



БУЛАВІН

Леонід Анатолійович — академік НАН України, професор кафедри молекулярної фізики фізичного факультету Київського національного університету імені Тараса Шевченка, головний науковий співробітник Інституту проблем безпеки атомних електростанцій НАН України

УКРАЇНА СТВОРЮЄ НОВІ ПІДХОДИ В ДОСЛІДЖЕННІ РІДИННОГО СТАНУ РЕЧОВИНИ

Доповідь з нагоди вручення Золотої медалі імені В.І. Вернадського НАН України

Вельмишановний Анатолію Глібовичу!

Шановні учасники сесії Загальних зборів!

Сьогоднішня подія, яка пов'язана з іменем першого президента Української академії наук, видатного вченого академіка Володимира Івановича Вернадського, на честь якого засновано найвищу нагороду Національної академії наук України — Золоту медаль імені В.І. Вернадського, викликає в мене глибоке почуття гордості і вдячності. Безумовно, академік В.І. Вернадський — один із тих, хто визначив розвиток світової науки на кілька століть наперед. Його вчення про ноосферу було революційним, а пропозиції щодо практичного використання ядерної фізики актуальні й дотепер.

Рідинний стан речовини, згідно із запропонованою нами класифікацією [1], може реалізовуватися як рідини або як рідинні системи (рис. 1). Якщо розглядати класичні (а не квантові) системи, то рідини відповідно до їхнього складу поділяються на атомарні, молекулярні, іонні та іонно-електронні (рідкі метали). У свою чергу, рідинні системи поділяються на розчини, суміші, колоїдні системи та рідкі кристали. Найбільш поширеними рідинними системами є розчини, які бувають ізотопними, атомарними, молекулярними, іонними, іонно-електронними. Колоїдні системи можуть бути піною, емульсією, суспензією або ж колоїдними системами із самоорганізацією.

З точки зору фізики — це досить складні системи, оскільки характерний час процесів, які в них відбуваються, охоплює 15 порядків (від 10^{-12} с до 10^3 с), а характерні розміри — 5 порядків (від 10^{-10} м до 10^{-5} м). Відтак, для розуміння процесів у рідинах та рідинних системах необхідна низка специфічних фізичних інструментів.

Зі створенням дослідницьких ядерних реакторів з'явилася можливість використовувати потоки нейтронів для дослідження фізичних властивостей різних матеріалів, зокрема й тих, що перебувають у рідинному агрегатному стані. При цьому використовують лише так звані теплові нейтрони, енергія яких співмірна з енергією теплового руху молекул, а довжина хвилі — з характерними розмірами системи.

50 років тому ми почали нейтронну діагностику рідинного стану речовини [2]. При цьому ми створювали та розвивали такі нейтронні методи: метод пропускання нейтронів; метод малокутового розсіювання; метод квазіпружного розсіювання; метод непружного розсіювання та метод нейтронної рефлектометрії. З використанням цих методів ми отримували інформацію про профілі густини у рідинах та профілі концентрації в розчинах поблизу критичних точок «рідина — пара» та «рідина — рідина»; структуру колоїдних систем; дифузію молекул та іонів у рідинах і рідинних системах; узагальнені частотні спектри та структуру поверхневих шарів рідинних систем.

Перші нейтронні дослідження критичних явищ у рідинах та рідинних системах ми проводили на атомному реакторі ВВР-М в Інституті ядерних досліджень НАН України (рис. 2).

Саме в той час формувалися нові уявлення про критичні явища в рідинах, точку Кюрі в магнетиках тощо. Ці уявлення були пов'язані з урахуванням ролі флуктуацій поблизу особливих точок у фазовому просторі. Замість класичної теорії критичних явищ закладалася теорія масштабних перетворень (скейлінг-теорія). Для того щоб підтвердити її правомірність, необхідно було визначити так звані критичні показники кривої співіснування, критичної ізо-терми, ізотермічної стисливості тощо. Це було можливим лише за умови чіткого визначення термодинамічних координат таких особливих точок. Скажімо, для того щоб визначити критичні показники рідин з похибкою 10 %, потрібно було визначати критичну температуру з точністю не менш як 0,001 градуса. Для цього необхідно створити систему термостатування зразка, яка б дозволяла в умовах експеримен-

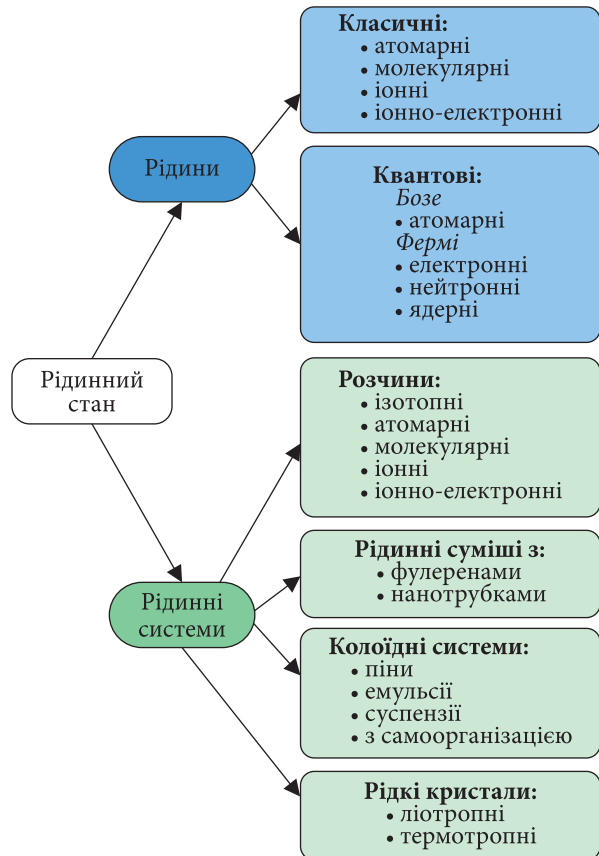


Рис. 1. Класифікація рідинних станів речовини



Рис. 2. Дослідницький реактор ВВР-М в Інституті ядерних досліджень НАН України



Рис. 3. Леонід Булавін разом із першим учнем Юрієм Мельниченком у лабораторії реактора Інституту ядерних досліджень НАН України. 1975 р.

тального залу реактора підтримувати температуру зразка протягом доби, з коливаннями в межах 0,0003 градуса (рис. 3).

Як відомо, з наближенням до критичної точки щодо температури в рідині чи розчині внаслідок аномального збільшення стисливості системи в полі гравітації виникає так званий гравітаційний ефект — залежність густини рідини чи концентрації речовини в розчині від висоти відносно меніска. Це дозволило нам знайти відповідні критичні індекси та згідно з масштабною теорією критичних явищ вкласти ізотерми висотного розподілу густини для 10 температур на одну масштабну криву, що підтвердило справедливість масштабної теорії критичних явищ.

У розчинах високомолекулярних рідин аналогічно було отримано масштабну лінію кривих співіснування для різних концентрацій. Зауважимо, що фазові діаграми високомолекулярних розчинів містять як області, в яких виконується масштабна теорія, так і області, в яких працює класична теорія критичних явищ. Перехід (кросовер) від однієї області до іншої ми досліджували за допомогою методу пропускання теплових нейтронів, а також методу їх малокутового розсіювання. Згодом спільно з американськими колегами на реакторі Окриджської національної лабораторії (США) [3] з використанням методу малокутового розсіювання

нейтронів ми дослідили критичні явища в обмежених (конфайн) системах.

Потім ми проводили малокутове розсіювання нейтронів на реакторах у Празі, Будапешті, Греноблі, Гештахті, Мюнхені та ін., досліджували колоїдні системи, першими з яких стали іонні та неіонні міцелярні системи, вивчали прямі й обернені міцели, а також сферичні і циліндричні, які за певних умов перетворювалися на ліпосоми, що відіграють важливу роль у транспорті ліків в організмі людини.

Значна проникність нейтронів дає змогу вивчати структуру частинок з багаторівневою організацією при змінненні величини вектора розсіювання. Це дозволяє описувати фрактальну структуру зразка та визначати фрактальну розмірність як масових, так і поверхневих фракталів. Так, досліджуючи поверхню детонаційних наноалмазів, ми переконалися в тому, що вона вкрита тонким шаром графену.

На сьогодні є великий попит на створення магнітних рідинних систем (ферофлюїдів). Це пов'язано з їх використанням у діагностиці та лікуванні онкологічних захворювань. Такі ферофлюїди мають бути стабільними впродовж не менш як року. Таким чином, при синтезі магнітних рідинних систем слід враховувати як фактор їхньої стабільності, так і фактор їхньої біосумісності з людським організмом. Методом малокутового розсіювання нейтронів ми дослідили вплив типу та концентрації компонент магнітної рідинної системи на структуру й стабільність синтезованих полярних і неполярних ферофлюїдів. Ці роботи ми проводили разом з Інститутом загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України та Баскським центром матеріалів, застосувань і наноструктур (Basque center for materials, applications & nanostructures, Leioa, Spain) [4, 5].

У подальшому за допомогою малокутового розсіювання нейтронів було досліджено структури рідинних систем з фулеренами [6]. Доведено, що остаточна структура рідинних систем з фулеренами формується внаслідок процесів агрегації та комплексоутворення в них. Збільшення вмісту полярної компоненти в розчинах з фулеренами приводить до зростання розмі-

рів та щільності пакування агрегатів фулеренів, що в подальшому спричиняє їх осадження. Структурні дослідження, проведені нами разом зі Словацькою академією наук методами малокутового розсіювання нейтронів та атомно-силової мікроскопії, виявили руйнування амілоїдних агрегатів протейнів лізоциму та інсуліну у водних рідинних системах з фулеренами, що вказує на перспективність використання фулеренів як антиамілоїдних препаратів при лікуванні нейродегенеративних захворювань. Детальний структурний аналіз водних рідинних систем фулеренів із деякими протипухлинними антибіотиками (доксорубіцином, цисплатиною, ландоміцином А, ICR-191, берберином) виявив формування комплексів між молекулами фулерену та молекулами антибіотиків, що зумовлює їхню кращу протипухлинну дію порівняно з використанням антибіотиків без наявності фулеренів.

Було досліджено спектр розсіювання теплових нейтронів у рідинах. При цьому розсіювання нейтронів із незначною передачею енергії від нейтрона до молекул рідини (квазіпружне розсіювання) пов'язане з низькоенергетичними дифузійними рухами в рідинах, а розсіювання нейтронів зі значною передачею енергії (непружне розсіювання) — з коливальними рухами та обертаннями молекул відносно їхнього міжмолекулярного зв'язку, а також з коливаннями атомів усередині молекул і гальмівними обертаннями груп атомів усередині молекули. За допомогою квазіпружного розсіювання нейтронів було вперше встановлено існування нанофізики рідин [7]. Ми проводили експеримент з квазіпружного розсіювання нейтронів на воді, яка міститься в порах аерогелю. При цьому розміри пор аерогелю змінювалися при переході від одного зразка до іншого. І ми помітили, що коефіцієнт самодифузії молекул води не змінюється при зменшенні розмірів пор аж до 150 нм. Однак подальше зменшення розмірів пор в аерогелі, а відтак, і розмірів досліджених об'ємів води, приводило до зменшення коефіцієнта самодифузії молекул води майже втричі, що підтвердило залежність властивостей рідини від розмірів у нанодіапа-

зоні. Отже, цей експеримент уперше засвідчив існування нанофізики рідин.

Дослідження квазіпружного розсіювання в розчинах електролітів показало, як змінюються динамічні властивості води при розчиненні в ній електролітів залежно від радіусу розчинених катіонів. При цьому експериментальні дані підтвердили суперпозиційну модель дифузії молекул води. Якщо у воді зробити ізотопну заміну (H на D), то нейтронний метод дозволить вивчити дифузію не лише молекул води, а й розчинених іонів. Експеримент показав, що іони у воді рухаються вже не за суперпозиційною моделлю, а за моделлю неперервної дифузії. При цьому збільшення заряду іона вдвічі приводить до зменшення коефіцієнта самодифузії іонів майже вдвічі.

Коефіцієнт самодифузії можна представити у вигляді двох доданків: одночастинкового та колективного внесків. Зміна величини вектора розсіювання нейтронів при їх квазіпружному розсіюванні дозволяє визначити ці внески у коефіцієнт самодифузії. Тепер якщо припустити, що динамічні стани молекул води у здоровому та хворому організмі відрізняються один від одного саме внаслідок змінення співвідношення між одночастинковим та колективним внесками в коефіцієнт самодифузії, то, контролюючи це співвідношення, можна спостерігати процес одужання живого організму. Це спонукало нас з моїм тодішнім докторантом Кирилом Чалим разом з Інститутом експериментальної патології, онкології і радіобіології ім. Р.С. Кавецького НАН України та Національним медичним університетом імені О.О. Богомольця провести спільний експеримент з вивчення самодифузії молекул води у водних суспензіях плазматичних мембран клітин злоякісних пухлин (карцинома Герена). Експеримент показав, що після введення у хворий організм доксорубіцину співвідношення між колективним та одночастинковим внесками в коефіцієнт самодифузії молекул води дійсно збільшується на користь колективного внеску [8, 9].

За допомогою двічі диференційного перерізу розсіювання нейтронів було отримано узагальнені спектри частот легкої та важкої води і

проаналізовано, як змінюються ці спектри при розчиненні у воді іонів. Разом з Інститутом теоретичної фізики ім. М.М. Боголюбова НАН України ми розрахували змінення спектра частот при переході від об'ємної системи до конфайн-системи [10, 11].

За необхідності нейтронні дослідження рідин та рідинних систем ми доповнювали відповідними рентгенівськими дослідженнями. Так, було проведено синхротронні дослідження ліпідних мембран [12]. За допомогою непружного розсіяння синхротронного випромінювання ми спостерігали колективні коливання ліпідних молекул мембран. Уперше експериментально було доведено існування поперечної фононної моди в ліпідах. При нагріванні поперечна мода розривається, що свідчить про скінченний розмір кластера, де ця мода поширюється. Проаналізовано формування доменів (рафтів) у системі «фосфоліпід + холестерин». При цьому утворення рафтів у мембрані відбувається завдяки об'єднанню певної кількості стабільних ліпідних комплексів, а розмір кожного рафта визначається зовнішніми термодинамічними умовами. При додаванні холестерину в мембрану фосфоліпиду на дисперсійних кривих з'являється нова фононна мода — оптична, яка має розрив, зумовлений скінченням розміром області, всередині якої існують коливання пар фосфоліпід — холестерин. Ці експерименти проведено на синхротронах ESRF (Гренобль, Франція) і SPring-8 (Сайо, префектура Хйого, Японія).

Застосування методів пропускання, малокутового, пружного та непружного розсіяння нейтронів дозволило вивчати структуру та динамічні властивості рідин і рідинних систем в об'ємній фазі. Властивості поверхневих шарів ми досліджували за допомогою п'ятого з використаних нами методів нейтронної діагностики — методу нейтронної рефрактометрії. Було досліджено приповерхневі шари магнітних рідинних систем на межі з монокристалом кремнію, а також так звані «полімерні щітки» у приповерхневому шарі монокристала на межі з рідинною системою «поверхнево-активна речовина — полімер». Досліджено також ширину приповерхневого шару та утворення літєвих дендритів у літєво-іонних акумуляторах за різного складу електроліту.

Отже, нейтронна діагностика рідин та рідинних систем дозволила отримати нові дані про їхню структуру та динамічні властивості, що значною мірою сприяє розробленню нових технологій та впровадженню нових лікувальних рідинних систем у медицині.

Зазначені вище результати нейтронних досліджень рідин та рідинних систем не можна було б отримати без суттєвої допомоги моїх колег та учнів, за що я їм щиро вдячний. І щиро вдячний Національній академії наук України за таку високу оцінку наших робіт.

Слава науці, слава Національній академії наук України, слава Україні!

Дякую за увагу!

REFERENCES

[СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ]

1. Adamenko I.I., Bulavin L.A. *Physics of liquids and liquid systems*. Kyiv, ACMI, 2006 [in Ukrainian]. [Адаменко І.І., Булавін Л.А. *Фізика рідин та рідинних систем*: підручник. Київ: АСМІ, 2006. https://www.researchgate.net/profile/Leonid-Bulavin/publication/273439902_Physics_of_liquids_and_liquid_systems/links/550094190cf2de950a6ec389/Physics-of-liquids-and-liquid-systems.pdf]
2. Bulavin L.A. *Neutron Diagnostics of a Substance in the Liquid State*. Chornobyl, 2012 [in Ukrainian]. [Булавін Л.А. *Нейтронна діагностика рідкого стану речовини*. Чорнобиль: ІПБ АЕС НАНУ, 2012. <https://www.ispnpp.kiev.ua/nejtronna-diaagnostyka-ridkogo-stanu-rechovyny/>]
3. Melnichenko Y.B., Wignall G.D., Cole D.R., Frielinghaus H., Bulavin L.A. Liquid–gas critical phenomena under confinement: small-angle neutron scattering studies of CO₂ in aerogel. *Journal of Molecular Liquids*. 2005. **120**(1-3): 7–9. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2004.07.070>
4. Bulavin L.A., Klyuchnykov O.O., Nagorny A.V., Petrenko V.I. *Neutronography of Magnetic Liquid Systems*. Chornobyl, 2015 [in Ukrainian].

- [Булавін Л.А., Ключников О.О., Нагорний А.В., Петренко В.І. *Нейтроннографія магнітних рідинних систем*. Чорнобиль: ІПБ АЕС НАНУ, 2015. <https://www.ispnpp.kiev.ua/nejtronografiya-magnitnyh-ridynnyh-system/>]
5. Petrenko V.I., Avdeev M.V., Yelenich O.V., Solopan S.O., Belous A.G., Gruzinov A.Yu., Ivankov O.I., Bulavin L.A. Structural aspects of magnetic fluid stabilization in aqueous agarose solutions. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2017. **431**(1): 16—19. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2016.10.018>
 6. Bulavin L.A., Kyzyma O.A., Nosovskyi A.V. *Neutron diagnostics of fullerene solutions*. Chornobyl, 2019 [in Ukrainian]. [Булавін Л.А., Кизима О.А., Носовський А.В. *Нейтронна діагностика розчинів фулеренів*. Чорнобиль: ІПБ АЕС НАНУ, 2019. <https://www.ispnpp.kiev.ua/nejronna-diagnostyka-rozchyniv-fulereniv/>]
 7. Bulavin L.A., Perepelitsa A.N. Investigation of self-diffusion of water molecules in limited volumes by the method of quasi-elastic scattering of slow neutrons. *Physics of the liquid state*. 1992. No. 20. P. 1124—1130 [in Russian]. [Булавін Л.А., Перепелица А.Н. Исследование самодиффузии молекул воды в ограниченных объемах методом квазиупругого рассеяния медленных нейтронов. *Физика жидкого состояния*. 1992. № 20. С. 1124—1130.]
 8. Bulavin L.A., Chaly K.O. *Neutron optics of mesoscale liquids*. Kyiv: Naukova Dumka, 2006 [in Ukrainian]. [Булавін Л.А., Чалий К.О. *Нейтронна оптика мезомасштабних рідин*. Київ: Наукова думка, 2006.]
 9. Bulavin L.A., Vyshnevsky I.M., Chekhun V.F. et al. Investigation of self-diffusion of water molecules in aqueous suspensions of plasma membranes by the method of quasi-elastic scattering of slow neutrons. *Reports of the National Academy of Sciences of Ukraine*. 2004. (7): 176—181. [Булавін Л.А., Вишневський І.М., Чехун В.Ф. та ін. Дослідження самодифузії молекул води в водних суспензіях плазматичних мембран методом квазіпружного розсіяння повільних нейтронів. *Доповіді НАН України*. 2004. № 7. С. 176—181.]
 10. Bulavin L.A., Ilyin V.V., Pavlov A.N. Generalized frequency spectrum of bounded particle systems with a rigid core. ITP Preprint. ITF88-161R. Kyiv, 1988 [in Russian]. [Булавін Л.А., Ильин В.В., Павлов А.Н. Обобщенный частотный спектр ограниченных систем частиц с жестким кором. Препринт ИТФ. ИТФ88-161Р. Киев, 1988.]
 11. Bulavin L.A., Ivanitsky P.G., Krotenko V.T. Generalized frequency distribution of oscillations in a solution of NH_3Cl in D_2O . *Ukrainian Journal of Physics*. 1989. **34**(6): 827—830. [Булавін Л.А., Іваницький П.Г., Кротенко В.Т. Обобщенное частотное распределение колебаний в растворе NH_3Cl в D_2O . *УФЖ*. 1989. Т. 34, № 6. С. 827—830.]
 12. Bulavin L.A., Kuklin O.I., Nosovskyi A.V., Soloviov D.V. *Neutron and X-ray studies of lipid membranes*. Chornobyl, 2021 [in Ukrainian]. [Булавін Л.А., Куклін О.І., Носовський А.В., Соловійов Д.В. *Нейтронні та рентгенівські дослідження ліпідних мембран*. Чорнобиль: ІПБ АЕС НАНУ, 2021. <https://www.ispnpp.kiev.ua/neyronn-rengen/>]

Leonid A. Bulavin

Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv, Ukraine

ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-8063-6441>

UKRAINE CREATES NEW APPROACHES TO THE STUDY OF THE LIQUID STATE OF MATTER

Report on the occasion of awarding V.I. Vernadsky Gold Medal of NAS of Ukraine, April 30, 2025

Cite this article: Bulavin L.A. Ukraine creates new approaches to the study of the liquid state of matter (report on the occasion of awarding V.I. Vernadsky Gold Medal of NAS of Ukraine, April 30, 2025). *Visn. Nac. Akad. Nauk Ukr.* 2025. (6): 98—103. <https://doi.org/10.15407/visn2025.06.098>