

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
КИЇВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
імені ТАРАСА ШЕВЧЕНКА

ПЕТРЕНКО ВІКТОР ІВАНОВИЧ

УДК 538.9: 62-404.8:539.171.4

**СТРУКТУРА ТА ФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ
МАГНІТНИХ РІДИННИХ СИСТЕМ**

Спеціальність 01.04.14 – теплофізика та молекулярна фізика

АВТОРЕФЕРАТ
дисертації на здобуття наукового ступеня
доктора фізико-математичних наук

Київ-2017

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана на кафедрі молекулярної фізики фізичного факультету Київського національного університету імені Тараса Шевченка.

Науковий консультант: академік НАН України,
доктор фізико-математичних наук, професор
БУЛАВІН Леонід Анатолійович,
Київський національний університет
імені Тараса Шевченка,
завідувач кафедри молекулярної фізики.

Офіційні опоненти: член-кореспондент НАН України,
доктор фізико-математичних наук, професор
Головко Мирослав Федорович,
Інститут фізики конденсованих систем НАН України,
головний науковий співробітник
відділу теорії м'якої речовини

член-кореспондент НАН України,
доктор фізико-математичних наук, професор
ГОРОБЕЦЬ Юрій Іванович,
Інститут магнетизму НАН України та МОН України,
директор Інституту

доктор фізико-математичних наук,
старший науковий співробітник
БРОДИН Олександр Михайлович,
Національний технічний університет України "Київський
політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського",
фізико-математичний факультет,
професор кафедри загальної та теоретичної фізики.

Захист відбудеться "28" листопада 2017 р. о 14³⁰ год. на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 26.001.08 Київського національного університету імені Тараса Шевченка за адресою: м. Київ, пр. Глушкова 4, к.1, фізичний факультет, ауд. 500.

З дисертацією можна ознайомитись у Науковій бібліотеці ім. М. Максимовича Київського національного університету імені Тараса Шевченка за адресою: м. Київ, вул. Володимирська, 58 або на сайті Науково-консультаційного центру Київського національного університету імені Тараса Шевченка за посиланням <http://scc.univ.kiev.ua/abstracts>.

Автореферат розісланий " 27 " жовтня 2017р.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради Д.26.001.08,
кандидат фізико-математичних наук

О.С.Свечнікова

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Обґрунтування вибору теми дослідження. Молекулярна фізика пов'язана з вивченням структури та міжмолекулярної взаємодії в рідинних системах [1*]. Сучасний розвиток молекулярної фізики рідинних наносистем визначається значною мірою можливістю опису їхньої структури. Тому сьогодні спостерігається великий інтерес до методів, які дозволяють отримувати надійну інформацію про структуру на нанорівні (1-100 нм). Метод малокутового розсіяння рентгенівських променів (МКРР) та теплових нейтронів (МКРН) є класичним прикладом використання випромінювань із довжиною хвилі (0.1÷1) нм для вивчення структури різного типу наносистем. Здебільшого інтерпретація диференційного перерізу розсіяння після проходження випромінювання через систему наночастинок здійснюється за допомогою знаходження профілю густини довжини розсіяння всередині частинок, що визначається з форм-фактора розсіяння, та радіальної функції розподілу частинок, яка характеризує міжчастинкову взаємодію і отримується з аналізу структурного фактора розсіяння.

Дослідження нанорозмірних об'єктів надають інформацію про властивості наноматеріалів та пояснюють унікальні явища, які відбуваються в таких системах. Інформація про структуру та властивості різноманітних нанорідин дозволяє синтезувати нові рідинні системи з унікальними характеристиками, а також використовувати їх у різноманітних галузях [2*].

Особливе місце серед рідинних наносистем займають магнітні рідинні системи або ферофлюїди [3*]. Ферофлюїди - це такі синтезовані людиною колоїдні системи, в які включені магнітні полідисперсні частинки (феромагнетики: магнетит, магеміт, ферити, певні матеріали на основі кобальту та нікелю) із характерним розміром (1÷15) нм, і за класифікацією рідинних систем [3*] є суспензіями. Стабілізація магнітних частинок у рідинному середовищі відбувається за допомогою поверхнево-активних речовин (ПАР), полімерів або іонів, що утворюють на частинках захисний адсорбційний шар. Відмінною рисою магнітних рідинних систем є поєднання їхньої плинності, яка характерна для усіх рідин, зі здатністю взаємодіяти з магнітним полем, що є ознакою твердого матеріалу, оскільки вважалось, що невід'ємною рисою магнітних матеріалів є їх твердість. У такий спосіб з'являється можливість керувати властивостями магнітних рідинних систем за допомогою прикладеного магнітного поля.

Різнманіття незвичайних властивостей таких систем, які поєднують магнетизм та плинність, визначає як фундаментальний, так і прикладний інтерес до магнітних рідинних систем. Властивості магнітних рідинних систем залежать від концентрації магнітного матеріалу, їхнього дисперсного складу, прикладеного зовнішнього магнітного поля, температури та інших факторів.

На сьогодні одним із невирішених питань при синтезі ферофлюїдів є проблема необхідної кількості ПАР для одержання найбільш стабільної магнітної рідинної системи. Також залишається не розв'язаним питання різної стабілізаційної ефективності монокарбонових кислот [4*,5*]. Попри те, що на даний момент високостабільні ферофлюїди у неполярних розчинниках доволі

легко синтезувати, процес отримання стабільних та неагрегованих водних фєрофлюїдів для біо-медичних застосувань до кінця не описаний та потребує подальшого вдосконалення. Ці факти спонукають до дослідження стабільності магнітних рідинних систем за умови надлишку поверхнево-активної речовини, а також до вивчення поведінки молекул ПАР в об'ємі рідини-носія. Перша частина дисертаційної роботи присвячена структурним дослідженням магнітних рідинних систем (як полярних, так і неполярних) та вивченню умов їх стабільності. У другій частині роботи наведено приклади застосування малокутового розсіяння для структурної характеристики різноманітних рідинних систем макромолекул та комплексів із магнітними наночастинками.

Як зазначалось вище, у молекулярній фізиці унікальним методом дослідження структури різноманітних об'єктів із розмірами порядку (1÷100) нм є метод малокутового розсіяння нейтронів [6*], що і зумовило вибір експериментального методу дослідження. Для більш надійного аналізу рідинних систем у роботі використано низку інших комплементарних методів, таких як атомна-силова мікроскопія, динамічне розсіяння світла, електронна мікроскопія, малокутове розсіяння рентгенівських променів, молекулярно-динамічне моделювання.

Дослідження фєрофлюїдів мають як фундаментальний, так і прикладний аспект: фундаментальний, тому що надають корисну інформацію про магнітну взаємодію та кластероутворення в наносистемах; прикладний аспект досліджень пов'язаний із використанням фєрофлюїдів у техніці, біології та медицині. Для використання фєрофлюїдів у медицині необхідні біосумісні магнітні рідинні системи, зокрема, на основі води. Створення водних високостабільних фєрофлюїдів безумовно є складним завданням. Для отримання магнітних рідинних систем із наперед заданими властивостями необхідне повне розуміння процесу синтезу, а також вивчення усіх факторів, що відповідають за стабільність таких систем. Дана робота присвячена вивченню структури та властивостей магнітних рідинних систем як функції вмісту її компонентів, а також вивченню характеру взаємодії між молекулами поверхнево-активних речовин та полімерів у рідинній системі. Особливу увагу приділено дослідженню структури та фізичних властивостей магнітних рідинних систем при додаванні домішок полімерів та біологічних макромолекул.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Робота є складовою частиною наукових досліджень, які проводяться на кафедрі молекулярної фізики фізичного факультету Київського національного університету імені Тараса Шевченка в рамках Комплексної наукової програми «Конденсований стан – фізичні основи новітніх технологій». Зміст роботи був узгоджений з планами роботи за держбюджетними темами «Фундаментальні дослідження молекулярних процесів в рідинних, полімерних, медико-біологічних і наносистемах, які визначають їх рівноважні та кінетичні властивості» (№ д/р 0106U006363); «Конденсований стан (рідинні системи, наноструктури, полімери, медико-біологічні об'єкти) – фундаментальні дослідження молекулярного рівня організації речовини» (№ д/р 0114U003475).

Мета і завдання дослідження. *Метою* дисертаційної роботи було вивчення структури і стабільності магнітних рідинних систем при варіації їхнього складу. Також стояло завдання дослідити структуру та фізичні властивості складних багатокомпонентних ферофлюїдів при додаванні біологічних макромолекул та білкових амілоїдних агрегатів.

Для досягнення поставленої мети необхідно було вирішити два блоки **завдань**:

I. Дослідити структуру та стабільність магнітних рідинних систем:

- вивчити стабільність неполярних ферофлюїдів при надлишку ПАР;
- дослідити поведінку молекул ПАР в неполярних розчинниках;
- провести структурну діагностику полярних (водних) магнітних рідинних систем;
- проаналізувати поведінку ПАР та полімерів у воді, а також в водних ферофлюїдах.

II. Дослідити структуру та стабільність магнітних рідинних систем з додаванням біологічних макромолекул:

- вивчити вплив фактору завантаження на структуру та стабільність водних рідинних систем магнетоферитину;
- провести структурну характеристику рідинних систем амілоїдів;
- дослідити взаємодію магнітних наночастинок з амілоїдними фібрилами;
- визначити вплив магнітних наночастинок на структуру амілоїдних агрегатів.

Об'єктом дослідження є багатокомпонентні магнітні рідинні системи та їх стабільність.

Предметом дослідження є вплив типу та концентрації компонентів ферофлюїдів на структуру, фізичні властивості та стабільність магнітних рідинних систем.

Методи дослідження. Для дослідження структури магнітних рідинних систем та аналізу поведінки поверхнево-активних речовин, які використовуються для стабілізації магнітних наночастинок, у дисертації були застосовані методи малокутового розсіювання нейтронів та рентгенівських променів, динамічного розсіювання світла, атомно-силової мікроскопії, електронної мікроскопії, експериментів з поверхневого натягу та комп'ютерного моделювання.

Наукова новизна отриманих результатів.

1. Використовуючи метод малокутового розсіювання, а також ряд інших доповнюючих методів, отримано, що у неполярних магнітних рідинних системах спостерігаються поодинокі частинки магнетиту в рідинній основі. У той же час у водних полярних магнітних рідинних системах зі стабілізацією подвійним шаром ПАР спостерігаються агрегати магнітних частинок, а також міцели ПАР у водній магнітній рідинній системі.

2. За допомогою малокутового розсіювання нейтронів, а також доповнюючих експериментів з поверхневого натягу, проведено детальний аналіз поведінки ПАР у воді, які використовуються для стабілізації водних

ферофлюїдів. Зроблено оцінку частки молекул ПАР, які знаходяться в об'ємі водного ферофлюїда та адсорбовані на поверхні магнетиту.

3. Вивчено вплив домішки полімеру поліетиленгліколь на структуру водних міцелярних рідинних систем олеату натрію. Отримано, що при додаванні ПЕГ спостерігається значне зменшення числа агрегації міцел та збільшення оберненої довжини екранування Дебая.

4. Для високих концентрацій надлишку ПАР знайдено різке порушення стабільності ферофлюїдів. Зафіксовано значне збільшення компоненти притягання між молекулами ПАР в магнітній рідинній системі, що і призводить до втрати стабільності ферофлюїдів при надлишку ПАР.

5. З аналізу даних МКРН для водних ферофлюїдів знайдена найкраща комбінація ПАР для стабілізації магнітних частинок у воді. Зокрема отримано, що подвійний шар лауринової кислоти призводить до класичного розподілу частинок магнетиту за розмірами.

6. Використовуючи малокутове розсіяння нейтронів, знайдено, що у водних ферофлюїдах при їхній модифікації певною долею полімеру поліетиленгліколь відбувається перехід від компактних агрегатів із характерним розміром близько 30 нм до набагато більших за розмірами та розгалужених агрегатів фрактального типу.

7. Знайдено вплив завантаження магнітного матеріалу на структуру білкової оболонки магнетоферитину. Так, при збільшенні вмісту заліза в магнетоферитині спостерігається агрегація комплексів, часткове руйнування оболонки білка та при подальшому збільшенні фактора завантаження відбувається порушення стабільності системи та поява темного осаду.

8. Показано, що модель спіралі найкраще описує експериментальні дані малокутового розсіяння амілоїдних агрегатів у воді. Дані малокутового розсіяння та атомно-силової мікроскопії вказують на значний вплив співвідношення H_2O/D_2O в рідинній системі на структуру амілоїдних фібрил.

9. Знайдено ефект руйнування амілоїдних фібрил при додаванні магнетоферитину в рідинну систему. З аналізу малокутового розсіяння та електронної мікроскопії була знайдена критична концентрація магнітних частинок (об'ємна частка між $1 \cdot 10^{-4}$ та $5 \cdot 10^{-4}$), при якій магнітні частинки починають адсорбуватись на поверхню амілоїдних фібрил у воді та формувати витягнуті агрегати циліндричної форми.

Практичне значення одержаних результатів. Одержані експериментальні результати пояснюють механізми стабілізації в полярних та неполярних ферофлюїдах, що дозволяє вдосконалити процедуру синтезу магнітних рідинних систем. Досліджений вплив різних зовнішніх факторів на структуру рідинних систем магнетоферитину значно розширює перспективи застосування даного комплексу в багатьох напрямках. Знайдений ефект руйнування амілоїдів при додаванні рідинних систем з магнітними частинками відкриває новий напрям використання магнетоферитинових комплексів при лікуванні нейродегенеративних захворювань. Отримана порогова концентрація, при якій спостерігається адсорбція магнітних частинок на поверхню фібрил, надає важливу практичну інформацію для створення так званих феронематиків,

що дозволить маніпулювати переходом в рідкокристалічну фазу за допомогою зовнішнього магнітного поля.

Особистий внесок здобувача. Усі наукові результати, положення і висновки, що виносяться на захист, отримані здобувачем особисто. У роботах, опублікованих у співавторстві, особистий внесок дисертанта є визначальним і полягає в тому, що ним здійснювалася постановка завдання, планування експериментів та в більшості випадків безпосередня участь у проведенні експериментів. Більшість результатів були отримані та оброблені особисто здобувачем, ним особисто зроблено більшість доповідей на конференціях. Вибір проблематики, постановка мети та завдань дослідження здійснено разом із науковим консультантом академіком НАН України, д.ф.-м.н., професором Л. А. Булавіним.

У роботах [1, 2, 4, 6, 7, 11, 14, 25, 26, 34, 38] особистий внесок здобувача полягав у плануванні та проведенні експериментів з малокутового розсіювання нейтронів та рентгенівських променів, в обробці отриманих експериментальних даних, обговоренні результатів та написанні статей. У роботах [5, 10, 12, 17, 18, 21, 22, 35, 50, 52] здобувачем було обговорено плани та завдання для молекулярно-динамічного моделювання молекул кислот в неполярному розчиннику для аналізу сольватації та поведінки монокарбонових кислот у бензолі та декаліні, взято участь у постановці задачі, а також особисто виконано експерименти з малокутового розсіювання нейтронів та взято участь у написанні статей. У [3, 8, 9, 15, 16, 19, 20, 23, 24, 27, 28, 30-33, 36, 39-48] дисертантом було взято участь в постановці задачі досліджень, проведенні експериментів з малокутового розсіювання нейтронів та подальшому аналізі експериментальних даних для рідинних систем різного типу, а також взято участь в написанні та обговоренні статей. Дисертант брав активну участь в плануванні загальної структури оглядових робіт та їх написанні [37, 49, 51], зокрема брав безпосередню участь в написанні робіт [37, 51] та розділів 3, 4 та 9 монографії [49]. Здобувач запропонував роботу по дослідженню термодинамічних параметрів магнітних рідинних систем та брав участь в безпосередньому обговоренні експериментів по дослідженню термодинамічних властивостей ферофлюїдів, а також в обговоренні результатів та порівнянні термодинамічних параметрів зі структурними характеристиками ферофлюїдів [13, 29].

Апробація результатів дисертації. Результати, представлені в роботі, оприлюднювались на багатьох міжнародних конференціях, семінарах та нарадах. Нижче наведено декілька прикладів: 7th Intern.Conf. "Physics of Liquid Matter: Modern Problems", – Kyiv, Ukraine, – May 27-30, 2016, – oral report and invited talk; Intern. Conf. on Physics and Advanced Materials ICPAM-10, – Iasi, Romania, – September 22-28, 2014, – invited talk; Workshop for Multifunctional nanoparticles, magnetically controllable fluids, complex flows, engineering and biomedical applications, – Timisoara, Romania, – June 25-26, 2015, – invited talk; 20th International symposium on surfactants in solution "SIS2014", – Coimbra, Portugal, – June 22-27, 2014, – oral report; 3rd International Conference "NANOBIOPHYSICS: Fundamental and Applied Aspects", – Kharkov, Ukraine, – October 7-10, 2013, – Oral

report; International Workshop on Liquid-Liquid Interfaces “Liq2015”, – ILL, Grenoble, France, – October 21-23, 2015, – Oral report; 18th International Seminar on „Neutron Scattering Investigation in Condensed Matter”, – Faculty of Physics, Adam Mickiewicz University, Poznan, Poland, – May 12-14, 2016, – Oral report; 21st International Symposium on Surfactants in Solution “SIS2016”, – Jinan, P. R. China, – June 5-11, 2016, – Oral Report та інші.

Публікації. За матеріалами дисертаційного дослідження опубліковано 48 статей у наукових реферованих журналах [1 - 48], 1 монографію [49] та 3 розділи в книгах [50 - 52], близько 80 матеріалів та тез міжнародних конференцій, найвагоміші з яких наведено у авторефераті.

Структура та обсяг дисертаційної роботи. Дисертація складається зі вступу, шести розділів, висновків та списку використаних джерел, що містить 355 найменувань. Роботу викладено на 314 сторінках машинописного тексту, який містить 115 рисунків та 15 таблиць.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** висвітлено стан наукової проблеми дослідження структури та фізичних властивостей магнітних рідинних систем, обґрунтовано актуальність теми, сформульовано мету та задачі дослідження, аргументовано наукову новизну та практичне значення одержаних результатів. Представлена інформація про зв'язок роботи з науковими темами та апробацію результатів дисертації, описано особистий внесок автора у публікації, в яких викладено основний зміст дисертаційної роботи.

У **розділі 1** проаналізовані основні роботи, присвячені структурним дослідженням магнітних рідинних систем та їхнім фізичним властивостям. Проведено аналіз перспектив застосування ферофлюїдів. Розглянуті фактори, що відповідають за стабільність магнітних рідинних систем.

У **розділі 2** розглядаються основи методу малокутового розсіювання нейтронів (МКРН), включаючи розсіювання неполяризованих та поляризованих нейтронів. Вводяться поняття та позначення, що у подальшому використовуються в роботі. Обговорюються експериментальні аспекти отримання кривих розсіювання, які аналізуються в роботі. Беручи до уваги той факт, що характерною рисою сучасних структурних досліджень високодисперсних рідинних наносистем є комплексне використання різних доповнюючих методів, в цьому розділі виділено ряд методів, дані яких активно використовуються в подальшому структурному аналізі різних типів рідинних систем. Проводиться порівняння можливостей та обмежень цих методів та методу малокутового розсіювання нейтронів. МКРН це метод дифракції нейтронів під малими кутами (до ~ 0.1 рад.), який дозволяє досліджувати структуру об'єктів нано розмірів (характерні розміри від 1 до 100 нм). В експерименті з малокутового розсіювання нейтронів аналізується розширення пучка теплових нейтронів (довжина хвилі $\lambda = (0.1 \div 1)$ нм), які пройшли через зразок, в результаті пружного розсіювання нейтронів на неоднорідностях з розмірами (1÷100) нм. На відміну від рентгенівського (синхротронного) випромінювання, для якого розсіювання відбувається на електронних оболонках

атомів, нейтрони взаємодіють з ядрами атомів. Ступінь цієї взаємодії характеризується параметром довжини розсіяння b_N , який, на відміну від рентгенівського розсіяння, не є прямо пропорційною функцією порядкового номеру атому в таблиці Менделєєва. Інша принципова відмінність нейтронів від рентгенівського (синхротронного) це наявність власного магнітного моменту (спін нейтрона дорівнює $1/2$). При розсіянні на магнітних атомах істотним стає додаткова взаємодія нейтронів з електронною оболонкою атома, яка в першому наближенні описується довжиною магнітного розсіяння b_M .

Загальне завдання експерименту з малокутового розсіяння нейтронів – це вимірювання диференційного перерізу розсіяння, визначення розподілу ядерної та магнітної густини довжин розсіяння всередині неоднорідностей, також опис можливих кореляцій між неоднорідностями по відношенню до різних величин (розташування, орієнтація, намагніченість тощо).

Слід відзначити, що абсолютне значення густини довжини розсіяння частинки не відіграє суттєвої ролі в експерименті з малокутового розсіяння нейтронів. Головний фактор тут - різниця між густиною довжини розсіяння частинки та розчинника. При цьому, внаслідок квадратичної залежності інтенсивності розсіяння від контрасту, в експерименті не має значення, яка густина розсіяння більше (чи частинки, чи розчинника). З цієї причини в експерименті з малокутового розсіяння нейтронів не можна визначити безпосередньо, яка густина є більшою. Якщо частка має нульову густину довжини розсіяння (тобто не розсіює нейтрони), але перебуває в середовищі з ненульовою густиною, то це еквівалентно ситуації, коли існують аналогічні частинки з ненульовою густиною довжини розсіяння в вакуумі.

Головними методиками, що були застосовані при аналізі даних малокутового розсіяння нейтронів, були моделювання даних для полідисперсних систем, Фур'є-перетворення експериментальних даних та апроксимація Гін'є для аналізу розсіяння малими молекулами. Однією з класичних та поширених методик в експериментах з малокутового розсіяння нейтронів рідинними системами є варіація контрасту. Вона базується на аналізі змін кривої розсіяння системою, в якій варіюється контраст $\Delta\rho$, тобто різниця між середньою густиною довжини розсіяння досліджуваних частинок $\bar{\rho}$ та однорідного середовища ρ_s , де розташовані частинки.

У МКРН існує ряд інваріантів, за допомогою яких можна відразу визначити певні параметри частинок. Так за допомогою апроксимації Гін'є можна відразу отримати радіус інерції частинок без початкової інформації про них. Так звана формула Гін'є має вигляд:

$$I(q) = I(0) \exp\left(-\frac{1}{3} q^2 Rg^2\right), \quad (1)$$

де $I(0)$ – інтенсивність розсіяння в нульовий кут, що залежить від концентрації частинок, контрасту, об'єму та містить в собі інформацію про молекулярну масу частинки; Rg – радіус інерції частинок, який співпадає з визначенням радіуса

інерції тіла з густиною, що дорівнює густині розсіяння зразка. Вираз (1) адекватно описує дані в області малих векторів розсіяння q , тобто за умови $q \cdot Rg < 1$.

Інтенсивність ядерного розсіяння нейтронів для випадку магнітних рідинних систем можна записати

$$I(q) = I(0) \int_{R_{\min}}^{R_{\max}} Dn(R)P(q,R)dR / \int_{R_{\min}}^{R_{\max}} Dn(R) \left(\frac{4}{3} \pi R^3 + \frac{4}{3} \pi (R + \delta)^3 \eta \right)^2 dR, \quad (2)$$

де $I(0)$ – інтенсивність розсіяння нейтронів в нульовий кут; R_{\min} та R_{\max} – мінімальний та максимальний радіуси магнітних частинок у ферофлюїді; R – радіус магнітної частинки; $Dn(R)$ – функція логнормального розподілу частинок за розмірами; $P(q,R)$ – функція, яка пов’язана з формфактором частинки; δ – товщина оболонки; $\eta = \frac{\rho^l - \rho^s}{\rho - \rho^l}$, де ρ , ρ^l та ρ^s – густина довжини розсіяння ядра оболонки і розчинника відповідно. Вираз (2) називають моделлю “ядро-оболонка”.

У представленій роботі були використані різні малокутові установки провідних нейтронних центрів. Інформація з доступними параметрами даних установок також представлена в Розділі 2. Значна частина експериментальних даних, які подаються в роботі, була отримана на установках ЮМО (Об’єднаний Інститут Ядерних Досліджень), «Yellow Submarine» (Будапештський нейтронний центр), SANS-1 (Гельмгольц центр Геестахту) та P12 BioSAXS (Німецький синхротронний центр в Гамбурзі).

У **третьому розділі** досліджуються структура та взаємодія в рідинних системах з молекулами поверхнево-активних речовин (ПАР) та полімерів, що використовуються для стабілізації як полярних, так і неполярних ферофлюїдів. Зокрема досліджені рідинні системи з монокарбоновими кислотами, а саме з міристиною (C14), стеариною (C18) та олеїною (C18:1, ненасичена) кислотами в неполярних розчинниках (бензол та декалін). Як можна бачити з рис. 1, мономерний пік для рідинних систем стеаринової кислоти в декаліні практично відсутній.

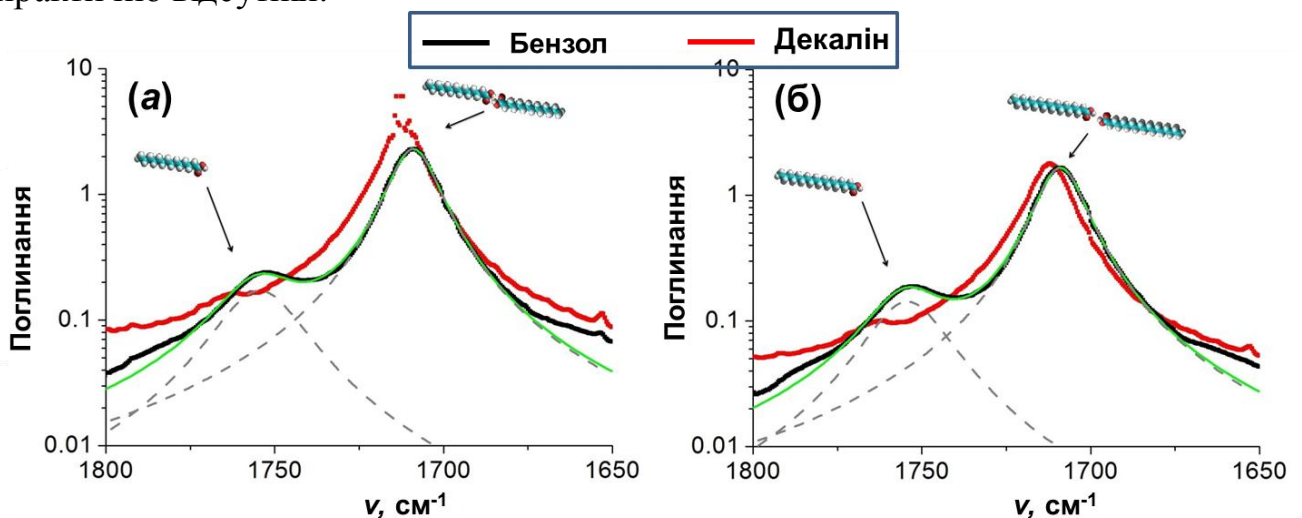


Рис. 1. Спектри інфрачервоного поглинання для рідинних систем міристинової (а) та стеаринової (б) кислот в бензолі (темні точки) та декаліні (світлі точки) в області частот від 1800 до 1650 cm^{-1} . Характерні мономерний та димерний піки відмічені стрілками. Суцільна та

пунктирні лінії для рідинних систем кислот в бензолі відповідають апроксимації спектра подвійним розподілом Лоренца та кожному з внесків окремо

У випадку бензолу обидва піки (мономерний та димерний) помітні, проте мономерний пік має істотно меншу інтенсивність. Варто відзначити, що спектри поглинання, які отримані для рідинних систем міристинової та стеаринової кислот, якісно повторюють один одного. При цьому одержано частку мономерних (недимерізованих) молекул: 0.08 (міристинова кислота з концентрацією 3%) та 0.09 (стеаринова кислота з концентрацією 2%) в бензолі, а також 0.04 (міристинова кислота з концентрацією 3%) та 0.06 (стеаринова кислота з концентрацією 2%) у декаліні.

Завданням молекулярно-динамічного моделювання граничних розчинів (розглядається лише одна молекула в розчиннику) монокарбонових кислот у неполярному розчиннику (декалін, бензол) було вивчення специфічних особливостей розташування молекул розчинника навколо молекули кислоти, а також отримання профілю густини довжини розсіяння для подальшого розрахунку кривих малокутового розсіяння нейтронів неполярними рідинними системами з монокарбовими кислотами. Принципова відмінність від розглянутих молекул насичених кислот полягає в організації розчинника навколо молекули мононенасиченої олеїнової кислоти, структура якої внаслідок подвійного зв'язку $C = C$ в центральній частині має злам близько 120° . У цьому випадку спостерігається збільшення об'єму молекули в декаліні в порівнянні зі значенням для бензолу. Отриманий об'єм олеїнової кислоти в декаліні перевищує таке значення для насиченого аналога - стеаринової кислоти в 1.1 рази (V_D (для олеїнової кислоти)/ V_D (для стеаринової кислоти) = 1.1). Це пов'язано з тим, що молекули розчинника з більшим розміром не можуть з тією ж щільністю заповнювати внутрішню область згаданого раніше зламу в структурі мононенасиченої кислоти, внаслідок чого викликає ефективно збільшення молярного об'єму останньої у порівнянні з насиченим аналогом, а саме молекулою стеаринової кислоти.

Таким чином, метод молекулярно-динамічного моделювання продемонстрував чутливість до специфічного упорядкування розчинника на межі з розчиненою речовиною. Надалі вказані вище розрахунки по молекулярно-динамічному моделюванню розчинів монокарбонових кислот в неполярному розчиннику були використані при аналізі експериментальних даних малокутового розсіяння нейтронів. Так, для моделювання малокутового розсіяння нейтронів на молекулах кислот в неполярних розчинниках використовували профілі розподілу контрасту (різниця густини довжини розсіяння між молекулами розчиненої речовини та розчинником) поблизу молекул кислот (рис. 2).

Експериментальні криві малокутового розсіяння для рідинних систем насичених міристинової (до 25 об.%) та стеаринової (до 10 об.%) монокарбонових кислот у дейтерованому декаліні представлені на рис. 3, де також схематично зображені структурні перетворення в системах при підвищенні концентрації кислоти, які відповідають змінам та особливостям, що

були спостережені на графіках малокутового розсіяння нейтронів. На рисунку зазначено походження характерних піків в кривих розсіяння.

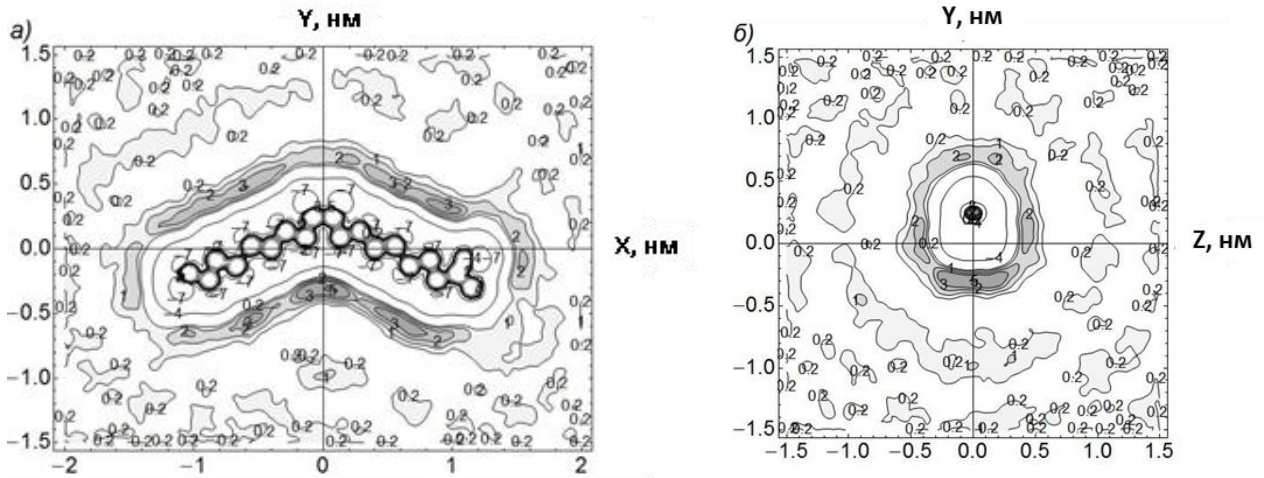


Рис. 2. Карти розподілу різниці густини довжини розсіяння нейтронів для олеїнової кислоти в дейтерованому бензолі та густини довжини розсіяння нейтронів для розчинників. Поздовжній профіль (а) відповідає $z = 0$, поперечний (б) – $x = 0$. Значення контрасту наведено в одиницях 10^{10} см^{-2}

Знайдені залежності (рис. 3) вказують на суттєву агрегацію в декаліні як молекул стеаринової кислоти навіть вже при (2÷3) об.%, так і молекул міристинової кислоти, але при концентраціях (10÷15) об.%. На додаток до різкого збільшення інтенсивності розсіяння в області малих значень векторів розсіяння q , при подальшому збільшенні концентрації на кривих малокутового розсіяння починає проявлятися дифракційний пік при $q_c = 2.12(1) \text{ нм}^{-1}$ та $1.65(1) \text{ нм}^{-1}$ (відповідна довжина кореляції в прямому просторі згідно формули $L_c = 2\pi/q_c$ становить 2.96 та 3.81 нм) для розчинів міристинової та стеаринової кислот, відповідно. Це спостереження свідчить про наявність впорядкування в новій рідкокристалічній фазі.

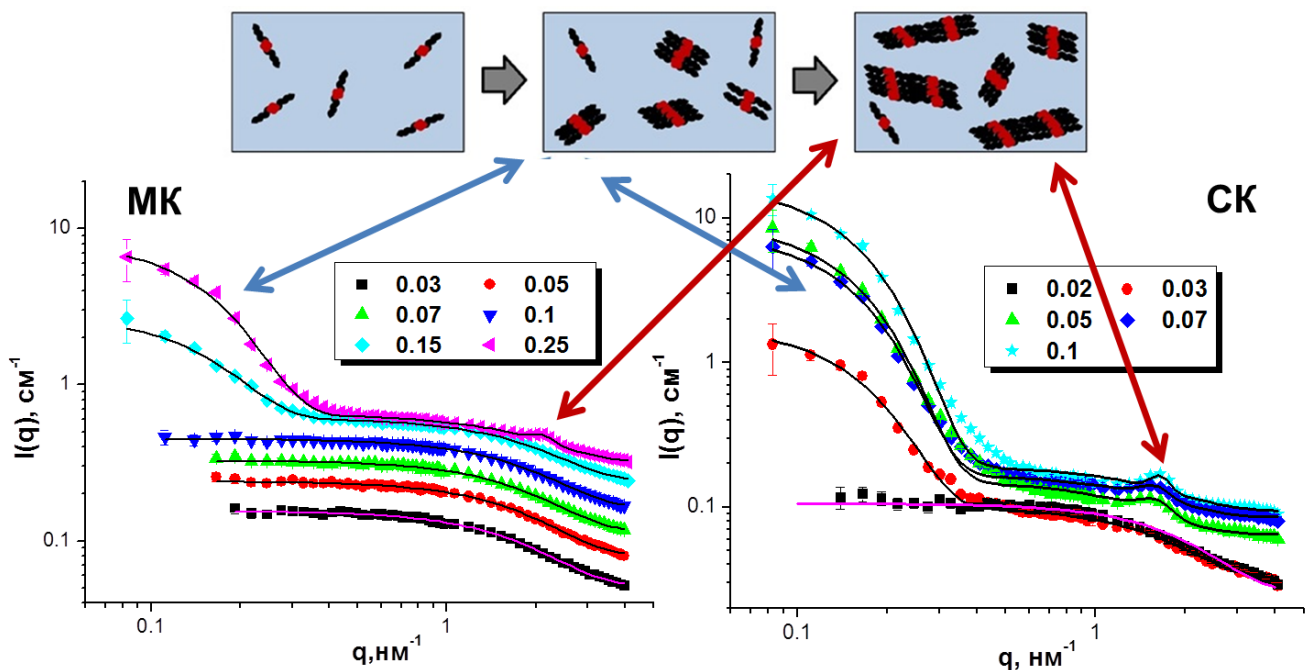


Рис. 3. МКРН криві для рідинних систем міристинової (МК) та стеаринової (СК) кислот в дейтерованому декаліні за різних концентрацій. Зверху схематично зображені структурні перетворення в системах при підвищенні концентрації кислоти. Походження характерних піків в кривих розсіяння також зазначено

У третьому розділі також представлені результати дослідження міцелярних рідинних систем ПАР у воді. Критична концентрація міцелоутворення визначалась з експериментів по поверхневому натягу, а параметри структури та взаємодії міцел знаходились з експериментальних даних малокутового розсіяння нейтронів.

Як відомо, збільшення біосумісності магнітної рідинної системи може відбуватись шляхом додавання полімеру поліетиленгліколь (ПЕГ) в магнітну рідинну систему, яка стабілізована подвійним шаром ПАР. Для дослідження впливу домішки полімеру на міцелярні рідинні системи проведено аналіз поведінки ПЕГ полімеру у широкому діапазоні концентрацій полімеру у воді. Слід відзначити, що деяка частина полімерних молекул в концентрованих рідинних системах утворює агрегати з розміром більшим за 30 нм, в той час як радіус інерції однієї молекули поліетиленгліколя становить декілька нанометрів. Для опису концентрованих рідинних систем було запропоновано ввести структурний фактор, який зміг би описати міжчастинкову взаємодію. Експериментальні МКРН дані для водних рідинних систем з поліетиленгліколем масою $M_n = 400$ та 1000 наведені на рис. 4.

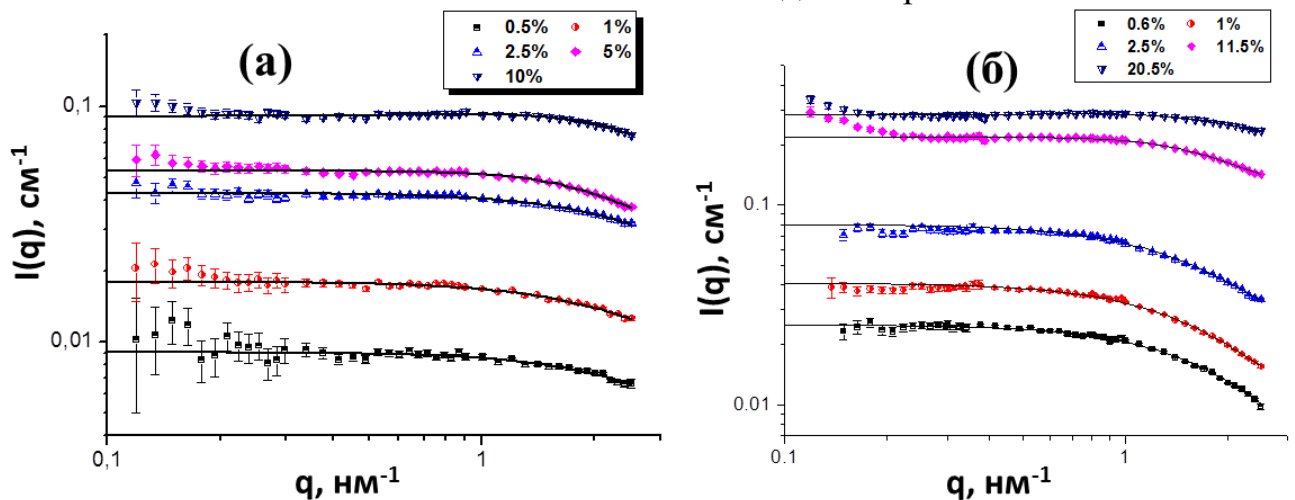


Рис. 4. Експериментальні МКРН дані (точки) в залежності від концентрації ПЕГ з масою $M_n = 400$ (а) та 1000 (б), розчиненого в D_2O . Суцільні лінії відповідають апроксимації формулою Дебая для невзаємодіючих гаусових клубків (концентрація < 3%) та для взаємодіючих гаусових клубків (концентрація 5% та вище)

За низьких (менше 3%) концентрацій полімеру криві малокутового розсіяння нейтронів добре апроксимуються форм-фактором полімерних клубків, при цьому враховуються лише внутрішньо-молекулярні кореляції. Для більш високих концентрацій поліетиленгліколя існує ефект міжчастинкової взаємодії. В цьому випадку експериментальні криві МКРН без введення структурного фактору вже добре не описуються. Спостережене незначне збільшення сигналу малокутового розсіяння в області малих значень q ($q < 0.2 \text{ nm}^{-1}$) (рис. 4) свідчить про наявність незначної частки агрегатів в системі.

Експериментальні значення концентраційних залежностей поверхневого натягу σ для водних систем одного лише олеату натрію, а також його розчинів з поліетиленгліколем при зміні вмісту ПАР за постійної концентрації полімеру (об'ємна частка 1, 5, 10%) представлені на рис. 5. Для міцелярних систем олеату натрію концентраційна залежність поверхневого натягу має типовий вигляд для розчинів ПАР.

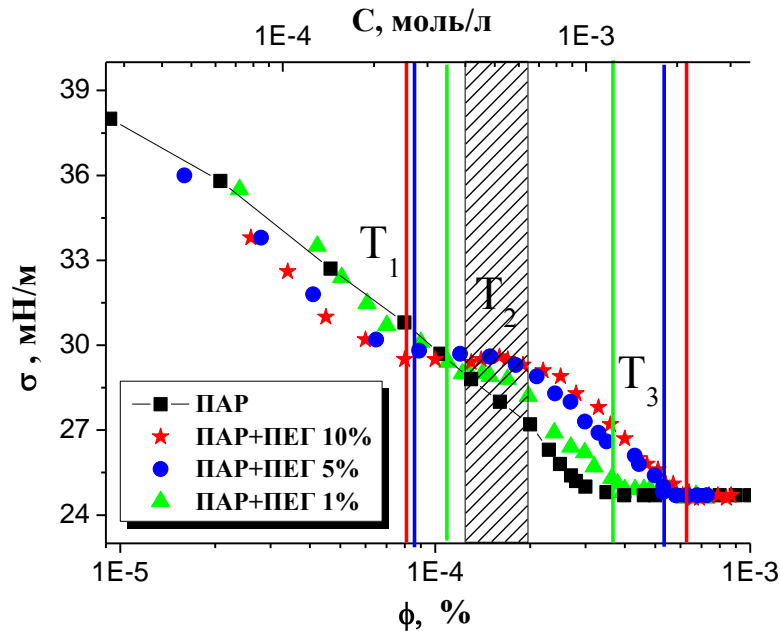


Рис. 5. Залежність поверхневого натягу водних рідинних систем олеату натрію та міцелярних систем при домішці ПЕГ від концентрації ПАР

Експериментальні криві малокутового розсіяння нейтронів для досліджених рідинних систем представлені на рис. 6. Характерною особливістю всіх кривих, як це було отримано для міцелярних систем без домішки полімеру, є широкий пік в області $q \approx 1 \text{ nm}^{-1}$, який відповідає за взаємодію між міцелами. Як бачимо, при додаванні ПЕГ спостерігається зміщення піку в бік більших значень векторів розсіяння q разом зі зміною його ширини.

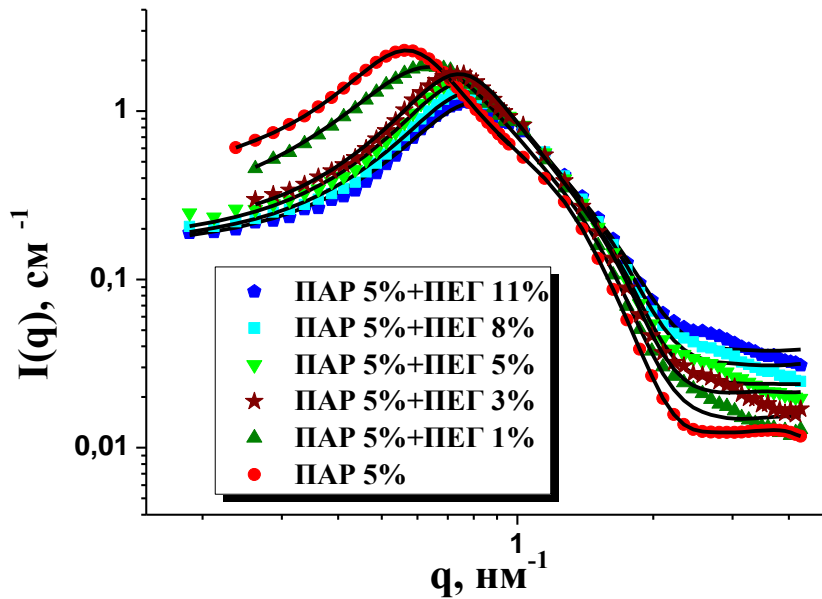


Рис. 6. Експериментальні МКРН криві для міцелярних рідинних систем олеату натрія з фіксованою концентрацією олеату натрія ($\varphi = 5\%$) при додаванні поліетиленгліколя у дейтеровану воду

Четвертий розділ присвячено дослідженню впливу поверхнево-активних речовин та електричного поля на властивості магнітних рідинних систем. Одним із факторів, які впливають на структуру та стабільність магнітних рідинних систем, є вміст молекул ПАВ в системі. Відомо, що для отримання стабільних ферофлюїдів існує оптимальне співвідношення між вмістом магнітного матеріалу та ПАВ, що відповідає найбільш стабільному, з точки зору структури, стану системи.

Для порівняння поведінки молекул ПАВ в рідинній основі систем з магнітними частинками і без них була проаналізована зміна інтегральних параметрів розсіяння нейтронів в залежності від концентрації ПАВ. Такі залежності відображають ефективну взаємодію між наночастинками в рідинній системі. Проведено порівняння нормованих на об'ємну частку ПАВ інтенсивності розсіяння нейтронів та квадрату радіуса інерції від об'ємної частки кислоти для рідинних систем олеїнової кислоти в D-бензолі та в магнітній рідинній системі. Показано, що в системі олеїнова кислота/бензол між молекулами кислот домінує відштовхування. У магнітній рідинній системі при додаванні ПАВ спостерігається збільшення притягання між молекулами кислоти, оскільки в даному випадку безрозмірний аналог віріального коефіцієнту $B = -1.2$. Також на відміну від розчину олеїнової кислоти в бензолі зі збільшенням концентрації ПАВ спостерігається зростання уявного радіуса інерції (див. рис. 7). Таким чином, з отриманих структурних параметрів колоїдних частинок в магнітній рідинній системі можна зробити висновок, що хоча надлишок ПАВ не приводить до помітної агрегації наночастинок в ній, разом з тим має місце зростання ефективного притягання між не адсорбованими молекулами ПАВ. На нашу думку, цей фактор стає істотним при збільшенні надлишку молекул кислот до 25%, коли спостерігається порушення стабільності ферофлюїду.

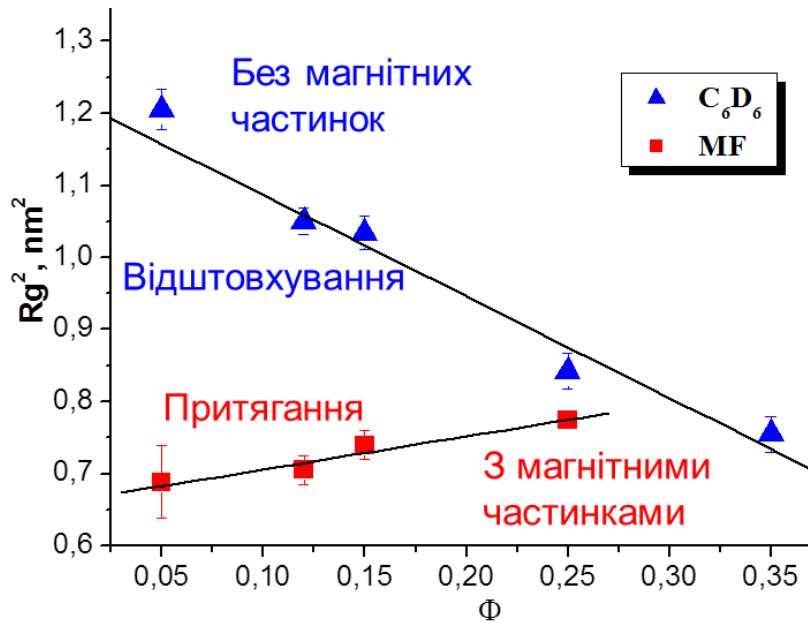


Рис. 7. Залежність квадрату радіусу інерції молекул олеїнової кислоти в бензолі (трикутники) та в магнітній рідинній системі (квадрати) від об'ємної частки ПАА. Суцільна лінія відповідає лінійній апроксимації

Для розширення кола молекул ПАА, що вивчаються з точки зору впливу надлишку над їх оптимальною концентрацією на стійкість слабополярних магнітних рідинних систем, були досліджені структурні зміни при додаванні ПАА в синтезовані високостійкі рідинні системи наночастинок магнетиту, які покриті одним адсорбційним шаром насичених монокарбонових кислот різної довжини, а саме: пальмітиновою кислотою С16 і лауриновою кислотою С12 в декаліні. На рис. 8 представлені залежності інтенсивності малокутового розсіяння нейтронів від модуля переданого хвильового вектору на магнітних рідинних системах. Стабілізація ферофлюїдів за допомогою зазначених кислот, разом з насиченою міристиновою кислотою С14, також дає високостійкі концентровані магнітні системи, однак ефективність їх стабілізації трохи нижча. Показано, що додавання кислоти у синтезовану стабільну систему з оптимальним складом приводить до більш суттєвих структурних змін, що пов'язані з утворенням агрегатів, ніж спостерігалось раніше для даного класу магнітних рідин. Порівнюючи вплив монокарбонових кислот на агрегаційну стійкість неполярних ферофлюїдів можна зробити висновок, що зростання агрегації істотно більше відбувається за надлишку пальмітинової кислоти. Це підтверджує висновок попередніх досліджень про те, що збільшення довжини молекул насичених кислот знижує ефективність стабілізації магнітних рідинних систем. Структура комплексних частинок (магнетит разом з молекулами насичених монокарбонових кислот) і взаємодія між ними не змінювалися помітним чином аж до концентрації надлишкового ПАА 15 об. %. При подальшому збільшенні надлишку ПАА вище деякої порогової концентрації спостерігається різке порушення стійкості, шляхом коагуляції комплексних частинок і випадінні агломератів в осад.

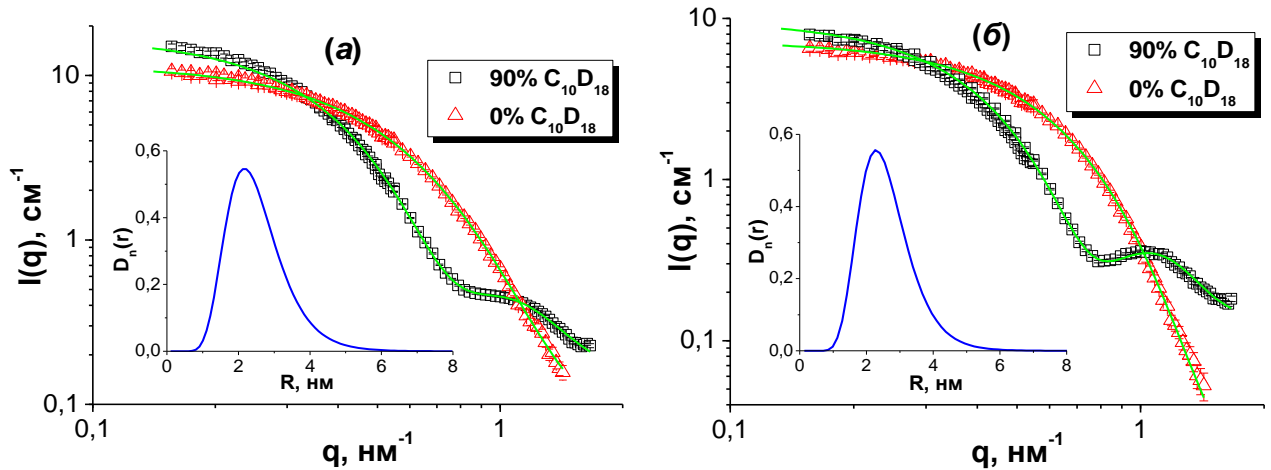


Рис. 8. Експериментальні криві МКРН для магнітних рідинних систем (а) магнетит/пальмітинова кислота/декалін; (б) магнетит/лауринова кислота/декалін. Квадрати – магнітна рідинна система з переважним вмістом дейтерированного декаліну (90% C₁₀D₁₈), трикутники - ферофлюїд на основі протонированого декаліну (0% C₁₀D₁₈). Суцільні лінії - апроксимації експериментальних даних за допомогою моделі «ядро-оболонка». На вкладенці наведені функції розподілу магнетиту за розмірами, які отримані з малокутового експерименту

Аналізувалась зміна параметрів апроксимації Гін'є (інтенсивність розсіяння в нульовий кут $I(0)$ та радіус інерції R_g) за умови надлишку різних ПАР (пальмітинова, лауринова, міристинова та олеїнова кислоти) в магнітних рідинних системах в неполярному розчиннику. На рис. 9 представлена залежність радіусу інерції частинок ферофлюїду від надлишку молекул кислот в системі. Обидва зазначені вище параметри при появі надлишку лауринової та пальмітинової кислот зростають, причому найбільш помітним це є у випадку магнітних рідинних системах зі стабілізацією пальмітиновою кислотою.

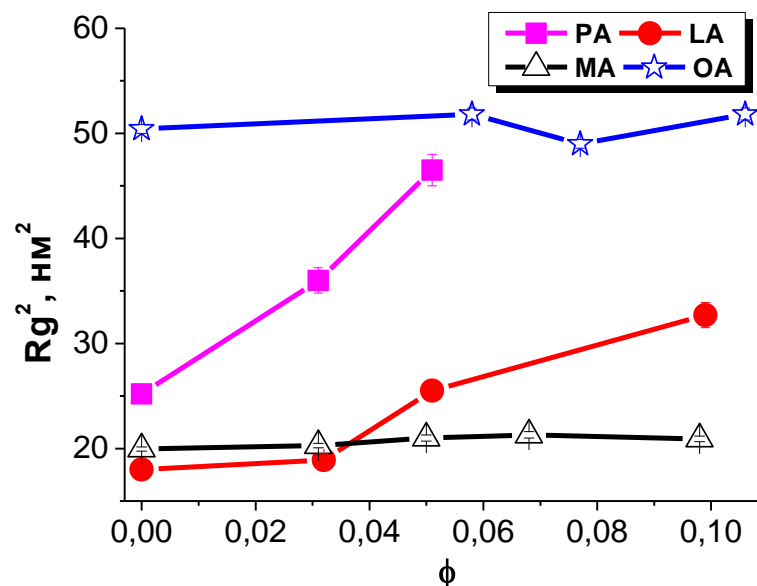


Рис. 9. Залежність радіусу інерції магнітних частинок ферофлюїду від надлишку (об'ємна частка ϕ) пальмітинової (PA), лауринової (LA), олеїнової (OA) та міристинової (MA) кислот

Порівнюючи поведінку радіусу інерції для магнітних рідинних систем, які стабілізовані різними монокарбоновими кислотами, можна зробити висновок, що, на відміну від ферофлюїдів зі стабілізацією олеїною або міристиною кислотами, досліджені магнітні рідинні системи зі стабілізацією лауриною та пальмітиновою кислотами мають значно меншу структурну стійкість за умови надлишку ПАР. Таким чином, спостерігається чітка кореляція між стабілізаційною ефективністю використаних кислот та стійкістю ферофлюїдів за умови надлишку ПАР: чим ефективніше ПАР з точки зору стабілізації магнітних частинок в магнітній рідинній системі, тим стійкіший ферофлюїд при надлишку ПАР.

Для подальшого використання ферофлюїдів в біомедичних цілях необхідні стабільні біосумісні та, зокрема, водні магнітні рідинні системи. Так, експериментальні МКРН криві для двох водних ферофлюїдів, які стабілізовані олеатом натрія та додецилбензинсульфоною кислотою, представлені на рис. 10. Додаткове розсіяння, яке спостерігається на МКРН кривих в околі $q \sim 0.7 \text{ nm}^{-1}$, пов'язане з розсіянням від поверхнево-активної речовини, що утворює стабілізуючу оболонку навколо частинок магнетиту, а також міцели в об'ємі водного ферофлюїда. Отримано, що МКРН криві для магнітних рідинних систем, які стабілізовані двома типами поверхнево-активних речовин, суттєво відрізняються при малих значеннях вектору розсіяння q . Розсіяння від водної магнітної рідинної системи, яка стабілізована олеатом натрія, відповідає розсіянню від компактних частинок, на що вказує існування так званого режиму Гін'є при малих q -значеннях з радіусом інерції, $R_g = 17(1) \text{ nm}$. Це значення більше, ніж очікувалось для поодиноких частинок, що вказує на присутність фракції компактних і структурно стабільних агрегатів в такій магнітній рідинній системі. У водному ферофлюїді зі стабілізацією додецилбензилсульфоною кислотою спостерігається розсіяння від значно більших агрегатів. На це вказує степеневий закон розсіяння в області малих значень вектора розсіяння q , $I(q) \sim q^{-2.4}$, що відповідає фрактальній організації агрегатів з розмірністю масового фрактала $D = 2.4$. Режим Гін'є не спостерігається в початковій частині МКРН кривих і це означає, що середній розмір неоднорідностей $D > 120 \text{ nm}$. Таким чином можна сказати, що досліджені водні ферофлюїди мають складну багатокомпонентну структуру, яка складається з поодиноких частинок (магнетит, який вкритий шаром ПАР), агрегатів магнітних частинок та міцел поверхнево-активних речовин в об'ємі рідинної основи.

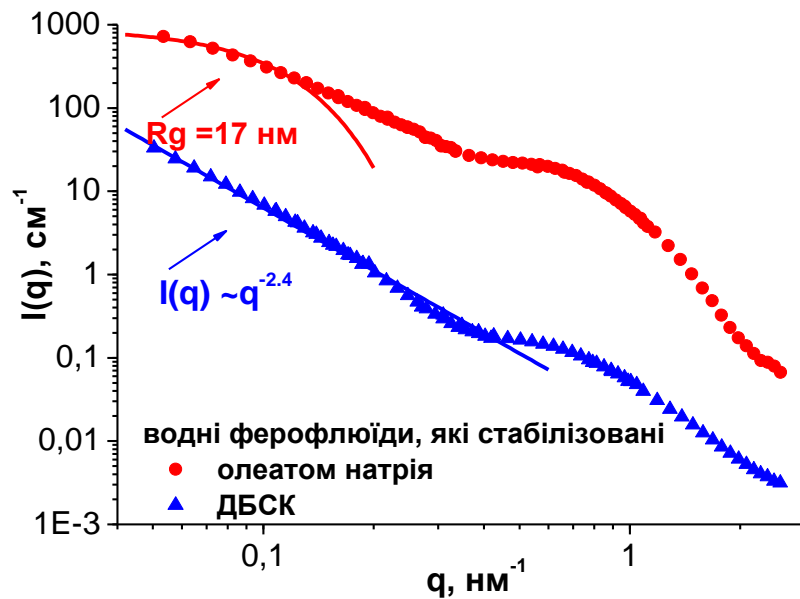


Рис. 10. Експериментальні МКРН криві для водних ферофлюїдів, які стабілізовані подвійним шаром олеату натрію (круги) та додецилбензолсульфоною кислотою (трикутники) у воді. Суцільними лініями показана степенева функція та функція Гіньє

Подвійна стабілізація водних магнітних рідинних систем є необхідною при їх медико-біологічних застосуваннях, бо у порівнянні з іонною стабілізацією така магнітна рідинна система має меншу чутливість до рН та іонної сили середовища. Разом з тим, не можливо стовідсотково виключити появу заряду на поверхні стабілізаційної оболонки в полярному розчиннику. У біосумісних ферофлюїдах хімічний склад поверхні частинок повинен перешкоджати реакції відторгнення з боку імунної системи. Для цього магнітні частинки у ферофлюїдах покривають нейтральними для даної системи сполуками, такими як поліетиленгліколь, що збільшує час перебування наночастинок в організмах з хвилин до години. ПЕГ широко використовується в різних технологіях, включаючи покриття колоїдних частинок. В цьому розділі представлено дослідження структурної реорганізації водної магнітної рідинної системи зі стабілізацією олеатом натрію при її модифікації за допомогою введення в систему біосумісного ПЕГ. З урахуванням отриманої інформації про структуру двох досліджених ферофлюїдів запропоновано модель реорганізації агрегатів при додаванні ПЕГ в систему (див. рис. 11). Синтезована магнітна рідинна система складається переважно з окремих частинок магнетиту, покритих подвійним шаром олеату натрію, та їх невеликих компактних асоціатів. При додаванні ПЕГ полімеру відбувається модифікація оболонки наночастинок. При цьому окремі частинки магнетиту вже не такі стабільні, як раніше, і формують нові великі агрегати фрактального типу.

Зразок 1

(стабілізація олеатом натрію)

Зразок 2

(після додавання ПЕГ)

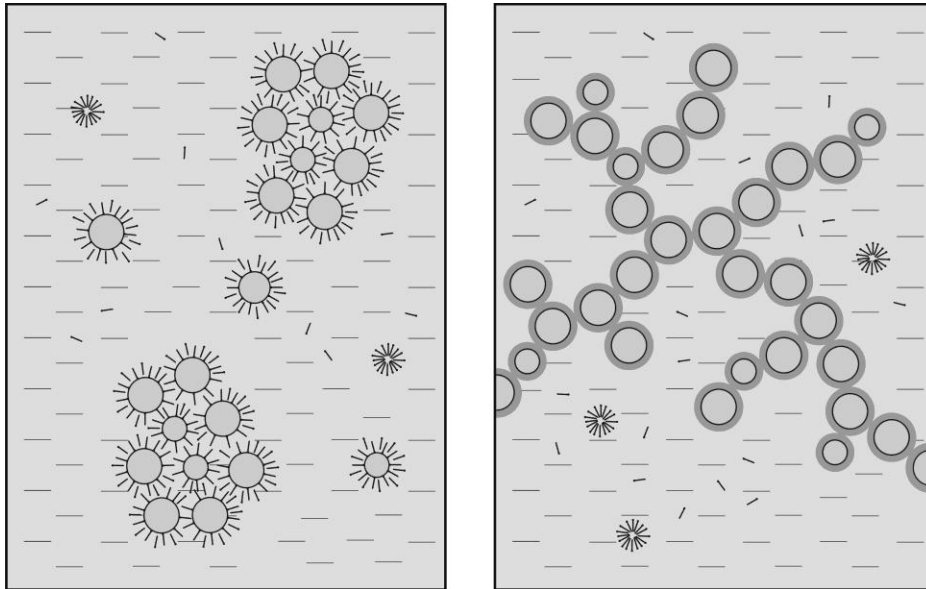


Рис. 11. Схематичне зображення ефекту додавання ПЕГ в магнітну рідинну систему зі стабілізацією олеатом натрію. ПЕГ ініціює появу нових агрегатів з фрактальною розмірністю 2.5 і з розміром понад 120 нм. Міцели неадсорбованого олеату натрію присутні у обох системах

Повністю керований синтез стабільних водних ферофлюїдів із заданими властивостями, як зазначалось є проблемою. Стійкість до агрегації цих систем суттєво залежить від методу синтезу та умов приготування. Проведено вивчення структури магнетитових наночастинок, які були дисперговані безпосередньо в біосумісне в'язке середовище розчину агарози у воді та проведено порівняння структури ферофлюїдів, виготовлених за допомогою трьох різних методів синтезу. Спостережено, що криві малокутового розсіяння мають форму, характерну для агрегованих полідисперсних систем.

Магнітні рідинні системи, як правило, реагують на магнітні поля, тому властивості ферофлюїдів можна змінювати за допомогою зовнішніх магнітних полів. Було проаналізовано формування візуально спостережуваних закономірностей в неполярному ферофлюїді під впливом зовнішнього електричного поля. Зазначимо, що зміни в структурі ферофлюїдів спостерігалися як на нанорівні, так і візуально. З аналізу даних малокутового розсіяння нейтронів показано, що магнітні наночастинки агрегують в постійному електричному полі, а їх агрегація суттєво залежить від напруженості поля. При цьому анізотропні агрегати орієнтуються переважно в напрямку прикладеного електричного поля. Проведення МКРН експериментів зі змінним електричним полем різної частоти дозволило знайти порогову частоту при якій починається процес агрегації. Дане експериментальне дослідження відкриває нові перспективи для майбутнього застосування магнітних рідинних систем як ізоляційних рідин. Експериментальні МКРН криві представлені на рис. 12. МКРН крива для синтезованого ферофлюїда без дії зовнішнього електричного поля відповідає типовій системі полідисперсних частинок з характерним середнім розміром ~ 8 нм. Як видно з рис. 12, зі збільшенням напруженості поля спостерігається збільшення інтенсивності

малокутового розсіяння нейтронів в області малих значень вектора розсіяння q та посилення цього сигналу. Це є прямим свідченням про формування агрегатів частинок в магнітній рідинній системі. Нижня оцінка середнього розміру агрегату дає значення ~ 300 нм. Досить різкий перехід між розсіянням на поодиноких частинках та агрегатах вказує на те, що агрегати становлять лише невелику (менше 1%) частку всіх частинок.

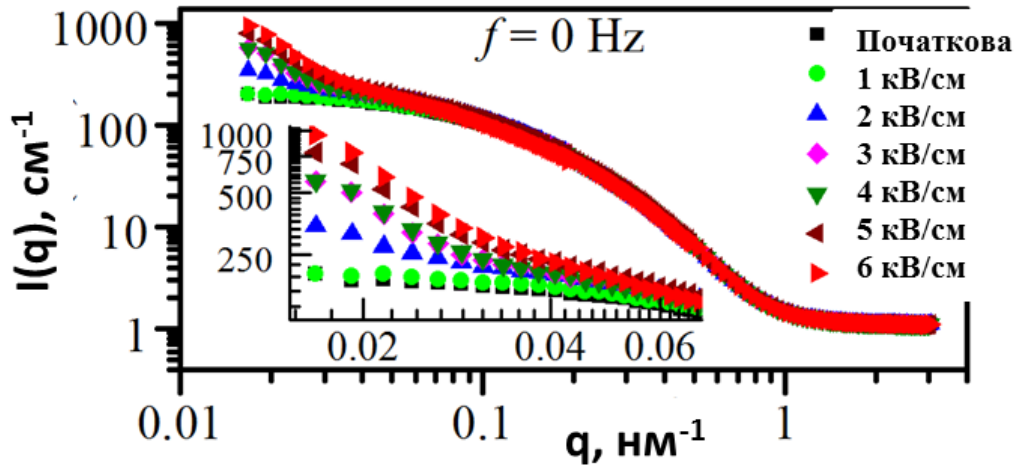


Рис. 12. Експериментальні МКРН криві для ферофлюїду, який знаходиться під впливом постійного електричного поля з напруженістю (0 – 6) кВ/см

У п'ятому розділі роботи досліджується структура та властивості більш складних магнітних рідинних систем, а саме рідинних систем, які утворюються за участю білкових агрегатів у воді. Синтетична біологічна макромолекула магнетоферитин, що має в своєму складі металеве ядро всередині білкової оболонки (апоферитин), синтезуються так, що можна варіювати вміст магнітного матеріалу в макромолекулі. Структура таких частинок в водному середовищі аналізувалась за допомогою малокутового розсіяння нейтронів та синхротронних рентгенівських променів з використанням комплементарних методів. Фактор завантаження, який визначається як середня кількість атомів заліза на одну білкову оболонку змінювався від 100 до 900. При збільшенні фактора завантаження спостерігалось збільшення інтенсивності малокутового розсіяння (рис. 13), часткове розмиття осциляцій на кривій малокутового розсіяння (рис. 14) та зсув точки компенсації при варіації контрасту. Аналіз даних свідчить про збільшення полідисперсності білкової оболонки в системі та на ефективне збільшення частки магнітного матеріалу у порівнянні з білком у оболонці при збільшенні фактора завантаження. При факторі завантаження ~ 150 в апоферитиновій оболонці відбуваються структурні зміни, пов'язані порушенням стабільності білкової оболонки при додаванні магнітних наночастинок в середину комплексу.

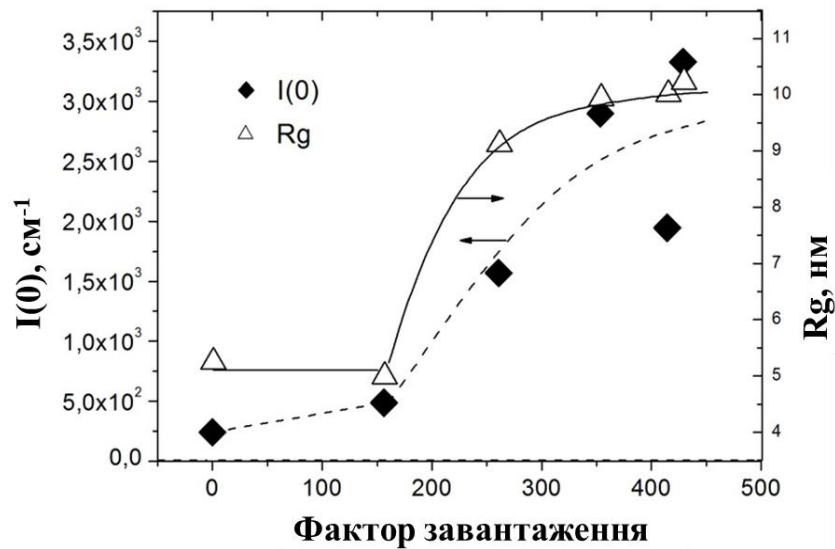


Рис. 13. Залежності інтенсивності розсіяння в нульовий кут $I(0)$ та радіусу інерції R_g для рідинних систем з магнетоферитином при різних факторах завантаження

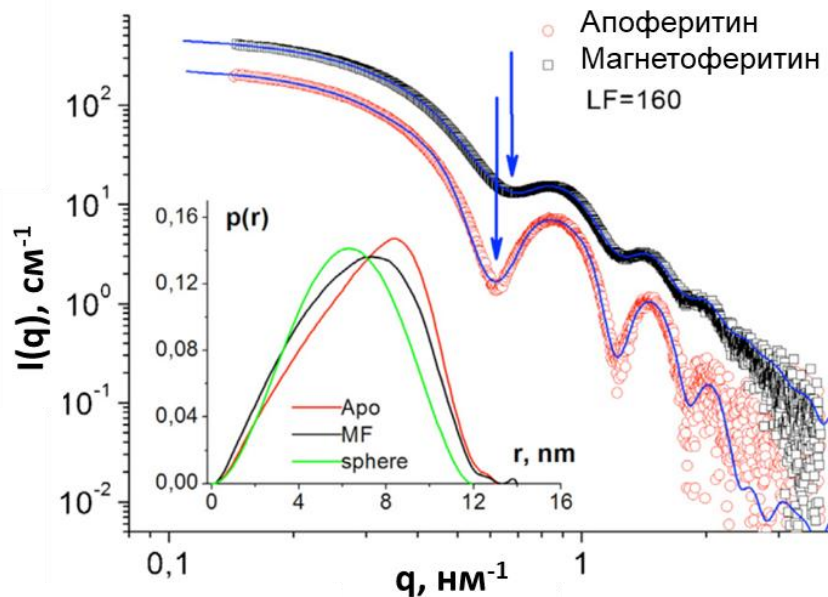


Рис. 14. Експериментальні МКРР криві для рідинних систем з апоферитином та магнетоферитином при малих факторах завантаження. Розмиття мінімумів та зміна позиції цих мінімумів помічені стрілками навпроти першого мінімуму. Вставка показує функції розподілу за відстанями для апоферитину та магнетоферитину, а також сфери з радіусом 6 нм

За допомогою методу варіації контрасту були досліджені зразки рідинних систем магнетоферитину з низьким фактором завантаження ($LF = 160$) та відносно високим ($LF = 510$). Верхнє значення фактора завантаження було вибрано в такий спосіб аби уникнути значної агрегації, яка починається з фактора завантаження $LF \approx 600$. Щоб перевірити метод варіації контрасту у випадку великих факторів завантаження (доволі значна агрегація в системі) було також досліджено рідинну систему магнетоферитину з фактором завантаження 770. Слід зазначити, що для більшого фактору завантаження ($LF = 910$) відбулось розшарування зразка, тому лише фракція над осадом була виміряна в МКРН експерименті (рис. 15).

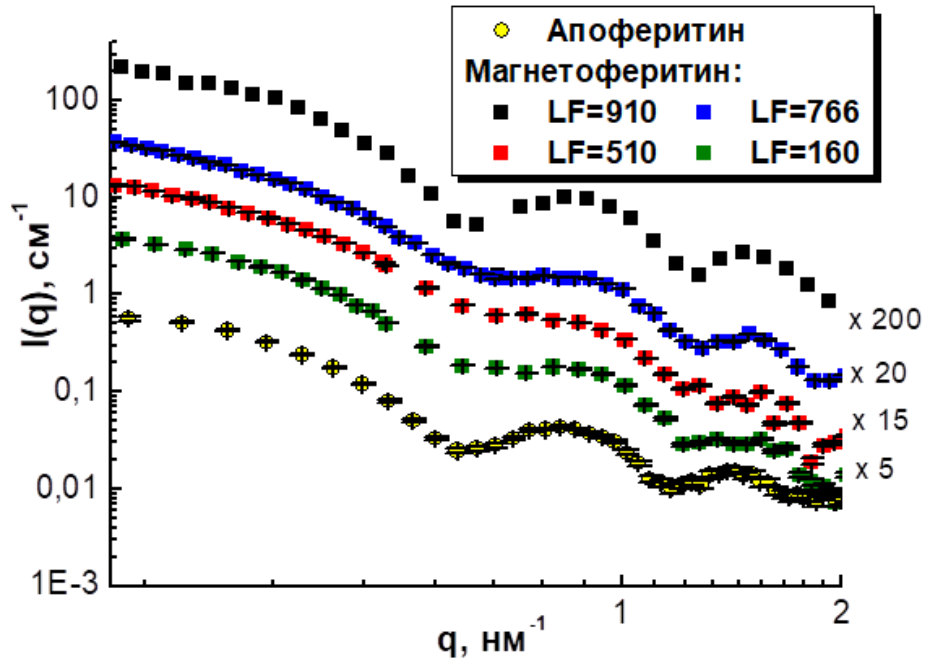


Рис. 15. МКРН дані для синтезованих рідинних систем з апоферитином та з магнетоферитином за різних значень фактора завантаження

Методом малокутового розсіяння нейтронів та рентгенівських променів досліджено структуру філаментних амілоїдних агрегатів білка лізоциму у воді. Для опису експериментальних даних використані різні циліндричні моделі, серед яких кращу відповідність має модель довгої спіралі. При порівнянні отриманих результатів в рентгенівському експерименті з даними малокутового розсіяння нейтронів виявлено вплив важкої компоненти розчинника (розчин $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$) на структуру філаментів. Приклади зображень, одержаних з атомно-силової мікроскопії, показано на рис. 16. Отримані дані відображають типову витягнуту циліндричну морфологію амілоїдних агрегатів лізоциму, нанесених на поверхню слоуди з синтезованих систем на основі H_2O та D_2O .

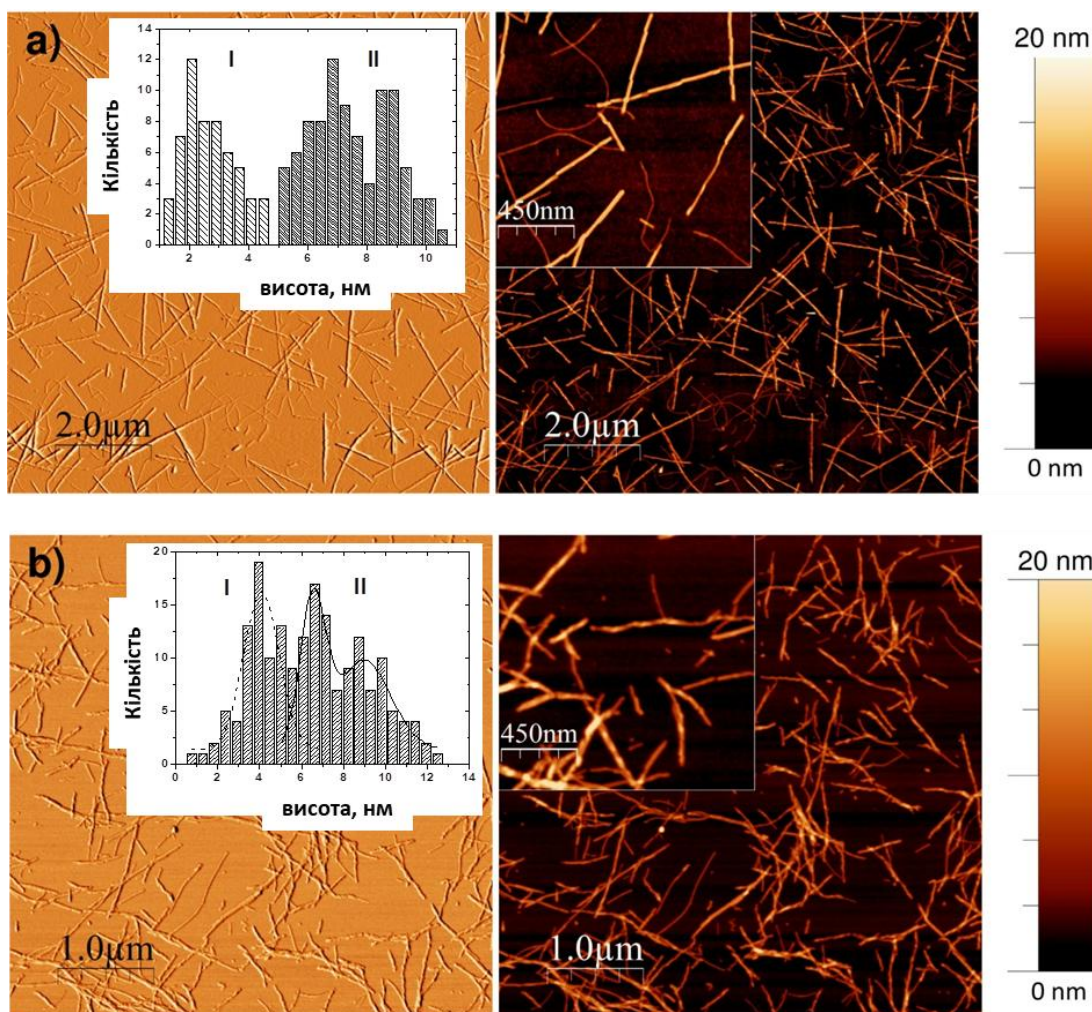


Рис. 16. Зображення фазового (зліва) та висотного (справа) профілів атомно-силової мікроскопії для амілоїдів лізоциму на поверхні слюди в рідинних системах на основі H_2O (а) та D_2O (б). У вставці (зліва) наведено розподіл висот, що отримано з аналізу поперечного перерізу амілоїдів

Отримані експериментальні дані малокутового розсіювання як нейтронів, так і рентгенівських променів, адекватно вдалось описати лише моделлю спіралі (див. рис. 17).

У вставці до рис. 17 зображено схему моделі, що була використана та яка ілюструє її структурні параметри: радіус структурної одиниці r ; середній діаметр спіралі D ; крок спіралі, або період повторюваності уздовж головної осі h . Знайдені параметри спіральної структури амілоїдів узгоджуються з уявленнями про будову протофіламентів, які отримані з даних рентгенівської дифракції та електронної мікроскопії, а також з результатами експериментів атомно-силової мікроскопії.

Були показані нові можливості для характеристикації магнітозом з використанням методів розсіювання нейтронів та рентгенівських променів. Об'ємна частка компонент магнітозом (магнетит та ліпідна оболонка), диспергованих у рідинний носій, була розрахована з результатів МКРН експериментів. Було виявлено, що в об'ємі рідинної системи існує значна кількість компонент з низькою густиною довжини розсіювання, які, ймовірно, вбудовуються в ланцюгові структури магнітозом.

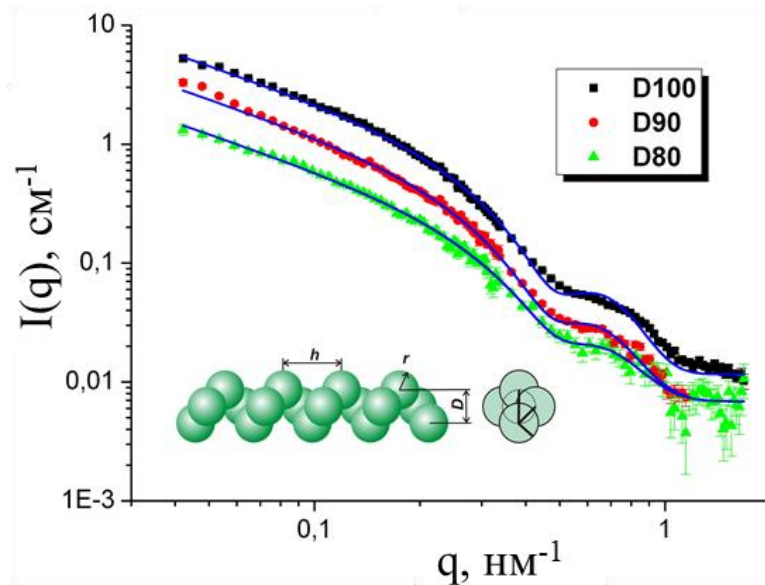


Рис. 17. Апроксимація експериментальних МКРН даних за допомогою моделі «спіраль з однорідних сферичних частинок»

У шостому розділі наведено результати дослідження впливу магнітних наночастинок на амілоїдні агрегати білків. Було виявлено адсорбцію магнітних наночастинок електростатично стабілізованих водних ферофлюїдів на амілоїдні фібрили лізоциму у воді. Асоціація магнітних наночастинок з амілоїдними фібрилами вивчалась за допомогою просвічуючої електронної мікроскопії, малокутового розсіяння рентгенівських променів та магніто-оптичних вимірювань. Було знайдено, що ступінь адсорбції залежить від концентрації магнітних частинок в рідинній системі. При збільшенні концентрації магнітних частинок в рідинній системі утворюються агрегати магнітних частинок та амілоїдів, які повторюють циліндричну структуру фібрил. Слід відзначити, що ефект агрегації не спостерігається, коли магнітні наночастинок ферофлюїдів змішують з рідинною системою мономерного (неагрегованого) білка лізоциму. Взаємодія магнітних частинок та амілоїдів була досліджена як в рамках вивчення ефектів руйнування амілоїдних фібрил для боротьби з нейродегенеративними захворюваннями, так і в рамках створення так званих феронематиків, тобто систем, які під дією зовнішніх магнітних полів утворюють рідкокристалічну фазу.

Зображення електронної мікроскопії були отримані для розбавлених магнітних рідинних систем (рис. 18 а), синтезованих амілоїдних систем (рис. 18 в), а також для водних рідинних систем амілоїдів при додаванні магнітних наночастинок з концентрацією 0.5, 2.5 та 5 мг/мл (рис. 18 г, д, е, відповідно). Для амілоїдних фібрил добре спостерігаються фібрили з довжинами (80÷750) нм, з незначною часткою набагато довших фібрил аж до 3 мкм. Цей інтервал залишається практично незмінним для водних рідинних систем амілоїдів при додаванні магнітних наночастинок незалежно від концентрації частинок магнетиту.

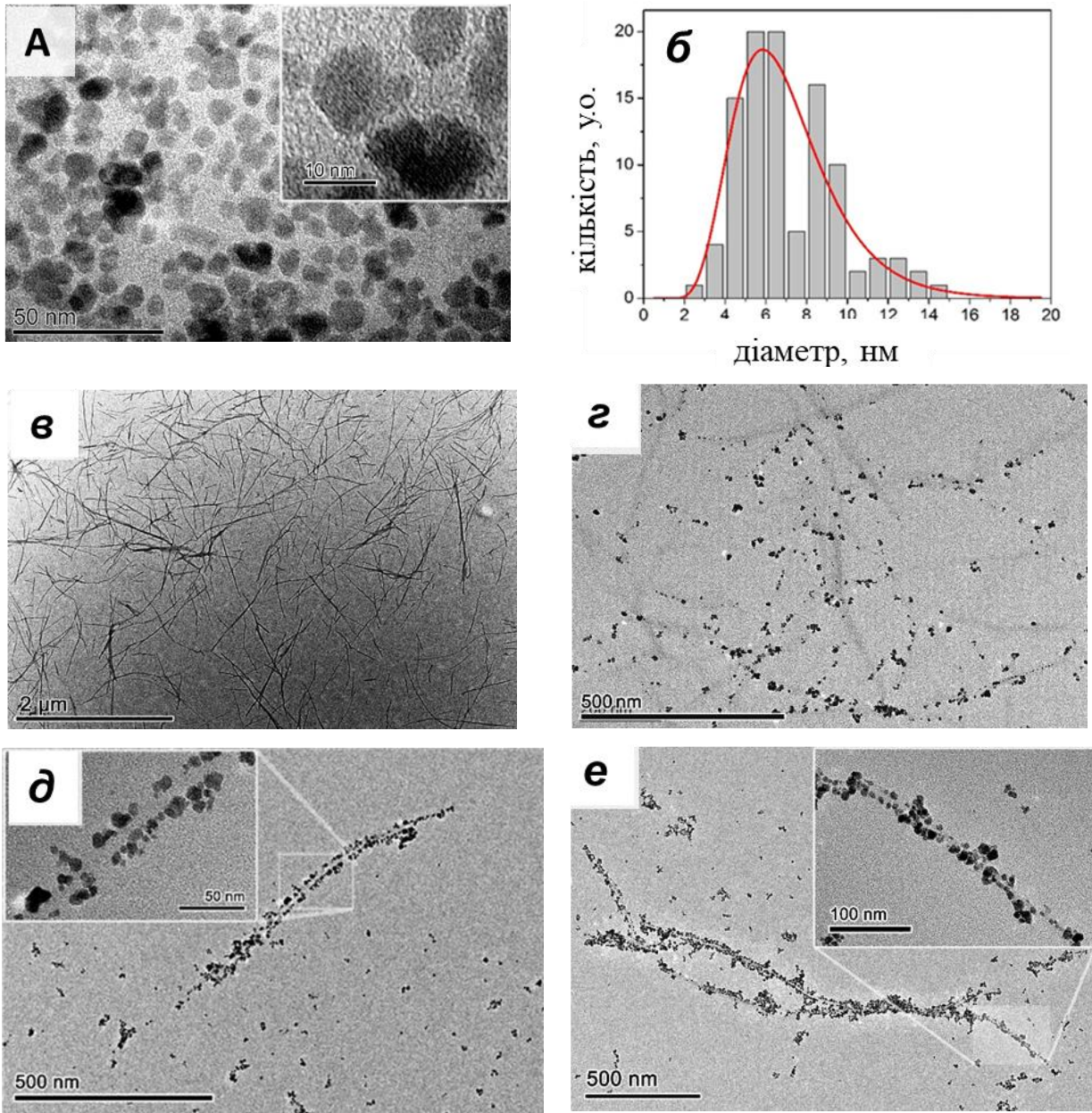


Рис. 18. Зображення електронної мікроскопії для магнітних частинок ферофлюїдів (*a*) та відповідна функція логнормального розподілу за розмірами магнетиту (*б*); амілоїдні фібрили (*в*) та рідинні системи амілоїдів при додаванні магнітних частинок за різних концентрацій магнетиту 0.5 мг/мл (*г*), 2.5 мг/мл (*д*) та 5 мг/мл (*е*)

Експериментальні криві малокутового розсіяння рентгенівських променів для водних рідинних систем мономерних білків з магнітними наночастинками (рис. 19 *a*) та рідинних систем амілоїдних агрегатів за різних концентрацій магнетиту (рис. 19 *б*) вказують на те, що на рівні (1÷100) нм структура магнітних рідинних систем з мономерами білка не відрізняється від синтезованих водних ферофлюїдів. На противагу цьому, для рідинних систем амілоїдів при додаванні магнітних наночастинок спостерігаються зміни у поведінці функцій розподілу за відстанями (див. вставку на рис. 19 *б*). При концентрації магнітних частинок 0.5 мг/мл у системі функція розподілу за відстанями повторює отриману функцію для синтезованих магнітних частинок ферофлюїду. Разом з цим, при більш

високих концентраціях магнітних частинок в рідинній системі з амілоїдами характер функцій розподілу змінюється та свідчить про наявність об'єктів циліндричної форми, що згідно даних електронної мікроскопії відповідає адсорбції магнітних наночастинок на циліндричну поверхню амілоїдних агрегатів лізоциму. В кривих малокутового розсіяння рентгенівських променів цей факт відображається у появі певного типу степеневі залежності, яка за малих значень вектору розсіяння близька до степеневому закону з показником -1 . Перехід до цього типу розсіяння відбувається за об'ємної частки магнітних наночастинок $\varphi = 5 \cdot 10^{-4}$ в рідинній системі амілоїдів та ферофлюїдів.

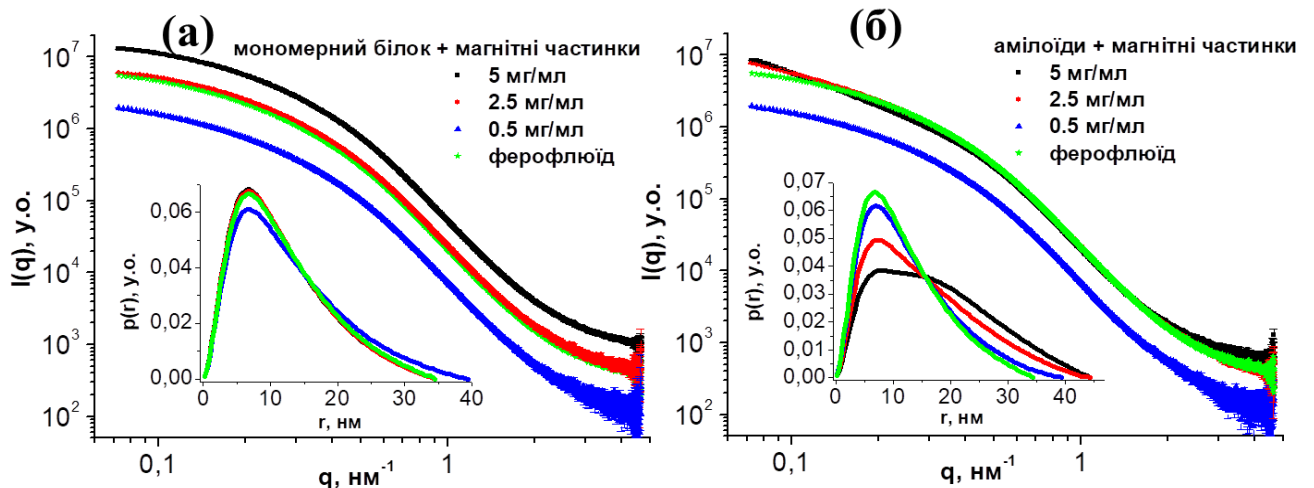


Рис. 19. Експериментальні криві малокутового розсіяння рентгенівських променів для 2 мг/мл мономерного білка (а) та амілоїдних агрегатів лізоциму (б) з магнітними частинками різної концентрації. На вставках показано функції розподілу за відстанями магнітних частинок в двох типа рідинних систем

Таким чином показано, що згідно даних малокутового розсіяння та електронної мікроскопії ступінь адсорбції магнітних частинок на поверхню амілоїдів суттєво залежить від концентрації цих частинок в рідинній системі. Спостерігається більш щільне покриття поверхні амілоїдних агрегатів лізоциму при збільшенні концентрації магнітних наночастинок в об'ємі рідинної системи, а при найвищій концентрації частинок можна констатувати, що адсорбовані магнітні частинки повторюють спіральну структуру амілоїдних фібрил.

За допомогою магнітно-оптичних експериментів були досліджені магнітні властивості рідинних систем ферофлюїдів з амілоїдами. Синтезована рідинна система амілоїдів має типову для діамагнітного матеріалу поведінку. Для суперпарамагнітної рідинної системи з магнітними наночастинками криві кута повороту Фарадея відповідають функції Ланжевена. Отримані дані зміни кутів повороту Фарадея для рідинних систем амілоїдів та магнітних частинок узгоджуються з тим фактом, що при концентрації магнітних наночастинок 5 мг/мл (об'ємна частка $\sim 10^{-3}$) згідно отриманих даних електронної мікроскопії та малокутового розсіяння рентгенівських променів більшість частинок магнетиту знаходяться в адсорбованому стані. Отже, суттєва взаємодія між частинками має місце для магнітних частинок в агрегатах, що приводить до нелінійності в залежностях константи Вердета від концентрації магнетиту. Отримано, що при збільшенні концентрації магнітних частинок у рідинній

системі змінюються як магнітні властивості, так і структура системи. Таким чином, підсумовуючи всі отримані результати була запропонована модель поведінки рідинної системи ферофлюїдів з амілоїдами при зміні концентрації магнітного матеріалу (див. рис. 20).

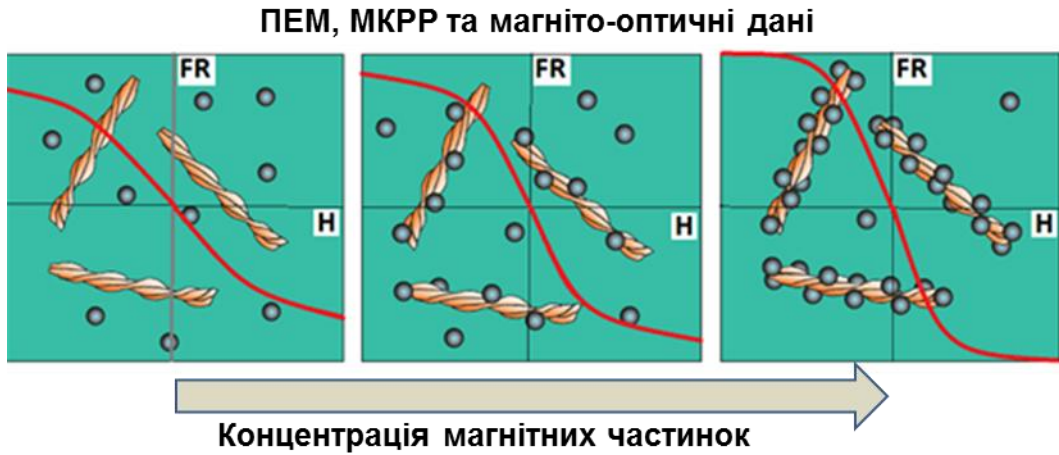


Рис. 20. Залежність адсорбції магнітних наночастинок на поверхню амілоїдів та зміна магнітних властивостей рідинної системи від концентрації магнетиту

Також були досліджені структура та фізичні властивості рідинних систем магнетоферитину з білковими амілоїдними агрегатами. Дані експерименти можуть бути корисні для знаходження механізмів лікування нейродегенеративних захворювань. Зокрема було досліджено вплив магнетоферитинових комплексів з різною кількістю атомів заліза всередині на структуру амілоїдних фібрил лізоциму. Результати малокутового розсіювання рентгенівських променів (рис. 21) та флуоресцентної спектроскопії (рис. 22) показують, що магнетоферитин приводить до зменшення довжини фібрил лізоциму. Також було отримано, що ефект руйнування амілоїдів залежить від кількості атомів заліза в комплексі магнетоферитину.

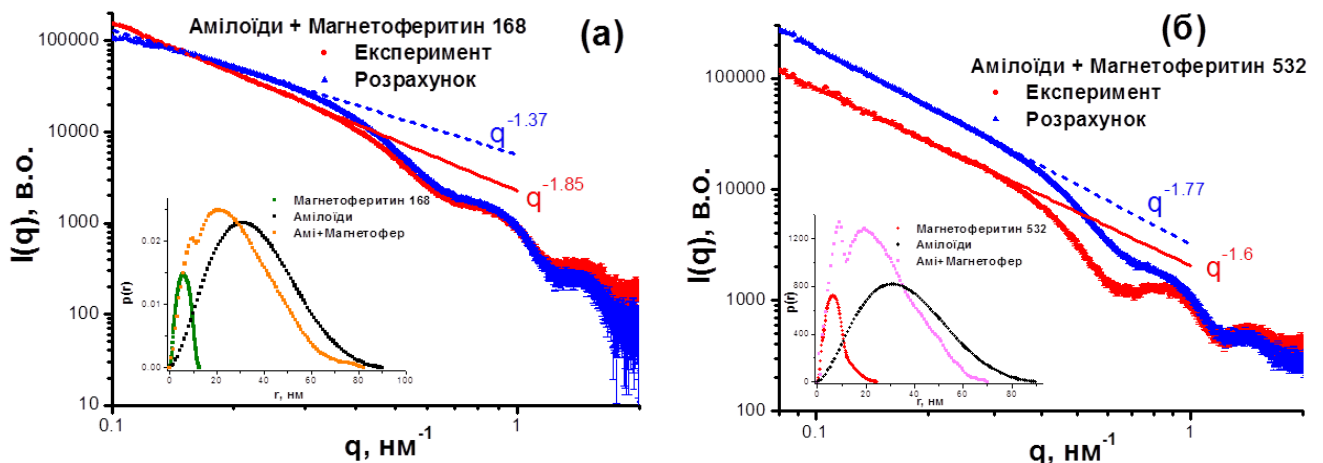


Рис. 21. Порівняння модельних та експериментальних кривих малокутового розсіювання рентгенівських променів для рідинних систем магнетоферитину з амілоїдами для факторів завантаження магнетоферитину $LF = 168$ (а) та $LF = 532$ (б). Початкові ділянки кривих розсіювання описуються степеневими законами. У вставці представлені функції розподілу за розмірами для водних рідинних систем амілоїдів з магнетоферитином, а також поодиноких компонент в рідинній систем

Порівняння експериментальних кривих розсіяння для рідинних систем амілоїдів та магнетоферитину з модельними розрахунками показали, що структура молекул магнетоферитину в рідинній системі з амілоїдами залишається майже незмінною. В той же час з результатів Фур'є перетворення даних малокутового розсіяння було знайдено, що ефект руйнування амілоїдних фібрил при додаванні магнетоферитину залежить від фактору завантаження макромолекул магнетоферитину.

Знайдений ефект зміни структури амілоїда при додаванні магнетоферитину також підтверджено за допомогою аналізу флуоресценції, оскільки інтенсивність флуоресценції корелює з кількістю амілоїдів в системі. Інтенсивність флуоресценції для початкових фібрил лізоциму брали за 100% (рис. 22).

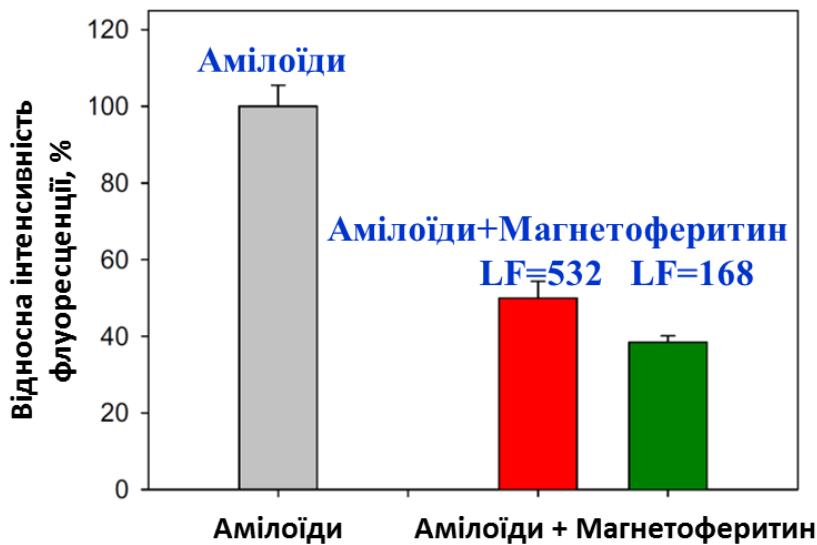


Рис. 22. Інтенсивність флуоресценції синтезованих амілоїдів лізоциму та рідинних систем амілоїдів при додаванні магнетоферитину з фактором завантаження $LF = 532$ та $LF = 168$

У присутності магнетоферитину з фактором завантаження 532 та 168 спостерігалось значне зниження інтенсивності флуоресценції з $\sim 50\%$ для магнетоферитину з $LF = 532$ та $\sim 62\%$ для $LF = 168$, яке вказує на зменшення кількості амілоїдних агрегатів. Так впливає, що змінюючи кількість наночастинок оксиду заліза в магнетоферитині можна отримувати різний ефект зміни структури фібрил. Слід зазначити, що для рідинної системи магнетоферитину сигнал флуоресценції відсутній. Отримані результати переконливо свідчать про те, що магнетоферитин впливає на фібрилізацію амілоїдів, а саме знищує сформовані фібрили. У той же час, сам по собі апоферитин (без атомів заліза в комплексі) ніяк не впливає на структуру амілоїдів. Таким чином можна стверджувати, що ядро магнетиту в магнетоферитині грає істотну роль в руйнуванні амілоїдних фібрил.

На рис. 23 показано зображення атомно-силової мікроскопії для амілоїдних рідинних систем при додаванні ферофлюїдів. З зображень атомно-силової мікроскопії отримано, що деякі фібрили повністю вкриті магнітними частинками (дивись, наприклад, профіль 4 на рис. 23). Разом з тим, в рідинній системі існує певна невелика доля амілоїдних фібрил, які лише частково вкриті магнітними частинками (профіль 3 на рис. 23), а також амілоїди, які взагалі без частинок магнетиту на поверхні.

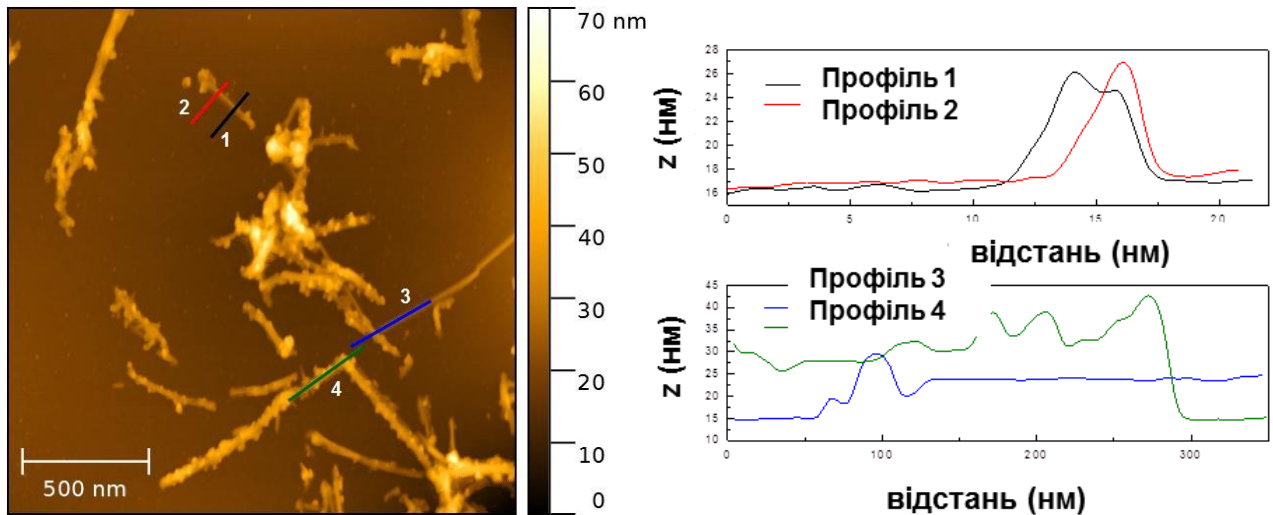


Рис. 23. Зображення атомно-силової мікроскопії для розподілу висот (зліва) та відповідні профілі поперечного перерізу (зправа) для водних рідинних систем амілоїдів при додаванні магнітних наночастинок

При порівнянні профілів атомно-силової мікроскопії було зафіксовано, що після додавання ферофлюїду до водних рідинних систем з амілоїдами, довжина фібрил стає коротшою. Отриманий діаметр фібрил в синтезованій рідинній системі амілоїдів становить $(7\div 9)$ нм, а при додаванні магнетиту збільшується до $(9\div 10)$ нм.

ВИСНОВКИ

Основні результати та висновки роботи можна сформулювати у вигляді таких тверджень.

1. Методом малокутового розсіяння нейтронів із застосуванням комплементарних методів (малокутового розсіяння рентгенівських променів, атомно-силової мікроскопії, електронної мікроскопії, динамічного розсіяння світла, вимірів поверхневого натягу рідинних систем ПАР) досліджено вплив типу компонент магнітної рідинної системи і їх концентрації на структуру та стабільність синтезованих полярних та неполярних ферофлюїдів.

2. Показано, що у неполярних магнітних рідинних системах на основі декаліну та бензолу зі стабілізацією монокарбоновими кислотами спостерігаються поодинокі частинки магнетиту в рідинній основі. У той же час у водних полярних магнітних рідинних системах зі стабілізацією подвійним шаром ПАР спостерігаються агрегати магнітних частинок, а також міцели ПАР у водній магнітній рідинній системі.

3. Методом малокутового розсіяння нейтронів показано, що в неполярній магнітній рідинній системі з надлишком поверхнево-активної речовини меншим за 25% не відбувається агрегації магнітних частинок. Доведно, що для значних концентрацій надлишку ПАР притаманне різке порушення стабільності неполярних магнітних рідинних систем, при цьому спостерігається

значне збільшення притягання між молекулами ПАР у фeroфлюїді, що і призводить до втрати стабільності фeroфлюїдів за надлишку ПАР.

4. Знайдено, що притягання між молекулами монокарбонових кислот в неполярному розчиннику впливає на величину концентрації переходу в рідкокристалічний стан. Показано, що для молекул стеаринової кислоти в бензолі та у декаліні Ван-дер-Вальсова взаємодія значно зсуває значення концентрації переходу в рідкокристалічний стан у бік менших концентрацій ПАР, при цьому формування агрегатів кислот перешкоджає адсорбції полярних голів монокарбонових кислот на поверхню магнетиту, внаслідок чого погіршується стабільність рідинної системи.

5. Методом малокутового розсіяння нейтронів, а також методом поверхневого натягу, проведено аналіз поведінки молекул ПАР у воді, що використовуються для стабілізації водних фeroфлюїдів. Знайдено критичну концентрацію міцелоутворення, а також структурні параметри міцел, що утворились з молекул ПАР, та параметри їх взаємодії в широкому діапазоні концентрацій поверхнево-активної речовини. Проведена оцінка частки молекул ПАР, які знаходяться в об'ємі водного фeroфлюїду та тих, які адсорбовані на поверхню магнетиту. Показано, що рівень адсорбції залежить від типу ПАР, яка використовується для стабілізації водних магнітних рідинних систем.

6. Досліджено вплив домішки полімеру поліетиленгліколь на структуру водних міцелярних рідинних систем олеату натрію. Показано, що додавання ПЕГ до водних міцелярних систем приводить до утворення комплексів міцел ПАР із полімерами та до зменшення числа агрегації міцел у рідинній системі, а також до збільшення оберненої довжини екранування Дебая та зменшення взаємодії між міцелами з молекул з олеату натрію у водній рідинній системі.

7. Проаналізована агрегаційна стабільність фeroфлюїдів вода / магнетит / подвійний шар ПАР при зміні стабілізуючої компоненти. Показано, що найкращі стабілізаційні властивості має водна магнітна рідинна система з подвійним шаром лауринової кислоти.

8. Показано, що модифікація полімером поліетиленгліколь водної рідинної системи магнетит/ПАР/вода приводить до структурної реорганізації магнітних частинок фeroфлюїдів, при якій компактні агрегати магнітних частинок трансформуються у великі за розмірами розгалужені агрегати фрактального типу.

9. Вивчено магнітні рідинні системи з біологічними макромолекулами апоферитину. Показано наявність впливу фактору завантаження білкової оболонки магнетоферитину на структуру та стабільність фeroфлюїду. Доведено, що при збільшенні вмісту заліза в магнетоферитині спостерігається часткове руйнування оболонки білка та агрегація комплексів білок-магнітна частинка. При подальшому збільшенні фактора завантаження спостерігається порушення стабільності водної рідинної системи магнетоферитину.

10. Досліджено магнітні рідинні системи магнетоферитину з амілоїдними філаментами білка лізоциму. Знайдено ефект руйнування амілоїдних фібрил при додаванні магнетоферитину в рідинну систему з амілоїдами. Показано, що ефект руйнування збільшується при збільшенні фактору завантаження в магнетоферитиновому комплексі. Знайдений ефект руйнування амілоїдів при

додаванні магнетоферитину вказує на можливість застосування магнетоферитину при лікуванні нейродегенеративних захворювань.

11. Показано, що експериментальні дані малокутового розсіяння нейтронів та рентгенівських променів для амілоїдних агрегатів білків у воді адекватно описуються моделлю спіралі. Визначено параметри застосованої моделі (крок спіралі, середній діаметр амілоїду та радіус структурної одиниці, яка утворює амілоїдні агрегати), які підтверджують спіральну структуру рідинних систем амілоїдів у воді.

12. Аналіз результатів малокутового розсіяння нейтронів, рентгенівських променів та електронної мікроскопії дозволив знайти порогову концентрацію магнітних частинок, за якої ці частинки адсорбуються на поверхню амілоїдних фібрил у воді та починають формувати витягнуті агрегати циліндричної форми. Знайдена циліндрична форма агрегатів магнітних частинок у ферофлюїдах з магнітними частинками та амілоїдами відкриває шлях для створення феронематиків, що дозволить переводити рідину систему в рідкокристалічну фазу внаслідок дії зовнішнього магнітного поля.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. V.I.Petrenko, M.V.Avdeev, V.L.Aksenov, L.A.Bulavin, L.Rosta. Effect of surfactant excess in non-polar ferrofluids probed by small-angle neutron scattering. *Solid State Phenomena* 152-153 (2009) 198–201.
2. V.I.Petrenko, M.V.Avdeev, V.L.Aksenov, L.A.Bulavin, L.Rosta, Magnetic fluids with excess of a surfactant according to the data of small-angle neutron scattering, *J. Surf. Invest. X-ray, Synchr. and Neutron Techn.* 3(1) (2009) 161–164.
3. A.V.Feoktystov, M.V.Avdeev, V.L.Aksenov, V.I.Petrenko, L.A.Bulavin, D.Bica, L.Vekas, V.M.Garamus, R.Willumeit. Contrast variation in small-angle neutron scattering from magnetic fluids stabilized by different mono-carboxylic acids. *Solid State Phenomena* 152-153 (2009) 186–189.
4. V.I.Petrenko, M.V.Avdeev, L.Almásy, L.A.Bulavin, V.L.Aksenov, L.Rosta, V.M.Garamus. Interaction of mono-carboxylic acids in benzene studied by small-angle neutron scattering. *Colloids Surf. A* 337 (2009) 91–95.
5. M.V.Avdeev, I.A.Bodnarchuk, V.I.Petrenko, Kh.T.Kholmurodov, S.P.Yaradaikin. The determination of the limiting partial molar volume of solutions of monocarboxylic acids in benzene by molecular dynamics simulation. *Rus. J. Phys. Chem. A* 83 (7) (2009) 1129–1133.
6. V.I.Petrenko, V.L.Aksenov, M.V.Avdeev, L.A.Bulavin, L.Rosta, L.Vekas, V.M.Garamus, R.Willumeit. Analysis of the structure of aqueous ferrofluids by the small-angle neutron scattering method. *Physics of the Solid State* 52 (5) (2010) 974–978.
7. V.I.Petrenko, M.V.Avdeev, V.M.Garamus, L.A.Bulavin, V.L.Aksenov, L.Rosta. Micelle formation in aqueous solutions of dodecylbenzene sulfonic acid studied by small-angle neutron scattering. *Colloids Surf. A* 369 (2010) 160–164.
8. A.V.Nagorny, V.I.Petrenko, M.V.Avdeev, L.A.Bulavin, V.L.Aksenov. Analysis of small-angle neutron scattering from very dilute magnetic fluids. *J. Surf. Invest. X-ray, Synchr. and Neutron Techn.* 4(6) (2010) 976–981.

9. G.Lancz, M.V.Avdeev, V.I.Petrenko, V.M.Garamus, M.Koneracká, P.Kopčanský. SANS study of poly(ethylene glycol) solutions in D₂O. *Acta Physica Polonica A* 118(5) (2010) 980–982.
10. R.Eremin, Kh.Kholmurodov, M.Avdeev, V.Petrenko, K.Yasuoka. Molecular dynamics simulations on trans- and cis-decalins: the effect of partial atomic charges and adjustment of “real densities”. *International Journal of Chemistry* 4(1) (2012) 14–22.
11. V.I.Petrenko, M.V. Avdeev, L.A.Bulavin, L.Vekas, L.Rosta, V.M.Garamus, R.Willumeit, V.L.Aksenov. Diagnostic and analysis of aggregation stability of magnetic fluids for biomedical applications by small-angle neutron scattering. *J. Phys.: Conf. Ser.* 345 (2012) 012028.
12. Р.А.Еремин, Х.Т.Холмуродов, В.И.Петренко, М.В.Авдеев. Молекулярно-динамическое моделирование растворов монокарбоновых кислот в декалине. *Препринт ОИЯИ Р17-2012-23* (2012) 1-14.
13. Л.А.Булавін, К.О.Мороз, С.П.Недяк, В.І.Петренко. Рівняння стану магнітної рідинної системи на основі води та магнетиту, стабілізованої лауриноювою кислотою. *Український фізичний журнал* 57(3) (2012) 351-355.
14. V.I.Petrenko, M.V.Avdeev, R.Turcu, A.Nan, L.Vekas, V.L.Aksenov, L.Rosta, L.A.Bulavin. Powder structure of magnetic nanoparticles with substituted pyrrole copolymer shells according to small-angle neutron scattering. *J. Surf. Invest. X-ray, Synchr. and Neutron Techn.* 7(1) (2013) 5-9.
15. M.V.Avdeev, V.L.Aksenov, Z.Gazova, L.Almasy, V.I.Petrenko, H.Gojzewski, A.V.Feoktystov, K.Siposova, A.Antosova, M.Timko, P.Kopcansky. On the determination of the helical structure parameters of amyloid protofilaments by small-angle neutron scattering and atomic-force microscopy. *J. Appl. Cryst.* 46 (2013) 224-233.
16. A.V.Nagorni, V.I.Petrenko, M.V.Avdeev, L.A.Bulavin, L.Rosta, V.L.Aksenov. On determination of structural parameters of polydisperse magnetic fluids by small-angle neutron scattering. *J. Surf. Invest. X-ray, Synchr. and Neutron Techn.* 7(1) (2013) 99-104.
17. R.A.Eremin, Kh.Kholmurodov, V.I.Petrenko, L.Rosta, M.V.Avdeev. Effect of the solute--solvent interface on small-angle neutron scattering from organic solutions of short alkyl chain molecules as revealed by molecular dynamics simulation. *J. Appl. Cryst.* 46(2) (2013) 372-378.
18. Р.А.Еремин, Х.Т.Холмуродов, В.И.Петренко, М.В.Авдеев. Расчет объемных свойств декалинов и жирных кислот в декалине по данным молекулярно-динамического моделирования. *Журнал Физической Химии* 87(5) (2013) 759–765.
19. А.В.Нагорний, Л.А.Булавін, В.І.Петренко, М.В.Авдеев, В.Л.Аксьонов. Чутливість методу малокутового розсіяння нейтронів при визначенні структурних параметрів магнітних рідинних систем з низькою концентрацією магнетиту. *Український фізичний журнал* 58(8) (2013) 736-742.
20. L.Melnikova, Z.Mitroova, M.Timko, J.Kovac, M.Koralewski, M.Pochylski, M.V.Avdeev, V.I.Petrenko, V.M.Garamus, L.Almasy, P.Kopcansky. Physical characterization of iron oxide nanoparticles in magnetoferritin. *Magneto hydrodynamics* 49(3-4) (2013) 293–296.

21. R.A.Eremin, Kh.T.Kholmurodov, V.I.Petrenko, M.V.Avdeev. Solute-solvent interaction in nonpolar solutions of oleic acid as revealed by molecular dynamics simulation. *J. Surf. Invest. X-ray, Synchr. and Neutron Techn.* 7(6) (2013) 1128–1132.
22. R.A.Eremin, Kh.T.Kholmurodov, V.I.Petrenko, L.Rosta, M.V.Avdeev. Molecular dynamics simulation analysis of small-angle neutron scattering by a solution of stearic acid in benzene. *Physics of the Solid State* 56(1) (2014) 81-85.
23. Л.А. Булавін, А.В. Нагорний, В.І. Петренко, М.В. Авдєєв, Л. Алмаши, Л. Рошта, В.Л. Аксьонов. Нейтронні дослідження структури неполярних магнітних рідинних систем з надлишком поверхнево-активних речовин. *Український фізичний журнал* 58(12) (2013) 1143– 1148.
24. A.V.Nagornyı, V.I.Petrenko, L.A.Bulavin, M.V.Avdeev, L.Almasy, L.Rosta, V.L.Aksenov. Structure of magnetite–oleic acid–decalin magnetic fluid from small-angle neutron scattering data. *Physics of the Solid State* 56(1) (2014) 91-96.
25. V.Petrenko, L.Bulavin, M.Avdeev, V.Garamus, M.Koneracka, P.Kopcansky. Structure and interaction of poly(ethylene glycol) in aqueous solutions. Small-angle neutron scattering data. *Macromolecular Symposia* 335 (2014) 20-23.
26. V.I.Petrenko, M.V.Avdeev, V.M.Garamus, M.Kubovcikova, Z.Gazova, K.Siposova, L.A.Bulavin, L.Almasy, V.L.Aksenov, P.Kopcansky. Structure of amyloid aggregates of lysozyme from small-angle X-ray scattering data. *Physics of the Solid State* 56(1) (2014) 129-133.
27. L.Melnikova, Z.Mitroova, M.Timko, J.Kovac, M.V.Avdeev, V.I.Petrenko, V.M.Garamus, L.Almasy, P.Kopcansky. Structural characterization of magnetoferritin. *Mendeleev Commun.* 24 (2014) 80-81.
28. А.В.Нагорний, Л.А.Булавін, В.І.Петренко, О.І.Іваньков, О.В.Томчук, М.В.Авдєєв, Л.Векаш. Визначення структурного фактора міжчастинкової взаємодії у ферофлюїді за даними малокутового розсіяння нейтронів. *Ядерна фізика та енергетика* 15(1) (2014) 59-65.
29. А.В.Нагорний, В.І.Петренко, Л.А.Булавін, Л.Альмаші, В.І.Ковальчук, К.О.Мороз, С.П.Недяк. Нейтронні та термодинамічні дослідження магнітних рідинних систем, стабілізованих монокарбоновими кислотами *Журнал фізичних досліджень* 18(2/3) (2014) 2401(6с.).
30. L.Melníková, V.I.Petrenko, M.V.Avdeev, V.M.Garamus, L.Almásy, O.I.Ivankov, L.A.Bulavin, Z.Mitroová, P.Kopcansky. Effect of iron oxide loading on magnetoferritin structure in solution as revealed by SAXS and SANS. *Colloids Surf. B* 123 (2014) 82–88.
31. L.Melnikova, V.I.Petrenko, M.V.Avdeev, O.I.Ivankov, L.A.Bulavin, V.M.Garamus, L.Almásy, Z.Mitroova, P.Kopcansky. SANS contrast variation study of magnetoferritin structure at various iron loading. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 377 (2015) 77–80.
32. V.I.Petrenko, O.I.Ivankov, M.V.Avdeev, T.Yu.Nikolaienko. Spatial structure of liquid systems with organic-coated magnetite nanoparticles. *Bulletin of Taras Shevchenko National University of Kyiv Series Physics & Mathematics.* 3 (2015) 203-206.
33. P.Kopcansky, K.Siposova, L.Melnikova, Z.Bednarikova, M.Timko, Z.Mitroova, A.Antosova, V.M.Garamus, V.I.Petrenko, M.V.Avdeev, Z.Gazova. Destroying activity of magnetoferritin on lysozyme amyloid fibrils. *JMMM* 377 (2015) 267–271

34. V.I.Petrenko, M.V.Avdeev, V.M.Garamus, L.A.Bulavin, P.Kopcansky. Impact of polyethylene glycol on aqueous micellar solutions of sodium oleate studied by small-angle neutron scattering. *Colloids Surf. A* 480 (2015) 191–196.
35. R.A.Eremin, Kh.T.Kholmurodov, V.I.Petrenko, L.Rosta, N.A.Grigoryeva, M.V.Avdeev. On the microstructure of organic solutions of mono-carboxylic acids: Combined study by infrared spectroscopy, small-angle neutron scattering and molecular dynamics simulations. *Chemical Physics* 461 (2015) 1–10.
36. M.Rajnak, V.I.Petrenko, M.V.Avdeev, O.I.Ivankov, A.Feoktystov, B.Dolnik, J.Kurimsky, P.Kopcansky, M.Timko. Direct observation of electric field induced pattern formation and particle aggregation in ferrofluids. *Applied Physics Letters* 107 (2015) 073108.
37. М.В.Авдеев, В.И.Петренко, А.В.Феоктистов, И.В.Гапон, В.Л.Аксенов, Л.Векаш, П.Копчанский. Нейтронные исследования феррожидкостей. *Укр. фіз. журн.* 60(8) (2015) 728-736.
38. V.I.Petrenko, M.V.Avdeev, L.A.Bulavin, L.Almasy, N.A.Grigoryeva, V.L.Aksenov. Effect of surfactants excess on the stability of low-polarity ferrofluids probed by small-angle neutron scattering. *Crystallography reports* 61(1) (2016) 121-125.
39. A.V.Nagorny, V.I.Petrenko, M.V.Avdeev, S.O.Solopan, O.V.Yelenich, A.G.Belous, A.A.Veligzhanin, A.Yu.Gruzinov, Ya.V.Zubavichus, L.A.Bulavin. Structure of water-based magnetic liquids by small-angle x-ray scattering. *Rom. J. Physics.* 61(3-4) (2016) 483-490.
40. J.Majorosova, V.I.Petrenko, K.Siposova, M.Timko, N.Tomasovicova, V.M.Garamus, M.Koralewski, M.V.Avdeev, B.Leszczynski, S.Jurga, Z.Gazova, Sh.Hayryan, Chin-Kun.Hu, P.Kopcansky. On the adsorption of magnetite nanoparticles on lysozyme amyloid fibrils. *Colloids Surf. B* 146 (2016) 794–800.
41. M.Kubovcikova, I.V.Gapon, V.Zavisova, M.Koneracka, V.I.Petrenko, O.Soltwedel, L.Almasy, M.V.Avdeev, P.Kopcansky. On the adsorption properties of magnetic fluids: impact of bulk structure. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 427 (2017) 67–70.
42. V.Gdovinova, N.Tomasovicova, I.Batko, M.Batkova, L.Balejcikova, V.M.Garamus, V.I.Petrenko, M.V.Avdeev, P.Kopcansky. Interaction of magnetic nanoparticles with lysozyme amyloid fibrils. *JMMM* 431 (2017) 8-11.
43. M.Molcan, V.I.Petrenko, M.V.Avdeev, O.I.Ivankov, V.M.Garamus, A.Skumiel, A.Jozefczak, M.Kubovcikova, P.Kopcansky, M.Timko. Structure characterization of the magnetosome solutions for hyperthermia study. *J. Mol. Liq.* 235 (2017) 11–16.
44. A.V.Nagorny, V.I.Petrenko, M.V.Avdeev, O.V.Yelenich, S.O.Solopan, A.G.Belous, A.Yu.Gruzinov, O.I.Ivankov, L.A.Bulavin. Structural aspects of magnetic fluid stabilization in aqueous agarose solutions. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 431 (2017) 16–19.
45. L.Balečková, V.I.Petrenko, M.V.Avdeev, V.M.Garamus, L.Almásy, P.Kopčanský. Small-angle scattering on magnetoferritin nanoparticles. *J. Phys.: Confer.Series* 848 (2017) 012011.
46. M.Rajnak, M.Timko, P.Kopcansky, K.Paulovicova, J.Tothova, J.Kurimsky, B.Dolnik, R.Cimbala, M.V.Avdeev, V.I.Petrenko, A.Feoktystov. Structure and

- viscosity of a transformer oil-based ferrofluid under an external electric field. *JMMM* 431 (2017) 99-102.
47. L.Balejíková, V.M.Garamus, M.V.Avdeev, V.I.Petrenko, L.Almásy, P.Kopcansky. The effect of solution pH on the structural stability of magnetoferritin. *Coll. Surf. B* 156 (2017) 375–381.
48. V.I.Petrenko, O.P.Artykulnyi, L.A.Bulavin, L.Almásy, V.M.Garamus, O.I.Ivankov, N.A.Grigoryeva, L.Vekas, P.Kopcansky, M.V.Avdeev. On the impact of surfactant type on the structure of aqueous ferrofluids. *Colloids Surf. A* (2017) <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2017.03.054>.
49. Л.А.Булавін, М.В.Авдєєв, О.О.Ключников, А.В.Нагорний, В.І.Петренко. Нейтронографія магнітних рідинних систем. (Монографія). НАН України, Ін-т проблем безпеки АЕС. - Чорнобиль (Київ. обл.) : Ін-т проблем безпеки АЕС, 2015. – 244 с.
50. R.A.Eremin, K.T.Kholmurodov, V.I.Petrenko, L.Rosta, M.V.Avdeev. Chapter 10. “Molecular Dynamics Simulation for Small-Angle Neutron Scattering: Scattering Length Density Spatial Distributions for Mono-carboxylic Acids in d-Decalin” pp.139-154. In Book *Models in Bioscience and Materials Research: Molecular Dynamics and Related Techniques* by Kh.T.Kholmurodov (Editor). New York: Nova Science Publishers, 2013. – 219 P.
51. V.I.Petrenko, L.A.Bulavin, M.V.Avdeev, P.Kopcansky. Book “*Nanobiophysics: Fundamental and Applications*”. Edited by V.A.Karachevtsev. Chapter 5. Structure diagnostics of biorelevant associates and complexes in liquid nanosystems by small-angle scattering. Pan Stanford Publishing Pte Ltd., Singapore (2015) pp. 129-161.
52. R.A.Eremin, Kh.T.Kholmurodov, V.I.Petrenko, M.V.Avdeev. Chapter 3. “Oleic Acid in Benzene and Decalin Solutions: Solvation Shell Effect on Small-Angle Neutron Scattering” pp. 25-34. In Book *Computational Materials and Biological Sciences* by Kh.T.Kholmurodov (Editor). New York: Nova Science Publishers, 2015. – 188 P.

СПИСОК ЦИТОВАНИХ ДЖЕРЕЛ

- 1*. Булавін Л.А., Гаврюшенко Д.А., Сисоєв В.М. Молекулярна фізика. – К: Знання, 2006. – 540 с.
- 2*. Cushing B.L., Kolesnichenko V.L., O’Connor C.J. Recent Advances in the Liquid-Phase Syntheses of Inorganic Nanoparticles // *Chem. Rev.* – 2004. – V. 104. – P. 3893-3946.
- 3*. Адаменко І.І., Булавін Л.А. Фізика рідин та рідинних систем. – К: АСМІ, 2006. – 660 с.
- 4*. Tadmor R., Rosensweig R.E., Frey J., Klein J. Resolving the Puzzle of Ferrofluid Dispersants // *Langmuir.* – 2000. – V. 16. – P. 9117-9120.
- 5*. Avdeev M.V., Bica D., Vékás L., et al. On the possibility of using short chain length mono-carboxylic acids for stabilization of magnetic fluids // *J. Magn. Magn. Mater.* – 2007. – V. 311. – P. 6-9.
- 6*. Нейтронна спектроскопія конденсованих середовищ / Булавін Л.А., Кармазіна Т.В., Клепко В.В., Слісєнко В.І. – К: Академперіодика, 2006. – 665 с.

АНОТАЦІЯ

Петренко В.І. Структура та фізичні властивості магнітних рідинних систем. – Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.14 – теплофізика та молекулярна фізика - Київський національний університет імені Тараса Шевченка, МОН України, Київ, 2017.

У дисертації досліджуються структура та фізичні властивості магнітних рідинних систем різного типу: неполярні та полярні (водні) ферофлюїди; магнітні рідинні системи при додаванні біологічних макромолекул. Розглянуто питання необхідної кількості поверхнево-активної речовини для одержання найбільш стабільної магнітної рідинної системи при синтезі як полярних, так і неполярних ферофлюїдів. При дослідженні поведінки ПАР в неполярній рідинній системі та в рідинній системі при додаванні магнітних частинок, описані ефекти різної стабілізаційної ефективності монокарбонових кислот. Методом малокутового розсіяння нейтронів та доповнюючих методів проведено структурну характеристику початкових водних магнітних рідинних систем, а також біосумісних ферофлюїдів після їх модифікації полімером поліетиленгліколь. Досліджено вплив домішки полімеру на водні рідинні міцелярні системи, зокрема показано зменшення числа агрегації міцел та міжміцелярної взаємодії. Проведена структурна діагностика магнітних рідинних систем при додаванні біологічних макромолекул. Знайдено вплив фактору завантаження магнітного матеріалу на структуру та стабільність водних рідинних систем магнетоферитину, проведено структурну характеристику рідинних систем амілоїдів та вивчено вплив магнітних частинок на структуру специфічних білкових амілоїдних агрегатів.

Ключові слова: магнітна рідинна система, ферофлюїди, структура та стабільність, малокутове розсіяння нейтронів, структурна діагностика, рідинні системи амілоїдів, біологічні макромолекули, магнетоферитинові комплекси, поверхнево-активна речовина, міцели, рідинні системи полімерів, агрегація магнітних частинок

АННОТАЦИЯ

Петренко В.И. Структура и физические свойства магнитных жидкостных систем. – Рукопись.

Диссертация на соискание ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 01.04.14 - теплофизика и молекулярная физика. - Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко МОН Украины, Киев, 2017.

В диссертации исследуются структура и физические свойства магнитных жидкостных систем разного типа: неполярные и полярные (водные) феррожидкости с использованием поверхностно-активных веществ (ПАВ) для стабилизации магнитных частиц; магнитные жидкостные системы при добавлении биологических макромолекул. Рассмотрен вопрос необходимого

количества ПАВ для получения наиболее стабильных магнитных жидкостных систем при синтезе как полярных, так и неполярных феррожидкостей. Для исследования структуры магнитных жидкостных систем и анализа поведения молекул ПАВ/полимеров, которые используются для стабилизации магнитных частиц, в диссертации использованы методы малоуглового рассеяния нейтронов и рентгеновских лучей, динамического рассеяния света, атомно-силовой микроскопии, электронной микроскопии, эксперименты по поверхностному натяжению, а также компьютерное моделирование. Показано, что в неполярных магнитных жидкостных системах на основе декалина и бензола при стабилизации монокарбонными кислотами наблюдаются одиночные частицы магнетита в жидкостной системе. В то же время в водных феррожидкостях со стабилизацией двойным слоем ПАВ наблюдаются агрегаты магнитных частиц, а также мицеллы ПАВ в объёме магнитной жидкостной системы. При исследовании поведения ПАВ в неполярной жидкостной системе и в жидкостной системе при добавлении магнитных частиц, описаны эффекты разной стабилизационной эффективности монокарбонных кислот. Методом малоуглового рассеяния нейтронов и дополняющих методов проведена структурная характеристика начальных водных магнитных жидкостных систем, а также биосовместимых феррожидкостей после их модификации полимером полиэтиленгликоль. Показано, что большая часть молекул ПАВ адсорбирована на поверхность магнитных частиц в водных феррожидкостях. Из детального анализа данных малоуглового рассеяния нейтронов найдена доля неадсорбированного ПАВ в водной феррожидкости, а также количество мицелл в водной магнитной жидкостной системе. Исследовано влияние добавления полимера на водные мицеллярные жидкостные системы, в частности показано уменьшение числа агрегации мицелл и межмицеллярного взаимодействия. Проведена структурная диагностика магнитных жидкостных систем при добавлении биологических макромолекул. Получено, что соотношение H_2O/D_2O в жидкостной системе с амилоидами существенно влияет на структуру фибрил в водных жидкостных системах. Найдено влияние фактора загрузки магнитного материала, а также влияние pH растворителя на структуру и стабильность водных жидкостных систем магнетоферритина, проведено структурную характеристику жидкостных систем амилоидов и изучено влияние магнитных частиц на структуру специфических белковых амилоидных агрегатов. Показано, что при определенной концентрации магнитных частиц в магнитной жидкостной системе с добавлением амилоидов происходит адсорбция магнитных частиц на поверхность амилоидов и формирование магнитными частицами вытянутых агрегатов цилиндрической формы. Обнаруженное формирование вытянутых агрегатов магнитных частиц открывает возможности создания так называемых ферономатиков и переводить такую жидкостную систему в жидкокристаллическое состояние с использованием внешнего магнитного поля.

Ключевые слова: магнитная жидкостная система, феррожидкости, структура и стабильность, малоугловое рассеяние нейтронов, структурная диагностика, жидкостные системы амилоидов, биологические макромолекулы,

магнетоферритиновый комплекс, поверхностно-активные вещества, мицеллы, жидкостные системы полимеров, агрегация магнитных частиц

SUMMARY

Petrenko V.I. Structure and physical properties of magnetic fluids. - Manuscript.

Thesis for the Doctor's of Physical and Mathematical Sciences Degree by specialty 01.04.14 - thermophysics and molecular physics. - Taras Shevchenko National University of Kyiv, Ministry of Education and Science of Ukraine, Kyiv, 2017.

The thesis concerns the structure and physical properties magnetic fluids of various kinds: non-polar and polar (aqueous) ferrofluids with sterical stabilization by surfactants layer; magnetic fluids with addition of bio-macromolecules. The question of necessary amount of surfactants for obtaining of most stable polar and non-polar ferrofluids is discussed. Effects of various stabilization efficiency of mono-carboxylic acids are described by comparison behavior of surfactants in pure non-polar solvents and in non-polar magnetic fluids. Structural characterization of initial aqueous ferrofluids as well as biocompatible magnetic fluids after PEG modifications were done by small-angle neutron scattering and some complementary techniques. Impact of PEG polymer addition into aqueous micellar solutions was investigated in the given thesis. Thus, decrease of micelles aggregation number and decrease of intermicelles interaction were found at PEG addition. Structure diagnostic of water-based magnetic fluids and bio-macromolecules was carefully performed. Impact of magnetic loading factor as well as solution pH on structure and stability of magnetoferritin complexes was found. Structure characterization of aqueous amyloids solutions and interaction of magnetic nanoparticles with amyloids were also studied in detail. Impact of H₂O/D₂O content on structural characteristic of helical structure of amyloids fibers was concluded.

Key words: magnetic fluids, ferrofluids, structure and stability, small-angle neutron scattering, structure diagnostic, amyloids solutions, bio-macromolecules, magnetoferritin complexes, surfactants, micelles, solutions of polymers, aggregation of magnetic nanoparticles