каталітичних процесів на металевих підкладах (Ред. Костробій П.П.) – Львів: Растр-7, 2012, с.42-110.

Федотова М.В., Головко М.Ф. Метод интегральних уравнений в равновесной статистической теории жидкостей / В кн.: Теоретические и экспериментальние методы химии растворов (под ред. А.Ю. Циводзе). – М.: Проспект, 2011. – ст. 70-152.
[M.F. Fedotova, M.F. Holovko. Integral equation method in equilibrium statistical theory of liquids / In: Theoretical and Experimental Methods of Solution Chemistry. Moskow, Prospect, 2011, pp.70-152.]

Координаційна діяльність

Членство в Національній академії наук України

І.М.Мриглод дійсний член Національної академії наук України за спеціальністю «фізика рідкого стану» по Відділенню фізики і астрономії (обраний 2012 року)

Ю.В.Головач член-кореспондент Національної академії наук України за спеціальністю «нанобіофізика, фізика складних систем» по Відділенню фізики і астрономії (обраний 2015 року)

Участь у роботі вітчизняних наукових рад, комітетів

Рада Державного фонду фундаментальних досліджень (члени: Л.А.Булавін, І.М.Мриглод)

Президія Національної академії наук України (віце-президент НАН України: А.Г.Загородній, радник: І.Р.Юхновський)

Бюро Відділення фізики і астрономії НАН України (заст. академіка-секретаря: І.М.Мриглод, член: А.Г.Загородній (до 2014 р.)

Бюро Відділення ядерної фізики та ядерної енергетики (заст. академіка-секретаря: В.І.Слісенко, члени: Л.А.Булавін, Ю.В.Слюсаренко)

Бюро відділення біохімії, фізіології, і молекулярної біології (заст. академіка-секретаря: М.С.Веселовський)

Рада Західного наукового центру НАН та МОН України (заст. голови: І.М.Мриглод, керівник секції фізики та астрономії: Ю.В.Головач, члени виконкому: І.Р.Юхновський, І.В.Стасюк,)

Координаційна рада НАН України з питань інформатизації (голова: А.Г.Загородній, член: І.М.Мриглод)

Наукове товариство імені Тараса Шевченка (члени Президії: І.М.Мриглод, І.В.Стасюк)
Українське фізичне товариство (віце-президент: Ю.В.Слюсаренко)

Українське ядерне товариство (член правління: Ю.В.Слюсаренко)

Наукова рада з проблеми «Фізика металічного стану» при Відділенні фізики і астрономії (член бюро: О.С.Бакай, члени ради: Л.А.Булавін, І.М.Мриглод, І.Р.Юхновський, Б.І.Лев, І.В.Стасюк, В.Й.Сугаков, І.О.Вакарчук. М.І.Лебовка):

Секція **«Теорія металічних систем»** (члени: О.С.Бакай, І.М.Мриглод, І.Р.Юхновський, І.В.Стасюк, В.Й.Сугаков, Т.М.Брик, І.О.Вакарчук)

Секція **«Фізичні основи діагностики матеріалів»** (члени: Л.А.Булавін, В.Л.Карбівський)

Секція **«Наноструктуровані та аморфні матеріали»** (члени: Б.І.Лев, М.І.Лебовка, В.Л.Карбівський, В.К.Носенко)

Секція **«Фізика фазових і структурних перетворень»** (член: В.К.Носенко)

Секція **«Транспортні явища в металічних матеріалах»** (член: І.В.Стасюк)

Наукова рада з проблеми «Фізика низьких температур і кріогенна техніка» при Відділенні фізики і астрономії (член бюро: Е.Я.Рудавський):

Секція **«Фізика квантових рідин та кристалів»** (голова: Е.Я.Рудавський член: Ю.В.Слюсаренко)

Секція **«Електронні властивості твердих тіл»** (член: І.В.Стасюк)

Секція **«Фізика молекулярних кристалів»** (члени: Л.А.Булавін, В.Й.Сугаков, Ю.Ф.Забашта)

Координаційна рада цільової комплексної програми наукових досліджень НАН України «Грід-інфраструктура і грід-технології для наукових і науково-прикладних застосувань» (голова: А.Г.Загородній, члени: О.І.Корнелюк, Т.М.Брик)

Експертна рада ДАК МОН з фізики і астрономії (члени: Е.Г.Петров, Т.М.Брик)
Науково-методична рада з фізики та астрономії для загальноосвітніх середніх закладів МОН України (голова: О.В.Чалий до 2011 р.).

Спеціалізовані ради із захисту докторських дисертацій

Д 20.051.06 при Прикарпатському національному університеті імені Василя Стефаника (член: М.В.Токарчук)

Д 26.001.08 при Київському національному університеті імені Тараса Шевченка (голова ради: Л.А.Булавін, члени: Ю.Ф.Забашта, В.Є.Погорелов, О.С.Свєчнікова, В.М.Сисоєв, О.В.Чалий)

Д 26.159.01 при Інституті фізики НАН України (члени: В.Г.Назаренко, В.Є.Погорелов, В.М.Пергаменщик, Ю.О.Рєзніков, В.Ю.Решетняк, П.М.Томчук)

Д 26.167.01 при Інституті ядерних досліджень НАН України (члени: Л.А.Булавін, В.І.Слісенко)

Д 26.179.01 при Інституті хімії високомолекулярних сполук НАН України (член: Ю.Ф.Забашта);

Д 26.191.01 при Інституті теоретичної фізики ім.М.М.Боголюбова НАН України (голова ради: А.Г.Загородній, члени: Б.І.Лев, Е.Г.Петров)

Д 26.209.01 при Інституті біоколоїдної хімії ім.Ф.Д.Овчаренка НАН України (член: В.М.Сисоєв);

Д 35.051.09 при Львівському національному університеті імені Івана Франка (голова ради: І.О.Вакарчук, члени: Ю.В.Головач, М.Ф.Головко, І.М.Мриглод, С.І.Мудрий, Ю.О.Плевачук, І.В.Стасюк)

Д 35.156.01 при Інституті фізики конденсованих систем НАН України (голова ради: І.М.Мриглод, члени: Т.М.Брик, Ю.В.Головач, М.Ф.Головко, Я.М.Ільницький, Ю.В.Калюжний, М.П.Козловський, О.В.Пацаган, І.В.Стасюк, М.В.Токарчук, А.Д.Трохимчук, І.Р.Юхновський)

Д 64.175.02 при Фізико-технічному інституті низьких температур ім.Б.І.Вєркіна НАН України (члени: Е.Я.Рудавський, В.О.Карачевцев, М.В.Косевич, Ю.В.Слюсаренко)

Д 64.845.02 при ННЦ «Харківський фізико-технічний інститут» НАН України (член: Ю.В.Слюсаренко)

Д 76.051.01 при Чернівецькому національному університеті ім. Юрія Федьковича (член: Б.І.Лев)

Участь у роботі міжнародних наукових органів та структур

Т.М.Брик – член Міжнародного дорадчого комітету з проблеми «Рідкі і аморфні метали»

Л.А.Булавін – член програмно-консультативної ради з фізики конденсованих середовищ Об'єднаного інституту ядерних досліджень (Дубна)

Ю.В.Головач – член Виконавчої ради акції COST MP0801 «Фізика змагань і конфліктів» (до 2013 р.), Спостерігач Виконавчої ради акції COST TD1210 «Аналіз динаміки ландшафтів інформації та знання», співкерівник Міжнародного коледжу докторантів «Статистична фізика складних систем» (Львів, Ляйпціг, Нансі, Ковентрі), член наглядових рад проектів IRSES 7-ї Рамкової програми: N612707 «Dynamics of and in Complex Systems» (DIONICOS); N295302 «Statistical Physics in Diverse Realizations» (SPIDER); N269139 «Dynamics and Cooperative Phenomena in Complex Physical and Biological Media» (DCP-PHYSBIO)

М.Ф.Головко – член наглядової ради Європейської та Японської груп з молекулярних рідин (EMLG/JMLG)

М.В.Косевич – представник України в Міжнародному мас-спектрометричному товаристві (International Mass Spectrometry Foundation)

Є.С.Крячко – радник Американського біографічного інституту; член Американського математичного товариства, Міжнародного товариства з квантової біології

Л.М.Лисецький – член Міжнародного рідкокристалічного товариства (International Liquid Crystal Society)

В.О.Мазур – член наукової ради Міжнародного центру з тепло- і масообміну (ICHMT - International Center for Heat and Mass Transfer)

І.М.Мриглод – член виконавчого комітету Боголюбівської програми ОІЯД-Україна з теоретичної фізики

В.Г.Назаренко – член програмного комітету і член ради директорів Товариства з інформаційних дисплеїв (Society for Information Display)

Е.Г.Петров– член Міжнародного товариства з молекулярної електроніки і біокомп'ютерів

Ю.О.Резніков – член ради COST Action 1205 «Advances in Optofluidics: Integration of Optical Control and Photonics with Microfluidics»

В.Ю.Решетняк – член ради Міжнародного товариства з рідких кристалів (International Liquid Crystal Society), член Наукового дорадчого комітету з оптики рідких кристалів (Scientific Advisory Board of the Optics of Liquid Crystals), член Організаційного комітету з рідких кристалів для фотоніки (Organizing Committee Liquid Crystals for Photonics)

І.В.Стасюк – член міжнародного дорадчого комітету з проблеми «Домени в фероїках і мезоскопічні структури»

Членство у редколегіях журналів

Advances in Condensed Matter Physics (член редколегії: Ю.В.Головач)

Biopolymers & Cell (член редколегії: О.І.Корнелюк)

Condensed Matter Physics (головний редактор: І.Р.Юхновський, заст. головного редактора: Т.М.Брик, Ю.В.Головач, М.Ф.Головко, І.М.Мриглод, І.В.Стасюк, відповідальні секретарі: Я.М.Ільницький, О.В.Пацаган, члени редколегії: І.О.Вакарчук, А.Г.Загородній, Ю.В.Калюжний, М.П.Козловський, М.І.Лебовка, Ю.В.Слюсаренко, М.В.Токарчук)

East Europeann Journal of Physics (член редколегії: Ю.В.Слюсаренко)

Ecological Modeling (член редколегії: Л.С.Брижик)

European Journal of Physics (член редколегії: Ю.В.Головач)

Functional Materials (член редколегії: Л.М.Лисецький)

Journal of Low Temperature Physics (член редколегії: Е.Я.Рудавський)

Liquid Crystal Today (член редколегії: Ю.О.Резніков)

Mathematical Modeling and Computing (член редколегії: М.В.Токарчук)

Open Physics (former **Central European Journal of Physics**) (редактор за напрямком Condensed Matter Physics: І.М.Мриглод, член редколегії: М.Ф.Головко)

Optics Express (заст. головного редактора: Ю.О.Резніков)

Phase Transitions (член редколегії: І.В.Стасюк)

Progress in Theoretical Chemistry and Physics (член редколегії: Є.С.Крячко)

The International Journal of Quantum Chemistry (член редколегії: Є.С.Крячко)

Ukrainica Bioorganica Acta (член редколегії: О.І.Корнелюк)

Universal Journal of Materials Science (член редколегії: В.О.Карачевцев)

Біомедична інженерія та медична фізика (головний редактор: О.В.Чалий)

Біофізичний вісник (члени редколегії: В.О.Карачевцев, М.В.Косевич, В.Я.Малєєв, Г.В.Шестопалова)
Вісник Львівського університету. Серія фізична (відповідальний редактор: І.О.Вакарчук, член редколегії: С.І.Мудрий)

Вісник Національного університету «Львівська політехніка»: фіз.-мат. науки (член редколегії: І.М.Мриглод)

Доповіді Національної академії наук України (член редколегії: А.Г.Загородній)

Журнал фізичних досліджень (головний редактор: І.О.Вакарчук, члени редколегії: О.С.Бакай, Ю.В.Головач, І.В.Стасюк, О.В.Чалий)

Масс-спектрометрия (член редколегії: М.В.Косевич)

Медична інформатика і інженерія (член редколегії: О.І.Корнелюк)

Полімерний журнал (член редколегії: Ю.Ф.Забашта)

Радіофізика та електроніка (член редколегії: Г.В.Шестопалова)

Світ фізики (головний редактор: І.О.Вакарчук)

Український фізичний журнал (головний редактор: А.Г.Загородній, члени редколегії: Л.А.Булавін, М.П.Козловський, Е.Г.Петров, В.Й.Сугаков, П.М.Томчук)

Фізика живого (члени редколегії: Л.С.Брижик, Л.А.Булавін, О.В.Чалий)

Физика низких температур (заст. головного редактора: С.С.Соколов, члени редколегії: О.С.Бакай, Е.Я.Рудавський)

Фізичний збірник НТШ (члени редколегії: Ю.В.Головач, І.М.Мриглод, І.В.Стасюк)

Хімія, фізика та технологія поверхні (член редколегії: М.І.Лебовка)

Ядерна фізика та енергетика (заст. головного редактора В.Й.Сугаков, члени редколегії: Л.А.Булавін, В.І.Слісенко)

Відзнаки: премії, нагороди

Премії

Державна премія України у галузі науки і техніки за 2011 рік за цикл робіт **«Квантові ефекти і структурна самоорганізація у нових багатофункціональних наноматеріалах»** (С.Г.Шарапов (ІТФ ім. М.М.Боголюбова НАН України), В.М.Уваров, В.М.Антонов (ІМФ ім. Г.В.Курдюмова НАН України), **Л.А.Булавін** (КНУ ім. Тараса Шевченка), **В.О.Карачевцев,** М.О.Стржемечний, А.І.Прохватілов, О.В.Долбин, С.В.Лубенець (ФТІНТ ім. Б.І.Вєркіна НАН України), **М.І.Лебовка** (ІБКХ ім. Ф.Д.Овчаренка))

Державна премія України у галузі науки і техніки за 2011 рік за цикл робіт **«Багатокомпонентні системи для створення нових матеріалів: структура, термодинаміка, фазові рівноваги»** (В.П.Казіміров, В.Е.Сокольський, О.С.Роїк (КНУ ім. Тараса Шевченка), В.З.Туркевич, І.А.Петруша (ІНМ ім. В.М.Бакуля НАН України), В.С.Судавцова, М.В.Буланова (ІПМ ім. І.М. Францевича НАН України), **В.К.Носенко**, В.Г.Іванченко (ІМФ ім. Г.В. Курдюмова НАН України), М.А.Турганін (ДДМА))

Державна премія України у галузі науки і техніки за 2013 рік за цикл робіт **«Нелінійні хвилі та солітони у фізці конденсованого середовища»** (В.О.Ямпольський (ІРЕ ім. О.Я.Усикова НАН України), Б.О.Іванов, Є.Д.Білоколос (ІМаг НАН і МОН України), О.В.Золотарюк, **Л.С.Брижик**, П.І.Голод, Я.О.Золотарюк (ІТФ ім. М.М.Боголюбова НАН України), О.С.Ковальов (ФТІНТ ім. Б.І.Вєркіна НАН України), О.К.Колежук (КНУ ім. Тараса Шевченка), Ю.С.Ківшар)

Премія НАН України імені М.М.Боголюбова (2012 р.) за цикл робіт «**Розвиток ідей М.М.Боголюбова У теоретичній та математичній фізиці**» (**А.Г.Загородній** (ІТФ ім. М.М.Боголюбова НАН України), В.Л.Макаров (ІМ НАН України), В.А.Матвєєв (ІЯД РАН))

Премія НАН України імені А.Ф.Прихотько (2012 р.) за цикл робіт «**Фізичні основи та прикладні аспекти фотоорієнтації рідких кристалів**» (**Ю.О.Резніков**, О.В.Ярощук (ІФ НАН України), **В.Ю.Решетняк** (КНУ ім. Тараса Шевченка))

Премія НАН України імені С.І.Пекаря (2013 р.) за цикл робіт «**Теорія кореляційних та когерентних процесів у напівпровідникових гетероструктурах**» (В.Й.Піпа (ІФН ім.В.Є.Лашкарьова НАН України), **В.Й.Сугаков** (ІЯД НАН України), С.І.Шевченко (ФТІНТ ім. Б.І.Вєркіна НАН України))

Премія НАН України імені О.С. Давидова (2014 р.) за цикл робіт «**Теорія динамічних та стохастичних властивостей конденсованих систем з конкуруючими взаємодіями**» (**Ю.Б.Гайдідей, Б.І.Лев** (ІТФ ім. М.М.Боголюбова НАН України), **І.В.Стасюк** (ІФКС НАН України)).

Премія НАН України імені В.П.Комісаренка (2014 р.) за серію праць «**Феномени та механізми впливу гормонів і цитокінів на нормальну і малігнізовану передміхурову залозу**» (О.Г.Резніков, Л.В.Чайковська (Інститут ендокринології та обміну речовин ім.В.П.Комісаренка НАМН України), **О.І.Корнелюк** (ІМБГ НАН України))

Державні нагороди

Л.С.Брижик нагороджена Грамотою Верховної Ради України (2016 р.)
А.Г.Загородній Заслужений діяч науки і техніки України (2012 р.)
Б.І.Лев Заслужений діяч науки і техніки України (2014 р.)
Б.І.Лев нагороджений Почесною Грамотою Верховної Ради України (2015 р.)

Наукові міжнародні відзнаки

Л.С.Брижик нагороджена Міжнародною золотою медаллю Іллі Пригожина за вагомий внесок у дослідження взаємодії електромагнітних полів з біосистемами (2011 р.)

Відомчі відзнаки

Л.С.Брижик нагороджена відзнакою НАН України «За професійні здобутки» (2012 р.)
Т.М.Брик нагороджений Почесною грамотою Президії НАН України (2013)

В.Г.Назаренко нагороджений відзнакою НАН України «За професійні здобутки» (2015 р.)

Г.В.Шестопалова нагороджена Почесною грамотою Президії НАН України (2013 р.)
І.Р.Юхновський нагороджений медаллю Національної академії педагогічних наук України «Григорій Сковорода» (2015 р.)

Почесні доктори та члени товариств

І.О.Вакарчук почесний доктор Інституту фізики конденсованих систем НАН України (обраний 2011 року)

І.В.Стасюк почесний доктор Інституту теоретичної фізики ім. М.М. Боголюбова НАН України (обраний 2011 року)

І.Р.Юхновський почесний доктор Ужгородського національного університету (2012 р.)

О.С.Бакай почесний доктор Інституту фізики конденсованих систем НАН України (обраний 2013 року)

П.М.Томчук почесний доктор Інституту теоретичної фізики ім. М.М. Боголюбова НАН України (обраний 2013 року)

Участь в організації конференцій

Різдвяні дискусії (Львів, кафедра теоретичної фізики ЛНУ імені Івана Франка), 2011 (І.О.Вакарчук)

Різдвяна конференція з фізики рідких кристалів, Київ, ІФ НАН України,2011 (Ю.О.Резніков)

IV Йорданські читання в ІФКС НАН України, січень 2011 (Т.М.Брик, І.М.Мриглод)

«Обрії науки» (міждисциплінарний семінар), Львів, 2011 (Ю.В.Головач)

36th Conference of the Middle European Cooperation in Statistical Physics (MECO 36), Lviv, Ukraine, 5-7 April 2011 (Ю.В.Головач, І.М.Мриглод)

14-і Ізінґівські читання (семінар з теорії фазових переходів і критичних явищ),
ІФКС НАН України, Львів, 2011 (Ю.В.Головач, І.М.Мриглод)

Фестиваль науки в ІФКС НАН України, Львів, травень 2011 (І.М.Мриглод)

XI Всеукраїнська школа-семінар і конкурс молодих вчених зі статистичної фізики та теорії конденсованої речовини, Львів, червень 2011 (І.М.Мриглод)

3rd International Conference on Quantum Electrodynamics and Statistical Physics (QEDSP2011), Kharkiv, Ukraine, August 29 – September 2, 2011 (Ю.В.Слюсаренко)

2-а Міжнародна конференція «Нанобіофізика: фундаментальні і прикладні аспекти», Київ, 6-9 жовтня 2011 (В.О.Карачевцев)

II Робоча нарада Планера-Смолуховського з фізики м’якої речовини і рідкокристалічних колоїдів, Львів, 5-7 жовтня 2011 (І.М.Мриглод, А.Д.Трохимчук)

VI Робоча нарада з актуальних проблем фізики м’якої речовини, Львів, листопад 2011, (М.Ф.Головко, І.М.Мриглод, Т.М.Брик)

II Науково-практичний семінар "Суперкомп’ютерні обчислення та українська грід-інфрастуктура", Львів, листопад 2011 (І.М.Мриглод, Т.М.Брик, Т.М.Пацаган)

Давидовські читання Інституту теоретичної фізики ім. М.М.Боголюбова НАН України, грудень 2011 (Л.С.Брижик)

Різдвяні дискусії (Львів, кафедра теоретичної фізики ЛНУ імені Івана Франка), січень 2012 (І.О.Вакарчук)

Різдвяна конференція з фізики рідких кристалів, Київ, ІФ НАН України, 2012 (Ю.О.Резніков)

V Йорданські читання в ІФКС НАН України, січень 2012 (Т.М.Брик, І.М.Мриглод)

Конференція «Нові напрямки у фізиці та астрофізиці», Львів, 15–16 березня 2012 (І.О.Вакарчук)

«Обрії науки» (міждисциплінарний семінар), Львів, 2012 (Ю.В.Головач)

Фестиваль науки в ІФКС НАН України, Львів, травень 2012 (І.М.Мриглод)

II Міжнародна наукова конференція молодих учених «Фізика низьких температур» (МКМУ–ФНТ–2012), ФТІНТ, Харків, 14-18 травня 2012 (В.О.Карачевцев)

15-і Ізінґівські читання (семінар з теорії фазових переходів і критичних явищ), ІФКС НАН України, Львів, 2012 (Ю.В.Головач, І.М.Мриглод)

XII Всеукраїнська школа-семінар і конкурс молодих вчених зі статистичної фізики та теорії конденсованої речовини, Львів, червень 2012 (І.М.Мриглод)

4th Conference «Statistical Physics: Modern Trends and Applications» (Dedicated to the 140th anniversary of the birth of Marian Smoluchowski), Lviv, Ukraine, 3-6 July 2012 (І.Р.Юхновський, А.Г.Загородній, І.М.Мриглод, О.С.Бакай, Т.М.Брик, М.Ф.Головко, Ю.В.Головач, А.Д.Трохимчук, Ю.В.Слюсаренко, І.В.Стасюк, Б.І.Лев)

Workshop on Current Problems in Physics, Lviv, July 10–11, 2012 (І.О.Вакарчук)

Всеукраїнська наукова конференція «Актуальні проблеми теоретичної, експериментальної та прикладної фізики», Тернопіль, 20-22 вересня 2012 (І.М.Мриглод)

XX International Symposium «Advanced display technologies», Crimea, Ukraine, 8-12 October 2012 (В.Г.Назаренко)

8th International Conference «Electronic Processes in Organic and Inorganic Materials», Uzhhorod, Ukraine, 14-16 October 2012 (В.Г.Назаренко)

VII Робоча нарада з актуальних проблем фізики м'якої речовини, Львів, листопад 2012, (М.Ф.Головко, І.М.Мриглод, Т.М.Брик)

III Науково-практичний семінар "Суперкомп'ютерні обчислення та українська грід-інфрастуктура", Львів, листопад 2012 (І.М.Мриглод, Т.М.Брик, Т.М.Пацаган)

Давидовські читання Інституту теоретичної фізики ім. М.М.Боголюбова НАН України, грудень 2012 (Л.С.Брижик)

Різдвяні дискусії (Львів, кафедра теоретичної фізики ЛНУ імені Івана Франка), січень 2013 (І.О.Вакарчук)

Різдвяна конференція з фізики рідких кристалів, Київ, ІФ НАН України, 2013 (Ю.О.Резніков)

VI Йорданські читання в ІФКС НАН України, січень 2013 (Т.М.Брик, І.М.Мриглод)

«Обрії науки» (міждисциплінарний семінар), Львів, 2013 (Ю.В.Головач)

16-і Ізінґівські читання (семінар з теорії фазових переходів і критичних явищ),
ІФКС НАН України, Львів, 2013 (Ю.В.Головач, І.М.Мриглод)

Фестиваль науки в ІФКС НАН України, Львів, травень 2013 (І.М.Мриглод)

Міждисциплінарний семінар «Фізика і гуманітарні науки», Львів, 31 травня 2013 (Ю.В.Головач, І.М.Мриглод)

Міждисциплінарний семінар «Структура і еволюція складних систем із застосуваннями у фізиці і науках про живе», Львів, 2013 (Ю.В.Головач)

IV Міжнародної наукової конференції молодих учених «Фізика низьких температур» (МКМУ–ФНТ–2013), ФТІНТ, Харків, 3-7 червня 2013 (В.О.Карачевцев)

XIII Всеукраїнська школа-семінар і конкурс молодих вчених зі статистичної фізики та теорії конденсованої речовини, Львів, червень 2013 (І.М.Мриглод)
Наукова сесія з нагоди 20-ліття журналу «Condensed Matter Physics», Львів, 26-27 вересня 2013 (І.М.Мриглод)

VI Українська наукова конференція з фізики напівпровідників, Чернівці, 29 вересня -3 жовтня 2013 (В.О.Карачевцев)

3-я Міжнародна конференція «Нанобіофізика: фундаментальні і прикладні аспекти», Харків, 7-10 жовтня 2013 (В.О.Карачевцев, Г.В.Шестопалова, Л.А.Булавін, Г.І.Довбешко, М.В.Косевич)

Урочиста академія та ювілейна конференція, присвячена 140 річчю Наукового товариства ім. Шевченка, Львів, 14-16 жовтня 2013 (І.М.Мриглод)

VIII Робоча нарада з актуальних проблем фізики м'якої речовини, Львів, листопад 2013, (М.Ф.Головко, І.М.Мриглод, Т.М.Брик)

IV Науково-практичний семінар "Суперкомп'ютерні обчислення та українська грід-інфрастуктура", Львів, листопад 2013 (І.М.Мриглод, Т.М.Брик, Т.М.Пацаган)

Давидовські читання Інституту теоретичної фізики ім. М.М.Боголюбова НАН України, грудень 2013 (Л.С.Брижик)

Різдвяні дискусії (присвячені 110-річчю проф. В.С.Міліянчука)(Львів, кафедра теоретичної фізики ЛНУ імені Івана Франка), січень 2014 (І.О.Вакарчук)

Різдвяна конференція з фізики рідких кристалів, Київ, ІФ НАН України, 2014 (Ю.О.Резніков)

VII Йорданські читання в ІФКС НАН України, січень 2014 (Т.М.Брик, І.М.Мриглод)

17-і Ізінґівські читання (семінар з теорії фазових переходів і критичних явищ),
ІФКС НАН України, Львів, 2014 (Ю.В.Головач, І.М.Мриглод)

«Обрії науки» (міждисциплінарний семінар), Львів, 2014 (Ю.В.Головач)

Фестиваль науки в ІФКС НАН України, Львів, травень 2014 (І.М.Мриглод)

VI International Conference «Physics of fluid matter: modern problems», Kyiv, 23-27 May 2014 (Л.А.Булавін, А.Г.Загородній, М.Ф.Головко, О.В.Чалий)

5th International Conference for Young Scientists “Low temperature physics” (ICYS–LTP–2014), 2-6 June 2014, Kharkiv (В.О.Карачевцев)

XIV Всеукраїнська школа-семінар і конкурс молодих вчених зі статистичної фізики та теорії конденсованої речовини, Львів, червень 2014 (І.М.Мриглод)

Workshop on Current Problems in Physics, Lviv, July 8–9, 2014 (І.О.Вакарчук)

Міждисциплінарний семінар «Структура і еволюція складних систем із застосуваннями у фізиці і науках про живе», Львів, 2014 (Ю.В.Головач)

9th European Workshop on Secondary Ion Mass Spectrometry SIMS-Europe-2014, 7-9 September 2014, Munster, Germany (М.В.Косевич)

Перший Українсько-польський семінар «Нові горизонти рідкокристалічної науки», Київ, 2014 (Ю.О.Резніков)

IX Робоча нарада з актуальних проблем фізики м’якої речовини, Львів, листопад 2014, (М.Ф.Головко, І.М.Мриглод, Т.М.Брик)

V Науково-практичний семінар "Суперкомп’ютерні обчислення та українська грід-інфрастуктура", Львів, грудень 2014 (І.М.Мриглод, Т.М.Брик, Т.М.Пацаган)

Давидовські читання Інституту теоретичної фізики ім. М.М.Боголюбова НАН України, грудень 2014 (Л.С.Брижик)

Різдвяні дискусії (Львів, кафедра теоретичної фізики ЛНУ імені Івана Франка), січень 2015 (І.О.Вакарчук)

Різдвяна конференція з фізики рідких кристалів, Київ, ІФ НАН України, 2015 (Ю.О.Резніков)

VIII Йорданські читання в ІФКС НАН України, січень 2015 (Т.М.Брик, І.М.Мриглод)

«Обрії науки» (міждисциплінарний семінар), Львів, 2015 (Ю.В.Головач)

Фестиваль науки в ІФКС НАН України, Львів, травень 2015 (І.М.Мриглод)

18-і Ізінґівські читання (семінар з теорії фазових переходів і критичних явищ),
ІФКС НАН України, Львів, 2015 (Ю.В.Головач, І.М.Мриглод)

6th International Conference for Young Scientists “Low temperature physics” (ICYS–LTP–2015), 1-5 June 2015, Kharkiv (В.О.Карачевцев)

Міждисциплінарний семінар «Структура і еволюція складних систем із застосуваннями у фізиці і науках про живе», Львів, 2015 (Ю.В.Головач)

XV Всеукраїнська школа-семінар і конкурс молодих вчених зі статистичної фізики та теорії конденсованої речовини, Львів, червень 2015 (І.М.Мриглод)

Ювілейні читання «Статистична фізика в XXI столітті» (приурочені 90-літтю І.Р.Юхновського), Татарів, 26-27 серпня 2015 (І.М.Мриглод)

Гуманітарна сесія «Вибір України: минуле, сучасність і майбутнє», Львів, 31 серпня 2015 (І.М.Мриглод, І.Р.Юхновський)

Науково-технічна конференція «Мікро- та нанонеоднорідні матеріали: моделі та експеримент» (INTERPOR’15), Львів, 22-24 вересня 2015 (М.В.Токарчук)

4-а Міжнародна конференція «Нанобіофізика: фундаментальні і прикладні аспекти», Київ, 1-4 жовтня 2015 (В.О.Карачевцев, М.В.Косевич, Г.В.Шестопалова)

X Робоча нарада з актуальних проблем фізики м’якої речовини, Львів, листопад 2015, (М.Ф.Головко, І.М.Мриглод, Т.М.Брик)

VI Науково-практичний семінар "Суперкомп’ютерні обчислення та українська грід-інфрастуктура", Львів, грудень 2015 (І.М.Мриглод, Т.М.Брик, Т.М.Пацаган)

Давидовські читання Інституту теоретичної фізики ім. М.М.Боголюбова НАН України, грудень 2015 (Л.С.Брижик)

Контактна інформація

Адамян В.М.
Одеський національний університет ім. І. Мечнікова,
кафедра теоретичної фізики,
вул. Дворянська, 2, м. Одеса

- E-mail: vadamyan@onu.edu.ua

Альохін О.Д.
Київський національний університет імені Тараса Шевченка,
Фізичний факультет,
пр. Глушкова, 4, м. Київ

- E-mail:alekhin@univ.kiev.ua

Атамась Н.О.
Київський національний університет імені Тараса Шевченка,
Фізичний факультет,
пр. Глушкова, 4, м. Київ

- E-mail:atamas@univ.kiev.ua

Бакай О.С.
ННЦ Харківський фізико-технічний інститут,
вул. Академічна, 1, 61108, м. Харків

- E-mail:bakai@kipt.kharkov.ua
- Тел./факс: 057 3356826

Благой Ю.П.
Фізико-технічний інститут ім. Б.І. Вєркіна,
пр. Леніна, 47, 61103, м. Харків

Брижик Л.С.
Інститут теоретичної фізики ім. М.М. Боголюбова НАН України,
вул. Метрологічна, 14-б, 03680, м. Київ

- E-mail: brizhik@bitp.kiev.ua
- Тел./факс: +380 44 5213154
  +380 44 5265998

Брик Т.М.
Інститут фізики конденсованих систем НАН України,
вул. Свєнціцького, 1, 79011, м. Львів

- E-mail: bryk@icmp.lviv.ua
- Тел./факс: +38 032 2761158
  +38 032 2701496

Булавін Л.А.
Київський національний університет ім. Тараса Шевченка,
Фізичний факультет,
вул. Володимирська, 64, МСП 01601, м. Київ

- E-mail: bulavin221@gmail.com
- Тел./факс: +380 44 5262427

Вакарчук І.О.
Львівський ніціональний університет ім. Івана Франка,
Кафедра теоретичної фізики,
вул. Драгоманова, 12, 79005, м. Львів

- E-mail: chair@ktf.franko.lviv.ua
- Тел./факс: 0322394183

Веселовський М.С.
Інститут фізіології ім. О.О. Богомольця,
вул. Богомольця, 4, 01601, МСП м. Київ 24

- Тел.: 044 2562423

Висоцький В.І.
Київський національний університет імені Тараса Шевченка,
Радіофізичний факультет,
вул. Володимирська 64, 01033, м. Київ

- E-mail: viv@vhome.kiev.ua
- Тел.: +380 44 4581832

Вільчинський С.Й.
Київський національний університет ім. Тараса Шевченка,
пр. Глушкова, 4, м. Київ

Волков С.Н.
Інститут теоретичної фізики імені М.М.Боголюбова НАН України,
вул. Метрологічна 14-б, 03680, м. Київ

- E-mail: snvolkov@bitp.kiev.ua
- Тел.: 5213459

Гаврюшенко Д.А.
Київський національний університет ім. Тараса Шевченка,
Фізичний факультет,
пр. Глушкова, 4, м. Київ

- E-mail:dmg@univ.kiev.ua

Гайдідей Ю.Б.
Інститут теоретичної фізики імені М.М.Боголюбова НАН України,
вул. Метрологічна 14-б, 03680, м. Київ

- E-mail: ybg@bitp.kiev.ua
- Тел.: 5213414

Гончар М.С.
Інститут теоретичної фізики імені М.М.Боголюбова НАН України,
вул. Метрологічна 14-б, 03680, м. Київ

Головач Ю.В.
Інститут фізики конденсованих систем НАН України
вул. Свєнціцького 1, 79011, м. Львів

- E-mail: hol@icmp.lviv.ua
- Тел./факс: +38 032 2761158
  +38 032 2760908
  +38 032 2761978

Головко М.Ф.
Інститут фізики конденсованих систем НАН України,
вул. Свєнціцького, 1, 79011, м. Львів

- E-mail: holovko@icmp.lviv.ua
- Тел./факс: +38 032 2761158
  +38 032 2760614

Гриценко М.І.
Чернігівський державний педагогічний інститут
м. Чернігів

Довбешко Г.І.
Інститут фізики НАН України,
пр. Науки 46, 03039, м. Київ
E-mail: gd@iop.kiev.ua

Забашта Ю.Ф.
Київський національний університет ім. Тараса Шевченка,
Фізичний факультет,
пр. Глушкова, 4, м. Київ

Загородній А.Г.
Інститут теоретичної фізики ім. М.М. Боголюбова НАН України,
вул. Метрологічна, 14-б, 03680, м. Київ

- E-mail: azagorodny@bitp.kiev.ua
- Тел./факс: 044 5265362

044 5265998

Ільницький Я.М.
Інститут фізики конденсованих систем НАН України,
вул. Свєнціцького, 1, 79011, м. Львів

- E-mail: iln@icmp.lviv.ua
- Тел./факс: +38 032 2761978

Калюжний Ю.В.
Інститут фізики конденсованих систем НАН України
вул. Свєнціцького, 1, 79011, м. Львів

- E-mail: yukal@icmp.lviv.ua
- Тел./факс: +38 032 2761158
  +38 032 2760614

Карачевцев В.О.
Фізико-технічний інститут низьких температур ім. Б.І. Вєркіна НАН України,
пр. Леніна, 47, 61103, м. Харків

- E-mail: karachevtsev@ilt.kharkov.ua
- Тел./факс: 057 3401595
  057 3450593

Карбівський В.Л.
Інститут металофізики ім. Г.В. Курдюмова,
бульв. Академіка Вернадського, 36, 03680, м. Київ 142

- E-mail: karb@imp.kiev.ua
- Тел./факс: +380 44 4242044

Кисельов О.Д.
Інститут фізики НАН України,
пр. Науки, 46, 03028, м. Київ

Клепко В.В.
Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України,
Харківське шосе, 48, 02160, м. Київ 160

Ковалевський М.Ю.
Інститут теоретичної фізики ім. О.І.Ахієзера
ННЦ Харківський фізико-технічний інститут,
вул. Академічна, 1, 61108, м. Харків

Козловський М.П.
Інститут фізики конденсованих систем НАН України
вул. Свєнціцького, 1, 79011, м. Львів

- E-mail: mpk@icmp.lviv.ua

- Тел./факс: +38 032 2761158, +38 032 2760908

Корнелюк О.І.
Інститут молекулярної біології і генетики НАН України
вул. Акад. Заболотного, 143, 03627, м. Київ
- E-mail: kornelyuk@imbg.org.ua
- Тел./факс: 044 5260759
  044 5265589

Лебовка М.І.
Інститут біоколоїдної хімії ім. Ф.Д. Овчаренко НАН України
бульв. Вернадського, 42, 03142, м. Київ
- E-mail: lebovka@gmail.com
- Тел./факс: +380 44 4240378

Лев Б.І.
Інститут теоретичної фізики НАН України,
вул. Метрологічна 14б, 03680, м. Київ
- E-mail: blev@bitp.kiev.ua, bohdan.lev@gmail.com
- Тел./факс: 044 5213163
  044 5213163

Лисецький Л.М.
Інститут сцинтиляційних матеріалів НАН України
пр.Леніна, 60, 61001, м. Харків
- E-mail: lisetski@isma.kharkov.ua
- Тел./факс: 057 3410358
  057 7586918

Мазур В.О.
Інститут енергетики та екології Одеської державної академії холоду,
вул. Дворянська, МСП 01601, м. Київ
- E-mail: mazur@paco.net
- Тел./факс: +380 48 7231145

Малєєв В.Я.
Інститут радіофізики та електроніки ім. О.Я.Усикова НАН України,
вул. Академіка Проскури, 12, 61085, м. Харків
- E-mail: maleev@ire.kharkov.ua

Маломуж М.П.
Одеський національний університет ім. І. Мечнікова,
Кафедра теоретичної фізики,
вул. Дворянська, м. Одеса
- E-mail: malomuzhnp@list.ru

Микитюк З.М.
Національний університет “Львівська політехніка”,
вул. С. Бандери, 12, 79013, м. Львів

Мриглод І.М.
Інститут фізики конденсованих систем НАН України,
вул. Свєнціцького, 1, 79011, м. Львів

- E-mail: mryglod@icmp.lviv.ua
- Тел./факс: +38 032 2761158
  +38 032 2761978

Мудрий С. І.
Фізичний факультет, Львівський національний університет імені Івана Франка
вул. Кирила і Мефодія 8, 79005 м. Львів

- E-mail: stepanmudry@gmail.com
- Тел./факс: 032 2394594 (роб)

Назаренко В.Г.
Інститут фізики НАН України,
пр. Науки 46, 03039, м. Київ

- E-mail: vnazaren@iop.kiev.ua
- Тел./факс: +380 44 5251593

Настишин Ю.А.
Інститут фізичної оптики МОН України,
Вул. Драгоманова, 23, 79005, м.Львів

Носенко В.К.
Інститут металофізики ім. Г.В. Курдюмова,
бульв. Академіка Вернадського, 36, 03680, м. Київ 142

- E-mail: nosenko@imp.kiev.ua
- Тел./факс: +380 44 4243505

Остапчук Ю.Л.
Київський національний університет ім. Тараса Шевченка,
Фізичний факультет,
пр. Глушкова, 4, м. Київ

Пацаган О.В.
Інститут фізики конденсованих систем НАН України
вул. Свєнціцького, 1, 79011, м. Львів

- E-mail: oksana@icmp.lviv.ua
- Тел./факс: +38 032 2761158
  +38 032 2760908

Пелетмінський С.В.
ННЦ Харківський фізико-технічний інститут,
вул. Академічна, 1, 61108, м. Харків

- Тел.: 057 3356579

Пергаменщик В.М.
Інститут фізики НАН України,
пр. Науки 46, 03039, м. Київ

Петров Е.Г.
Інститут теоретичної фізики ім. М.М. Боголюбова НАН України,
вул. Метрологічна, 14-Б, 03680, МСП м. Київ

- E-mail: epetrov@bitp.kiev.ua
- Тел./факс: +380 44 5213441
  +380 44 5269881

Плевачук Ю. О.
Фізичний факультет, Львівський національний університет імені Івана Франка
вул. Кирила і Мефодія 8, 79005 м. Львів

- E-mail: plevachuk@mail.lviv.ua
- Тел./факс: 067 2717594 (моб)

Погорелов В.Є.
Київський національний університет ім. Тараса Шевченка,
Фізичний факультет,
пр. академіка Глушкова, 4, 030022, м. Київ

- E-mail: pvye@.ukr.net
- Тел./факс: +380 44 5264587
  +380 98 4412380
  +380 66 3392556

Резніков Ю.О.
Інститут фізики НАН України,
пр. Науки, 46, 03028, м. Київ

- E-mail: yurireznikov@hotmail.com; yuri@iop.kiev.ua
- Тел./факс: +380 44 5255679
  +380 67 5055559
  +380 44 5250830

Решетняк В.Ю.
Київський національний університет ім.. Тараса Шевченка,
Фізичний факультет,
вул. Володимирська 64, 01601, м. Київ

- E-mail: VReshetnyak@univ.kiev.ua
- Тел./факс +380 44 5264477

Рудавський Е.Я.
Фізико-технічний інститут низьких температур ім. Б.І. Вєркіна НАН України,
пр.Леніна 47, 61103, м. Харків

- E-mail: rudavskii@ilt.kharkov.ua
- Тел./факс: 057 3403163
  057 3403370

Сисоєв В.М.
Київський національний університет ім. Тараса Шевченка,
Фізичний факультет,
пр. академіка Глушкова, 4, 030022, м. Київ

- E-mail: os@ukr.net

Слісенко В.І.
Інститут ядерних досліджень НАН України
пр. Науки, 47, 03680, м. Київ

- E-mail: slisenko@kinr.kiev.ua
- Тел./факс: 5254255

Слюсаренко Ю.В
Інститут теоретичної фізики ім. О.І.Ахієзера
ННЦ Харківський фізико-технічний інститут,
вул. Академічна, 1, 61108, м. Харків

- E-mail: slusarenko@kipt.kharkov.ua
- Тел.: 057 3356270

Соколов С. С.
Фізико-технічний інститут низьких температур ім. Б.І. Вєркіна НАН України
пр. Науки 47, 61103 м. Харків

- E-mail: sokolov@ilt.kharkov.ua
- Тел./факс: 057 3403163 (роб)

Сорокін В.М.
Інститут фізики напівпровідників ім. В.Є. Лошкарьова,
пр. Науки, 41, 03028, м. Київ

- E-mail: vsorokin@isp.kiev.ua

Стасюк І.В.
Інститут фізики конденсованих систем НАН України
вул. Свєнціцького, 1, 79011, м. Львів

- E-mail: ista@icmp.lviv.ua
- Тел./факс: +38 032 2761158
  +38 032 2761161

Стойка Р.С.
Інститут біології клітини НАН України,
вул. Драгоманова 14/16, 79005, м. Львів

- E-mail: slusarenko@kipt.kharkov.ua
- Тел.: +38 032 2612287

Сугаков В.Й.
Інститут ядерних досліджень,
пр. Науки, 47, 03680, МСП м. Київ

- E-mail: sugakov@kinr.kiev.ua
- Тел.: +38 044 5254810

Суходуб Л.Ф.
Інститут прикладної фізики,
вул. Петропавлівська, 58, 40030, м. Суми

- Тел.: 0542 221648

Токарчук М.В.
Інститут фізики конденсованих систем НАН України
вул. Свєнціцького, 1, 79011, м.Львів

- E-mail: mtok@icmp.lviv.ua
- Тел./факс: +38 032 2761158
  +38 032 2707401

Томчук П.М.
Інститут фізики НАН України,
пр. Науки 46, 03039, м. Київ

- E-mail: ptomchuk@iop.kiev.ua
- Тел.: 044 5250766

Трохимчук А.Д.
Інститут фізики конденсованих систем НАН України
вул. Свєнціцького, 1, 79011, м.Львів

- E-mail: adt@icmp.lviv.ua
- Тел./факс: +38 032 2761158
  +38 032 2760614

Христофоров Л.М.
Інститут теоретичної фізики ім. М.М. Боголюбова НАН України,
вул. Метрологічна, 14-Б, 03680, МСП м. Київ

- E-mail: lchrist@bitp.kiev.ua

Чалий О.В.
Національний медичний університет ім. О.О. Богомольця,
Кафедра фізики,
бульв. Т. Шевченка, 13, 01160, м. Київ

- E-mail: avchal@univ.kiev.ua

Шестопалова А.В.
Інститут радіофізики та електроніки ім. О.Я.Усикова НАН України,
вул. академіка Проскури, 12, 61085, м. Харків

- E-mail: shestop@ire.kharkov.ua, a_shestopalova@mail.ru
- Тел./факс: +38 057 7203337
  +38 057 3152105
  063 8333037 (моб.)

Юхновський І.Р.
Інститут фізики конденсованих систем НАН України
вул. Свєнціцького, 1, 79011, м. Львів

- E-mail: yukhn@icmp.lviv.ua
- Тел./факс: +38 032 2761158
  +38 032 2761978