

ХАРКІВСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

ОСЕЦЬКИЙ ОЛЕКСАНДР ІВАНОВИЧ



УДК 57.043

ОСОБЛИВОСТІ УПОВІЛЬНЕННЯ ПРОЦЕСІВ АКТИВАЦІЙНОГО
ТИПУ В ОХОЛОДЖЕНИХ КОНДЕНСОВАНИХ СЕРЕДОВИЩАХ

спеціальність 03.00.02⁰⁵ - біофізика

Автореферат дисертації на здобуття наукового ступеня
доктора фізико-математичних наук

Харків - 1997

AB 39.077

Дисертацією є рукопис

Робота виконана в Інституті проблем кріобіології і кріомедицини Національної Академії наук України

ЛННБ України ім. В. Стефаніка



00737622 (R)

Офіційні опоненти:

1. Доктор фізико-математичних наук, член-кор. НАНУ, СЛБЗОВ Віталій Валентинович, Харківський фізико-технічний інститут НАН України, зав. відділу
2. Доктор фізико-математичних наук, професор КАЗАНСЬКИЙ Вадим Борисович, Харківський державний університет, професор
3. Доктор біологічних наук ВЕСЕЛОВСЬКИЙ Микола Сергійович, Міжнародний центр молекулярної біології, заступник директора

Провідна установа:

Інститут прикладної фізики НАН України, відділ біофізики, м. Суми

Захист відбудеться "25" _____ "12" 1997 р. о 15 годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 02.02.13 Харківського державного університету, 310077, м. Харків, пл. Свободи, 4, ауд. 7-4

З дисертацією можна ознайомитись у Центральній науковій бібліотеці Харківського державного університету, 310077, м.

Харків, пл. Свободи, 4
Автореферат розісланий "24" _____ "11" 1997 р.

Вчений секретар спеціалізованої вченої ради

Гаташ С.В.

Актуальність теми. На законі Ареніуса та його теоретичних аналогах ґрунтуються доцільність та ефективність вживання способів довготривалого збереження біологічних об'єктів в життєздатному стані шляхом їх охолодження до низьких температур, крихімічні технології виготовлення каталізаторів, нових матеріалів для електронної промисловості та багато інших сучасних технологічних процесів. Цей закон є основою для чисельних оцінок, трактування, аналізу та прогнозування результатів експериментів, пов'язаних із зміною температури, при якій вони здійснюються. Тому вивчення причин, механізмів і закономірностей відхилень від закону Ареніуса в області низьких температур виключно перспективне як з теоретичної, так і з практичної точок зору. У 1959 році Гольданський В.І. вперше висловив припущення про можливість здійснення хімічних реакцій поблизу абсолютного нуля за рахунок явища квантовомеханічного тунелювання, яке потім, тринадцять років по тому, було підтверджено експериментально. Завдяки вказаному ефекту швидкість деяких реакцій, які йдуть у твердій фазі при дуже низьких температурах, всупереч закону Ареніуса асимптотично наближається до постійного, відмінного від нуля, значення. Проте, як випливає з експериментів, закономірні відхилення від закону Ареніуса у бік уповільнення швидкості процесів активаційного типу починають виявлятися ще задовго до температур, при яких мають місце квантовомеханічні ефекти. Універсального пояснення цих аномалій немає до теперішнього часу, хоч, очевидно, якщо з'ясувати їх причину, зрозуміти механізм і навчитися цілеспрямовано викликати відхилення від закону Ареніуса, можна було б, наприклад, корінним чином поліпити способи низькотемпературної консервації

біоб'єктів.

Експериментальне вивчення кінетики перебігу процесів активаційного типу в розчинах кріопротекторів і клітинних суспензіях при низьких температурах традиційно знаходиться в центрі уваги дослідників-кріобіологів. Актуальною залишається задача розробки додаткових, більш точних і більш інформативних експериментальних методів для вивчення структурно-фазових перетворень в заморожених розчинах і суспензіях клітин. У той час, коли процеси, що відбуваються в біоб'єктах, які консервуються шляхом глибокого охолодження, добре вивчені в діапазоні від фізіологічно нормальної температури до температури евтектики, залишається відкритим питання про те, що відбувається в цих об'єктах при температурах, менших, ніж евтектична.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Робота виконана в межах державної науково-технічної програми "Захист генофонду населення України" (N держреєстрації 01.01.01/028-92), держконтракту N 3.93.20 "Розробити універсальну спрощену технологію кріоконсервації біоб'єктів та устаткування для її впровадження" та плановою темою Інституту проблем кріобіології і кріомедицини НАН України "Вивчення механізмів кріопшкодження та кріозахисту біоб'єктів на основі синтезу мембранної та фазової теорій побудови клітини" (N держреєстрації 01944005303).

Мета і задачі дослідження:

Теоретично та експериментально вивчити причину та механізм типових відхилень процесів активаційного типу від закону Ареніуса в зоні низьких температур, розробити методи та апаратуру для вивчення фазово-структурних перетворень в заморо-

жених розчинах кріопротекторів та довести їх ефективність.

Для досягнення мети вирішувались такі задачі:

1. Побудувати фізико-математичну модель, яка пояснює причину та механізм типових відхилень швидкості перебігу процесів активаційного типу від закону Ареніуса при низьких температурах в рідинах та твердих фазах.
2. Експериментально та шляхом чисельних оцінок підтвердити обґрунтованість побудованої фізико-математичної моделі.
3. Сформулювати варіаційний принцип термодинаміки необоротних процесів у термінах класичної теорії поля.
4. Розробити методи та створити апаратуру для вимірювання термопластичної деформації і зміни об'єму в розчинах кріопротекторів і клітинних суспензіях при низьких температурах.
5. За допомогою розроблених методів і апаратури вивчити кінетику кристалізації водних розчинів кріопротекторів (поліетиленгліколь з молекулярною масою 1500 і гліцерин) і з урахуванням отриманих результатів сформулювати рекомендації щодо оптимізації режимів низькотемпературної консервації біооб'єктів.

Наукова новизна одержаних результатів.

Розроблено фізико-математичну модель, яка описує кінетику процесу активаційного типу, що протікає у в'язких середовищах і враховує вплив в'язкості середовища, в якому здійснюється цей процес, на енергію його активації.

Сформульовано варіаційний принцип термодинаміки необоротних процесів, який відрізняється від існуючих тим, що, по-перше, час та просторові координати у ньому фігурують як рівноправні змінні, по-друге, рівняння балансу маси, імпульса та енергії не задаються а priori, а впливають із сформу-

льованого принципу як такого, і, по-третє, існування рівнянь стану термодинамічної системи обумовлене ієрархією часів релаксації різних стадій наближення термодинамічної системи до теплової рівноваги.

Розроблено оригінальну науково-дослідну апаратуру для вивчення фазово-структурних перетворень в розчинах і суспензіях клітин при низьких температурах.

Експериментально досліджено кінетику аномально повільної кристалізації водних розчинів кріопротекторів з концентраціями, які наближаються до евтектичної, внаслідок чого обгрунтовано необхідність перегляду існуючих в кріобіології поглядів на механізми кріопшкодження та кріозахисту клітинних структур.

По результатам роботи отримано сім авторських свідоцтв і чотири патенти України на винаходи.

Практичне значення одержаних результатів.

Розроблені в процесі виконання роботи способи вимірювання механічного стану заморожених об'єктів можуть бути використані в багатоцільовому плані, наприклад, для досліджень в галузі фізики твердого тіла, кріохімії, мерзлотовідання і т. ін.

З урахуванням отриманих в роботі даних сформульовано загальні рекомендації щодо удосконалення способів низькотемпературної консервації біооб'єктів.

Одержані в роботі теоретичні результати та розроблена апаратура використані в курсі лекцій і при виконанні лабораторних робіт для студентів 4-5 курсів по предмету "кріобіофізика" на кафедрі молекулярної і прикладної біофізики Харківського державного університету в 1996-1997 р.р.

Особистий внесок здобувача. Викладені в роботі результати дослідження отримані автором особисто. В роботах 1, 2, 3, 8, 9, 11 автору належать ідея, участь у проведенні експериментів та інтерпретація результатів, в авторських свідоцтвах і патентах 12-18, 20-21, 23 автору належать їх ідея, теоретичне обґрунтування способу вимірювання та принципова схема приладу, в роботах 26, 28-33 - ідея та висновки.

Апробація результатів дисертації.

Результати досліджень, викладені у дисертації, доповідались і обговорювались на наступних наукових форумах:

- Міжнародний симпозиум по біокалориметрії (Тбілісі, 1981);
- 2-а Всесоюзна нарада по хімії низьких температур (Москва, 1984);
- 2-а Всесоюзна конференція по кріобіології і кріомедицині (Харків, 1984);
- 3-я Всесоюзна наукова нарада по хімії низьких температур (Москва, 1985);
- 4-а Всесоюзна наукова нарада по хімії низьких температур (Москва, 1988);
- 4-а Всесоюзна нарада по методам і приладам для точних ділатометричних досліджень матеріалів в широкому діапазоні температур (Ленінград, 1988);
- Всесоюзний семінар "Сучасні методи атестації методик виконання вимірів" (Харків, 1989);
- 2-а конференція "Хімія та використання неводних розчинів" (Харків, 1989);
- Міжнародна нарада по кріобіології "Кріо-90" (США, Нью-Йорк, 1990);
- 18-й Міжнародний конгрес по рефрижерації (Канада, Монре-

аль, 1991);

-Міжнародна конференція "Успіхи сучасної кріобіології" (Харків, 1992);

-12-а Міжнародна конференція по хімічній термодинаміці (США, Ютан, 1992);

-13-а Міжнародна конференція по хімічній термодинаміці (Франція, Клермонт-Ферранд, 1994);

-Міжнародна конференція по хімії низьких температур (Москва, 1994);

-Міжнародна нарада по кріобіології "Кріо-97" (Іспанія, Барселона, 1997).

Публікації. Результати дисертації опубліковані у 9 статтях, 2 збірниках наукових праць, 14 матеріалах і тезах конференцій і 12 авторських свідоцтвах і патентах.

Структура і обсяг дисертації. Дисертація складається зі вступу, чотирьох розділів, обговорення результатів, заключення та висновків. Повний обсяг дисертації - 250 сторінок, в тому числі 40 сторінок займають 52 малюнки та 1 таблиця. Список використаних джерел складається зі 160 найменувань.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ ДИСЕРТАЦІЇ.

У Вступі коротко обґрунтована актуальність теми, сформульовані мета та задачі дослідження, ознаки наукової новизни та практичної цінності роботи. Висвітлені головні положення дисертації, що захищаються, та вказані наукові форуми, на яких ці положення доповідались і обговорювались.

В першому розділі "Класичні уявлення про швидкість протікання процесів активаційного типу та низькотемпературні структурно-фазові перетворення у розчинах та суспензіях

клітин" розглянуто кілька класичних моделей, які тим чи іншим чином теоретично пояснюють чинність емпіричного закону Ареніуса стосовно швидкості процесів активаційного типу: теорія зіткнень, теорія абсолютних швидкостей реакцій Ейрінга, а також теорія, яка виходить з рівняння Фокера-Планка та узагальнює підхід до вивчення броунівського руху частинок, розвинений у працях Ейнштейна. В кінці п. 1.1 підкреслюється, що виходячи з класичних уявлень, згідно з якими енергія активації процесу активаційного типу не залежить від в'язкості середовища, в якому цей процес відбувається, важко пояснити результати для деяких хімічних процесів в конденсованих середовищах, отримані останнім часом в зоні порівняно низьких температур. Виявлення причини та механізму, що ведуть до відхилення температурних залежностей цих реакцій від закону Ареніуса, стало однією з задач дослідження.

Вихідним пунктом подальшого теоретичного аналізу вказаних вище відхилень від залежності, яка передбачається класичними теоріями, є припущення, що вони зумовлені наявністю внутрішньої структури у частинок, які беруть участь у процесі активаційного типу. Оскільки, як відомо, в ході деяких ферментативних реакцій відбувається змінювання конфігурації ферментів, яку можна розглядати як характеристику його внутрішньої структури, в п. 1.2 розглянуто деякі особливості протікання ферментативних реакцій. Розгляд обмежений лише тими фрагментами даних, які можуть статися у нагоді при вирішенні задач та обговоренні результатів у подальших розділах роботи.

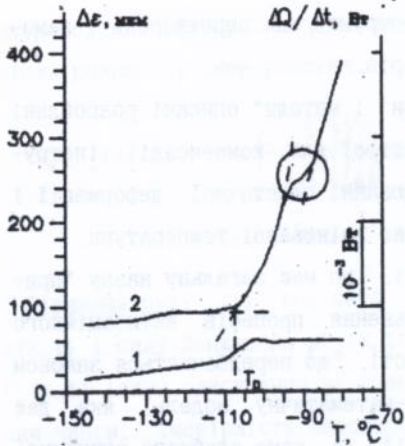
В даних літератури, що наведені в п. 1.3 та п. 1.4, розглядаються, переважно з точки зору кріобіології, фазово-струк-

турні перетворення в розчинах або клітинних суспензіях в процесі їх кріоконсервації. Порівняно детально аналізується зв'язок між показниками цілісності біологічних об'єктів, які консервуються за допомогою низьких температур, та фазово-структурними перетвореннями в них. Ці пункти літературного огляду наводять місток між, на перший погляд, абстрактними теоретичними результатами дисертаційної роботи та їх практичним застосуванням. В п.1.4, зокрема, готується ґрунт для висновку, що внаслідок отриманих в дисертаційній роботі результатів про сильну залежність швидкості процесів активаційного типу від в'язкості середовища, в якому вони протікають, необхідно переглянути погляди кріобіологів на причини та механізми кріопшкодження та кріозахисту клітин упродовж циклу їх низькотемпературної консервації.

В розділі "Матеріали і методи" послідовно описані теоретичні основи та принципи дії розроблених автором та під його керівництвом оригінальних способів вимірювання деформації зсуву та змінювання об'єму твердих матеріалів або заморожених розчинів і клітинних суспензій, а також описана конструкція приладів, які їх реалізують (скануючий релаксометр, термопластичний аналізатор, мікрооб'ємний тензоділатометр).

Точність виміру напруги створеного під керівництвом автора скануючого релаксометра сягає значення $0,1 \text{ г/мм}^2$, що більше, ніж у десять разів, перевищує точність відомих приладів. За допомогою розробленого скануючого релаксометра з великою точністю вимірено активаційні параметри, які характеризують пластичну деформацію зсуву монокристалів цинку та свинця (п. 3.2) та виявлені невідомі раніше ефекти.

Розроблений автором і описаний у п.2.3 термопластич-



Мал. 1. Типічна термопластична крива замороженого 60%-ного водного розчину гліцерина.

ний аналізатор дозволяє реєструвати деформацію попередньо заморожених розчинів, клітинних суспензій та біологічних тканин під дією зовнішньої навантаження у режимі безперервного підвищення температури. За допомогою цього аналізатора отримані результати, які описані в п.3.4. На мал.1 показана зареєстрована в експерименті залеж-

ність абсолютної деформації замороженого 60%-ного водного розчину гліцерина від температури. На ньому подана також гермограма цього ж розчину, що отримана за допомогою скануючого мікрокалориметра (поз. 1).

Зіставлення обох кривих демонструє перевагу методу термопластичного аналізу при вивченні таких процесів, як розкльовування та евтектичне розшарування.

В п.2.4 проаналізовано принципи дії, переваги та недоліки капілярних, поршньових, сільфонних та об'ємних ділатометрів, сформульовано новий принцип створення високоточних об'ємних тензодилатометрів за рахунок змінювання середньої ефективної площини чутливої сільфонної пари. Дозвільна якість розробленого на цьому принципі оригінального мікрооб'ємного тензоділатометра сягає $2,3 \cdot 10^{-7}\%$. Наприкінці п.2.4.5 висока чутливість розробленого приладу демонструється на конкретному прикладі. Метод і реалізуючий його прилад використані в

п. 3.4 при дослідженні фазово-структурних перетворень у заморожених розчинах кріопротекторів.

В п. 2.5 розділу "Матеріали і методи" описані розроблені автором та за його участю пристрої для компенсації інструментальних похибок при вимірюванні пластичної деформації і змінення об'єму в режимі швидко змінюваної температури.

У третьому розділі (п. 3.1), що має загальну назву "Причина та механізм явища уповільнення процесів активаційного типу по відношенню до залежності, що передбачається законом Ареніуса", побудовано фізико-математичну модель, яка дає імовірність зміни конфігурації (а саме слабкого згинання) довгої лінійної макромолекули, завислої в оточуючому її в'язкому середовищі, за рахунок флуктуацій. Макромолекула моделюється однорідною довгою пружною ниткою з круговим поперечним розтином. Якщо в недеформованому стані макромолекула має прямолінійну форму і розташована вздовж осі координат x , причому один з кінців - в точці $x=0$, $y=0$, а другий - в точці $x=L$, $y=0$, то рівняння, що описує невеликі поперечні коливання макромолекули, має вигляд

$$\mu \frac{d^2 y}{dt^2} + EI \frac{d^4 y}{dx^4} + \mu \dot{y} \frac{dy}{dt} = \mu F_{\lambda}(t, x) \quad (1)$$

де $F_{\text{тр}} = -\mu \dot{y} \frac{dy}{dt}$ - стоксова сила тертя, яка діє на одиницю довжини макромолекули з боку оточуючого її розчину, а $\mu F_{\lambda}(x, t)$ - так звана випадкова сила Ланжевена. Коефіцієнт тертя на одиницю довжини макромолекули, яка рухається перпендикулярно до своєї осі, при малих числах Рейнольдса дорівнює $\gamma = 8\pi\eta/\mu[\ln(L/r) + 0.5]$.

Якщо середовище, що оточує макромолекулу, знаходиться у стані термодинамічної рівноваги, то випадкове ланжевенове

джерело, яке генерується цим середовищем, має Гаусову щільність розподілу імовірностей:

$$P_F [F_n(x, t)] = \exp \left[- \frac{1}{2} \int_0^t \int_0^t \int_0^L \int_0^L [F_n(x', t') F_n(x'', t'')] \times \right. \\ \left. \times B(t', t'', x', x'') dx dt \right] \quad (2)$$

Рівняння руху (1) пов'язує конфігурацію пружної нитки $y(x, t)$ і силу Ланжевена $\mu F_n(x, t)$ так, що для кожної функції $F_n(x, t)$ існує однозначно зв'язана з нею функція $y(x, t)$. Таким чином, імовірність спостерігати пружну нитку з конфігурацією $y(x, t)$ така ж, як і ймовірність відповідної функції $F_n(x, t)$. Отже

$$P[y(x, t)] = \exp \left[- \frac{1}{2DL} \int_0^t \int_0^t \left(\frac{d^2 y}{dt^2} + \frac{EI}{\mu} \frac{d^4 y}{dx^4} + \gamma \frac{dy}{dt} \right)^2 dt dx \right] \quad (3)$$

При великих значеннях в'язкості переважний внесок в показник експоненти вносять члени, які містять як множник коефіцієнт тертя γ . Після нескладних перетворень з урахуванням граничних умов для вільно плаваючої нитки та відомого зв'язку між інтенсивністю ланжевенового джерела D з температурою та дисипативним фактором $\frac{\gamma}{D} = \frac{\mu L}{kT}$ знаходимо

$$P[y(x, t)] = \exp \left\{ - \frac{1}{2kT} \int_0^L \mu v^2 dx \Big|_0^t - \frac{EI}{2kT} \int_0^L H^2 dx \Big|_0^t - \right. \\ \left. - \frac{\mu \gamma}{2kT} \int_0^t \int_0^t v^2 dt dx \right\} \quad (4)$$

де $\frac{d^2 y}{dx^2} = H(x, t)$ - кривизна пружної нитки в точці x в момент часу t .

За алгоритмом, розробленим Фейнманом отримуємо

$$W = C \exp\left\{-\frac{1}{2kT} \int_0^L \mu v^2 dx \Big|_0^t - \frac{EI}{2kT} \int_0^L H^2 dx \Big|_0^t + \frac{\mu Y}{2kTt} \int_0^L (\Delta y)^2 dx\right\} \quad (5)$$

$$\text{де } C = \int \exp\left[-\frac{\mu Y}{2kT} \int_0^t \int_0^L \left[\frac{d}{dt} (\Delta y)\right]^2 dt dx\right] Dy(x, t)$$

Далі у п. 3.1 результат без істотних змін узагальнюється на випадок, коли у недеформованому стані пружна нитка має криволінійну форму. Наявність дисипативного додатку у виразі для енергії активації призводить до того, що залежність частоти переходу макромолекули через потенціальний бар'єр в області великих значень в'язкості оточуючого лінійні макромолекули середовища в певних ситуаціях відхиляється від закону Ареніуса і починає експоненціально залежати від η .

Наступний підрозділ дисертації (3.2) присвячений спробі експериментального підтвердження цього висновку на прикладі явища переміщення дислокацій в монокристалі, який зазнає напруги однорідного зсуву. Результати попереднього розділу мають універсальний характер і виходять далеко за межі конкретної моделі. Дислокація в монокристалі металу розглядається як аналог лінійної макромолекули у в'язкому середовищі, роль якого грають фононний та електронний гази. Місце енергії деформації заступає потенціальна енергія бар'єрів, створених точковими дефектами, що перешкоджають рухові дислокацій під дією прикладеного до монокристалу зовнішнього навантаження. Внаслідок цього розглядаються теплові флуктуації форми дислокації не біля стаціонарного стану термодинамічної рівноваги, а біля стаціонарного стану, який визначається

рівністю діючих на дислокацію зовнішніх напруг і внутрішніх сил гальмування, створюваних точковими дефектами - стопорами.

У відповідності із загальноприйнятими теоріями дислокаційної динаміки взаємодія між дислокацією, що рухається, з фононним і електронним газом описується законом Стокса для руху частинок у в'язкому середовищі. Отже, коли дислокація флюктує через локальний стопор при низьких температурах, її взаємодія з фононним (електронним) газом повинна призвести до появи в енергії активації "дисипативного" додатку

$$\Delta Q = \frac{\alpha B_p v_f l_f \langle h_f \rangle}{\eta}$$

де B_p - коефіцієнт тертя дислокації об фононний газ, $\langle h_f \rangle$ - величина флюктуаційного згину дислокаційного сегменту, l_f - довжина частини дислокації, що активується.

Використовуючи відомі співвідношення, одержуємо температурну залежність коефіцієнту в'язкості фононного газу при температурах $T < T_D$ (T_D - дебаєвська температура)

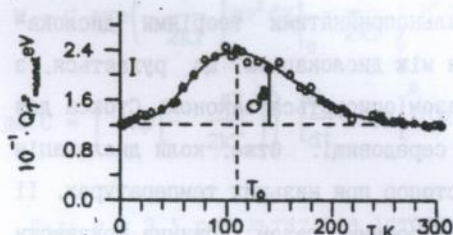
$$B_p \sim \frac{kT^4}{a^3 c T_D^3} l_p$$

де l_p - середня довжина вільного пробігу фонона, температурна залежність якої апроксимується виразом

$$l_p \sim a \left(\frac{T_D}{T} \right)^7$$

На мал.2 подані експериментально вимірені методом термічної компенсації значення ΔQ_B для монокристалу цинку, дебаївська температура якого є 250К. Експериментальні дані задовільно узгоджуються з теоретичними оцінками.

У цьому ж розділі розглянуто також вплив дисипативного додатку в енергію активації процесу переміщення дислокації на залежність де яких вимірюваних в експериментах по пластичній



Мал. 2. Залежність від температури енергії активації пластичної течі монокрystalів цинку, яка приведена до незмінного рівня ефективної напруги $\tau^*_{пр} = 40 \text{ Г/мм}^2$.

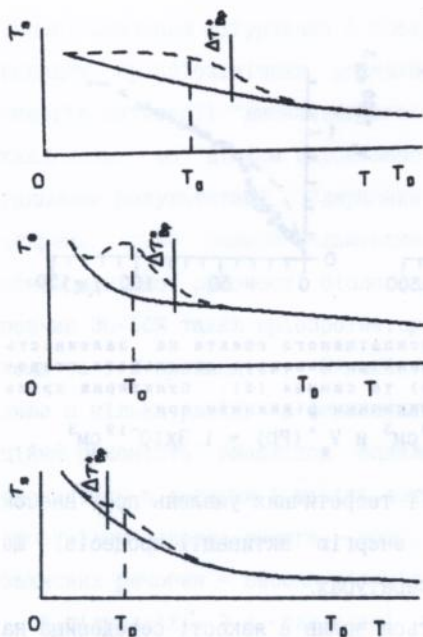
$$\Delta \tau^*_{Вр} = \frac{\alpha_B(T) v_f A^*}{b A^*}$$

де $A^* = l_f \langle h_f \rangle$ - площа, що покривається дислокацією під час флуктуаційного скачка.

На мал. 3 подані типові залежності ефективної напруги від температури для кристалів з невеликими наченнями параметру n (від 1 до 3), які відповідають металам з щільноупакованими ґратками. На мал. 4 подані експериментальні дані, одержані на монокрystalах цинку 99,95% чистоти і на монокрystalах свинцю 99,99% чистоти. Дебаївська температура для цинку і свинцю є 240К та 80К відповідно. Як і завбачала теорія, у випадку свинцю дисипативні ефекти стають помітними при більш низьких температурах.

Зростання ефективної напруги τ^* , необхідної для компенсації приросту енергії активації в області, де виявляються дисипативні ефекти, призводить (в цій області) до зменшення активаційного об'єму. На мал. 5 подані температурні залежності

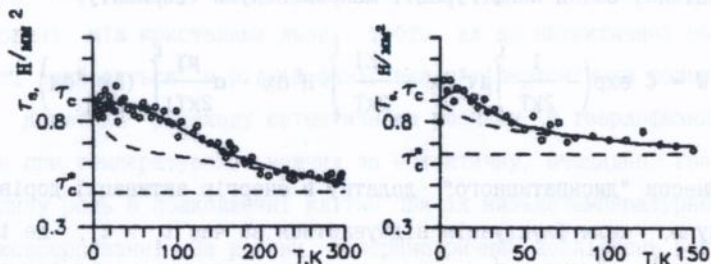
течії металів параметрів від температури. Зміна енергії активації указанного процесу, що пов'язана з тертям дислокації об фононний газ, неминуче призводить до зміни рівня ефективної напруги ($\Delta \tau^*_{Вр}$), необхідної для підтримки заданої швидкості руху дислокації



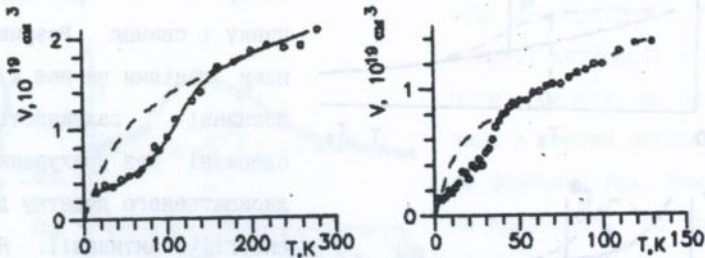
Мал.3. Дія дисипативних ефектів на температуру T_0 , яка відповідає їх найбільшому значенню, для різних кристалів: а-п-1-3; б-п-1-3 (більш досконалий кристал); в-п-1-8.

ті активаційного об'єму, вимірені в монокристалах цинку і свинцю. Розривними лініями на мал.4,5 показані залежності, одержані без урахування дисипативного додатку до енергії активації. Як видно, вимірені величини починають відхилятися від передбачуваної класичною теорією залежності при $T \sim (0,7-0,8)T_D$. Це, як відомо, збігається з областю, в якій дислокації починають зазнавати фононного тертя.

Таким чином, отримані результати свідчать



Мал.4. Виміряна напруга монокристалів в залежності від температури для цинку (а) (чистота 99,95%) та свинця (б) (чистота 99,99%). Пунктирна лінія відповідає значенням, які передбачаються формулою $\tau^* = \tau_c^* (1 - (T/T_0)^{1/n})$ з τ_c^* , яка показана пунктирною лінією.



Мал. 5. Вплив флуктуаційно-дисипативного ефекта на залежність активіаційного об'єму подолання дислокацією локального стопору в монокристалах цинка (а) та свинця (б). Пунктирна крива побудована за класичним рівнянням при

$$n=2, V_0^*(\text{Zn}) = 2,4 \times 10^{-19} \text{ см}^3 \text{ и } V_0^*(\text{Pb}) = 1,3 \times 10^{-19} \text{ см}^3.$$

на користь висунутих в п. 3.1 теоретичних уявлень про внесок "дисипативного" додатку в енергію активації процесів, що протікають при низьких температурах.

В розділі 3.3 розглядається вплив в'язкості середовища на швидкість недифузійно-контрольованих біохімічних реакцій та відхилення температурної залежності від закону Ареніуса. В межах описаної моделі одержали вираз для імовірності флуктуаційної зміни конфігурації макромолекули (ферменту)

$$W = C \exp \left\{ - \frac{1}{2kT} \int_0^L \mu v^2 dx - \frac{EI}{2kT} \int_0^L \eta^2 dx - \alpha \frac{\mu \gamma}{2kTt} \int_0^L (\Delta y)^2 dx \right\} \quad (6)$$

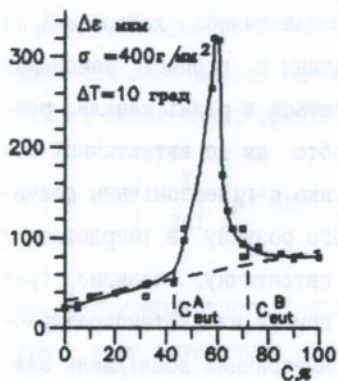
Внесок "дисипативного" додатку в енергію активації дорівнює нулю, коли флуктуація відбувається за час $t_f > t_r$, де $t_r = \mu \gamma l_f \langle h_f \rangle^2 / 2kT$. У цьому випадку енергія активації має значення, яке відповідає класичній теорії. Але при великій в'язкості розчину, в якому відбувається процес активіаційного типу, і при достатньо низьких температурах стає $t_f < t_r$, і

"дисипативна" добавка стає відмінною від нуля. Враховуючи типові значення фігуруючих в побудованій моделі величин у випадку кріобіохімічних реакцій, отримано, що внесок в енергію активації "дисипативного" додатку становить біля 20 ккал/моль, що цілком задовільно узгоджується з експериментальними результатами. Одержаний нами результат пояснює, зокрема, дуже сильне гальмування ферментативних реакцій та конформаційної рухомості біологічних молекул при введенні в розчин 30-50% таких кріопротекторів, як гліцерин, етиленгліколь та 1,2-пропандіол. В'язкість розчину при цьому зростає лише в кілька разів, а ферментативна активність і конформаційна рухомість внаслідок виявленого нами ефекту можуть зменшитись в десятки і навіть сотні разів. Таким чином, стає зрозумілою основна вимога, котру необхідно ставити до кріозахисних речовин - висока в'язкість їх водних розчинів.

У підрозділі 3.4 викладені результати дослідження процесу кристалізації водних розчинів кріопротекторів близько-евтектичного складу методами термопластичної деформації та тензоділатометрії. Відомо, що клітини в процесі заморожування клітинної суспензії витісняються в рідкі канали, розташовані між кристалами льоду, тобто аж до евтектичної області знаходяться в рідкій фазі, яка є гіпертонічним розчином. Кінетика переходу евтектичного розчину в твердофазний стан при температурах, нижчих за евтектичну, очевидно, грає важливу роль в пошкодженні клітин при їх низькотемпературному консервуванні. За даними калориметричних досліджень важко судити про процеси, які мають місце в евтектичній суміші при температурах, менших, ніж евтектична. У зв'язку з цим, застосовуючи розроблені нами методи прецизійної ділатометрії

та термопластичної деформації, вивчена залежність зміни об'єму і лінійної деформації ряду водних розчинів кріопротекторів з метою уточнення кінетики твердіння їх евтектичних сумішей та інших характеристик фазово-структурного стану заморожуваних розчинів.

Якщо початкова концентрація розчину кріопротектору, що заморожується та відтаєється, близька до евтектичної, на реальній діаграмі плавлення лінії ліквідуса не сходяться в одній точці, а виявляються рознесеними на деякий інтервал концентрацій ΔC_{e} , ширина якого є функцією швидкості охолодження розчину. Ці розчини мають підвищену плинність вище температури розклування T_g , отже інтервал ΔC_{e} легко визначається методом термопластичної деформації. Цим методом одержані залежності приросту пластичної деформації розчинів кріопротекторів при підвищенні їх температури на 10 градусів після початку процесу розклування $(T_g + 10)^\circ\text{C}$. Ми бачимо на графіку



Мал. 6. Залежність приросту пластичної деформації розчину гліцерина при підвищенні його температури на 10 градусів після початку процесу розклування.

для гліцерину (мал. 6), що в інтервалі концентрацій 40–60 мас% відбувається різке підвищення (більш ніж в 5 разів) величини $\Delta \epsilon_{10}$ та її подальше зниження з ростом концентрації. Аналогічні результати одержані для ПЕО-1500.

При кристалізації розчинів кріопротекторів з вихідними концентраціями в діапазоні від C^A_{eut} до C^B_{eut} евтектична концентрація в рідкій фазі не

досягається. В зв'язку із загальмованістю в цих системах процесів, що активуються, в них не відбувається звичайна евтектична кристалізація - вона протікає в широкому температурному інтервалі ($T_{as} \dots T_g$), не доходячи до кінця.

Ефект гальмування евтектичного розшарування і твердіння розчинів кріопротекторів, безсумнівно, має важливе значення для експериментальної та практичної кріобіології. Наявність рідкої фази в клітинних суспензіях, що консервуються при низьких температурах, в області температур від евтектичної до температури скловання не ураховується в сучасних теоріях і гіпотезах, що стосуються механізмів кріопшкодження та кріозахисту клітинних структур. Розглянуте явище може грати важливу роль для створення нових теоретичних уявлень в області кріобіології і при розробці оптимальних режимів заморожування біологічних об'єктів. Зокрема, враховуючи викладені міркування, слід розширити уявлення про оптимальну з точки зору двохфакторної теорії кріопшкодження клітин швидкість охолодження біооб'єктів.

В розділі 4 "Аксіоматична теорія нерівноважної термодинаміки" здійснюється спроба побудови варіаційного принципу термодинаміки необоротних процесів. Екстремальні принципи у варіаційній формі грають ґрунтовну роль в теоретичному природознавстві та є вихідними принципами механіки, електродинаміки, термодинаміки, квантової механіки та інших розділів теоретичної фізики, що описують оборотні процеси. Розумні ж та універсальні узагальнення варіаційних принципів на необоротні процеси поки що невідомі, хоча спроби їх формулювання здійснювались неодноразово.

Як відомо, квантова механіка не є замкненою теорією і спирається на поняття, фізичний зміст яких відомий з класичної фізики. Подібно до цього наша спроба формулювання основоположних принципів нерівноважної термодинаміки та рівнянь руху, що з них витікають, в певній мірі використовує відомі співвідношення термодинаміки оборотних процесів, які є граничним, ідеалізованим випадком нерівноважної термодинаміки. Термодинамічні величини розглядаються як деяке фізичне поле, що описується 4-векторним потенціалом $\beta(I_1 - c^2 u_1)$ в чотирьохвимірному просторі-часі, де c - швидкість світла, u_1 - коваріантні складові 4-швидкості рідини, термодинамічний опис необоротних процесів в якій має бути досліджений. Для простоти розгляд обмежується однокомпонентною термодинамічною системою.

Вихідний принцип термодинаміки необоротних процесів (ТНП) сформульовано таким чином. Імовірність здійснення будь-якого термодинамічного процесу в рідині (газі чи твердому тілі), яке розглядається як суцільне середовище, визначається за формулою:

$$W = c \cdot e^{-\Sigma^*}$$

де Σ^* є чотирьохвимірний функціонал

$$\Sigma^* = \frac{1}{c^2} \int \left[\beta(I_1 - c^2 u_1) \frac{d}{d_k} T^{1k} - cH \right] d\Omega$$

а $d_k \equiv d/dx^k$, x^k ($k = 0, 1, 2, 3$) - контраваріантні координати простору-часу, T^{1k} - контраваріантні компоненти релятивістського тензору енергії-імпульсу, $d\Omega = c dt dV$ - елемент часу-простору, а $H = H(\beta(I_1 - c^2 u_1), T^{1j})$ грає роль релятивістського термодинамічного гамільтоніану і залежить від термодинамічного векторного потенціалу та тензору енер-

гії-імпульсу речовини. Часоподібну компоненту 4-вектору I_1 назвемо релятивістським хімічним потенціалом $I_0 = \mu^*$, а просторову компоненту цього 4-вектору позначимо як \vec{I} .

Найбільш імовірна "траєкторія" системи визначається умовою

$$\Sigma = \max$$

або у варіаційному формулюванні

$$\delta \Sigma = \delta \int_{t_1}^{t_2} \int_V (-L) c dt dv = 0$$

де δ - ізохронна варіація.

В нерелятивістському наближенні, підставляючи в термодинамічний Лагранжіан (L) вирази для фігуруючих в ньому величин, одержуємо

$$-cL = \sum_{i=0}^4 \beta \Gamma_i \frac{d\rho a_i}{dt} - \sum_{i=0}^4 \rho a_i \vec{v} \nabla (\beta \Gamma_i) - \beta + H \quad (7)$$

де введені такі позначення:

$\vec{I}_q = \vec{I}_u - p\vec{v} - \tilde{\beta} \cdot \vec{v}$ - потік тепла, який збігається із загальновизначаним визначенням, $\tilde{\beta}$ - трохвимірний тензор енергії-імпульсу, μ - нерелятивістський хімічний потенціал, пов'язаний з релятивістським хімічним потенціалом μ^* відомим співвідношенням $\mu = \mu^* - c^2$, $\beta = I_q \nabla \beta + \tilde{\beta} \cdot \text{Grad } \vec{v}$ - виробництво ентропії однокомпонентної системи.

Виконуючи операцію варіювання і переходячи до границі $\vec{I}/c \rightarrow 0$, одержуємо

$$\frac{d\rho U}{dt} = -\text{div}(\rho U \vec{v} + \vec{I}_q) - \tilde{\beta} \cdot \text{Grad } \vec{v} - p \text{div } \vec{v} - \frac{dH}{d\beta} \quad (a)$$

$$\frac{d\rho v}{dt} = -\text{Div}(\rho v \cdot \vec{v} + \tilde{\beta}) - \nabla p - \frac{dH}{d\beta I/c} \quad (b)$$

$$\frac{d\rho}{dt} + \text{div } \rho \vec{v} - \frac{dH}{d\beta \mu} = 0 \quad (b)$$

$$\operatorname{div} \vec{v} + \frac{dH}{d\beta\rho} = 0 \quad (r)$$

$$\rho \nabla \beta \mu - \rho U \nabla \beta + \nabla \beta \rho + \operatorname{Div}(\beta \vec{\delta}) + \frac{dH}{dv} = 0 \quad (д) \quad (8)$$

$$\frac{d}{dt} \beta = \frac{dH}{d\rho U} \quad (e)$$

$$\frac{d}{dt} \beta \mu = - \frac{dH}{d\rho} \quad (ж)$$

$$\nabla \beta = \frac{dH}{dI} \quad (з)$$

$$\beta \operatorname{Grad} v = \frac{dH}{d\delta} \quad (и)$$

Якщо припустити, що процес, який протікає в термодинамічній системі, здійснюється по найбільш імовірній траєкторії, і розглядати термодинамічну дію як функцію стану системи в момент часу $t_2 = t$, то одержимо у відсутності градієнтів інтенсивних величин

$$\delta \Sigma = \int_V (\beta \delta \rho U - \beta \mu \delta \rho) dV = \beta \delta U^* - \beta \mu \delta M$$

де,

$$\delta U^* = \int_V \delta \rho U dV \quad \text{і} \quad \delta M = \int_V \delta \rho dV$$

тобто співвідношення аналогічне співвідношенню Гібса у рівноважній термодинаміці. Можна також дати такі операційні визначення величин β та $\beta \mu$

$$\beta = \left(\frac{d\rho \tilde{\Sigma}}{d\rho U} \right)_{\rho} \quad \text{і} \quad \beta \mu = \left(\frac{d\rho \tilde{\Sigma}}{d\rho} \right)_{\rho U} \quad (9)$$

де $\tilde{\Sigma}$ - питоме середнє значення термодинамічної дії, віднесене до одиниці маси речовини. Визначення (9) збігається з відомим, якщо середнє значення термодинамічної дії ототожнюється з ентропією. Допускаючи, що потоки \vec{I}_q та $\vec{\delta}$ є малими,

та вважаючи систему ізотропною, з точністю до малих величин другого порядку в перших семи рівняннях системи (8) можна замінити $H(\rho U, \beta, \rho, \beta \mu, \beta(I/c), \beta r, \vec{v}, \vec{I}_q, \tilde{\epsilon})$ на

$$H_0 = H(\rho U, \beta, \rho, \beta \mu, \beta r, \vec{v}, 0, 0),$$

а останні два рівняння цієї системи можна подати у вигляді:

$$\begin{aligned} \nabla \beta &= \frac{d^2 H}{d\vec{I}_q^2} \Bigg|_{\vec{I}_q = 0, \tilde{\epsilon} = 0} \vec{I}_q \\ \beta \text{ Grad } \vec{v} &= - \frac{d^2 H}{d\tilde{\epsilon}^2} \Bigg|_{\vec{I}_q = 0, \tilde{\epsilon} = 0} \tilde{\epsilon} \end{aligned} \quad (10)$$

З урахуванням (10) вираз для імовірності термодинамічного процесу спрощується і має вигляд (для найбільш імовірної траєкторії)

$$W = (\exp \int_{t_1}^{t_2} \left\{ \sum \beta \Gamma_1 \frac{d\rho a_1}{dt} - \sum \rho a_1 \vec{v} \nabla \beta \Gamma_1 - \tilde{\epsilon} + \frac{\beta^2}{\alpha} \vec{I}_q^2 + \frac{1}{2\eta} \tilde{\epsilon} : \tilde{\epsilon} \right\} dv dt)$$

де введені позначення

$$\alpha = \beta^2 \left(\frac{d^2 H}{d\vec{I}_q^2} \right)^{-1} \Bigg|_{\vec{I}_q = 0, \tilde{\epsilon} = 0} \quad \eta = \frac{\beta}{2} \left(\frac{d^2 H}{d\tilde{\epsilon}^2} \right)^{-1} \Bigg|_{\vec{I}_q = 0, \tilde{\epsilon} = 0}$$

(α - коефіцієнт теплопровідності, η - коефіцієнт динамічної в'язкості). Квазістаціонарні рішення рівнянь (8е - 8ж) такі

$$\frac{dH_0}{d\rho U} = 0; \quad - \frac{dH_0}{d\rho} = 0; \quad \frac{dH_0}{d\vec{v}} = 0 \quad (11)$$

Ці рішення задають зв'язок між інтенсивними термодинамічними параметрами $\beta, \beta r, \beta \mu$ та екстенсивними параметрами ρU і ρ , які ми трактуємо як рівняння стану

$$\begin{aligned} \rho U &= \tilde{\rho} U(\beta, \beta r, \beta \mu) \\ \rho &= \tilde{\rho}(\beta, \beta r, \beta \mu) \end{aligned} \quad (12)$$

Рівняння 8д при цьому переходить в узагальнене співвідношення Гібса-Дюгема і задає в диференційній формі ще один зв'язок між інтенсивними та екстенсивними параметрами, внаслідок чого рівняння стану однокомпонентної системи (12) зводяться до

$$\rho U = \tilde{\rho} U(\beta, \beta p) \quad (13a)$$

або

$$\rho = \tilde{\rho}(\beta, \beta p)$$

$$\rho U = \tilde{\rho} U(\beta, \beta \mu) \quad (13b)$$

$$\rho = \tilde{\rho}(\beta, \beta \mu)$$

Розкладаючи в (8д) та (8е) праві частини рівнянь поблизу квазістаціонарного стану та враховуючи умови, при яких квазістаціонарний стан буде досягатись за час значно менший часу зміни екстенсивних термодинамічних параметрів, одержимо спрощену систему рівнянь

$$\begin{cases} \frac{d\rho U}{dt} = - \operatorname{div}(\rho U \vec{v} - \alpha \nabla T) + \eta \operatorname{Grad} \vec{v} : \operatorname{Grad} \vec{v} - p \operatorname{div} \vec{v} \\ \frac{d\rho v}{dt} = - \operatorname{Div}(\rho v \cdot \vec{v} - \eta \operatorname{Grad} \vec{v}) - \nabla p \\ \frac{d\rho}{dt} = - \operatorname{div} \rho \vec{v} \\ \rho \nabla \beta \mu - \rho U \nabla \beta + \nabla \beta p + \operatorname{Div}(\beta \vec{c}) = 0 \\ \operatorname{div} \vec{v} + \frac{dH}{d\beta p} = 0 \end{cases} \quad (14)$$

Таким чином, при сформульованих умовах, ми одержуємо звичайну систему рівнянь балансу внутрішньої енергії, імпульсу і маси, а також співвідношення Гібса-Дюгема. При цьому всі екстенсивні термодинамічні змінні, що фігурують в (14) зв'я-

зані з інтенсивними термодинамічними змінними рівняннями стану. Збіг результатів розвинутої нами теорії із загально-відомими та її внутрішня стрункість свідчить на користь прийнятих нами за основу вихідних принципів.

Як витікає із проведеного аналізу, звичайний термодинамічний опис можливий при виконанні декількох доволі жорстких умов, пов'язаних з ієрархією часів релаксації до локально рівноважного стану. Як і завбачав Гілмор, рівняння стану представляють собою критичний многовид потенціальної функції H_0 , що залежить від n інтенсивних параметрів стану та від n екстенсивних управляючих параметрів. Таким чином, встановлюється відповідність між термодинамікою та теорією катастроф.

В окремих випадках сформульований нами варіаційний принцип фактично збігається з принципами найменшого розсіяння енергії і мінімального виробництва ентропії.

У підсумковому розділі коротко викладені основні тези роботи. Вказується на те, що при описі броунівського руху частинок враховується їх внутрішня структура і флуктуації їх форми. Виявляється, що "коригуючий" додаток, збігається з рішенням рівняння Енштейна-Смолуховського, що описує дифузію броунівських частинок у просторі, якщо припустити, що всі складові частини макромолекули можуть рухатись незалежно одна від одної. Побудована нами фізико-математична модель флуктуації форми довгих молекул описує вплив в'язкості середовища на розвиток цієї флуктуації, тоді як звичайно взаємодія макромолекули з розчином, в якому вона знаходиться, не береться до уваги.

На перший погляд дискусійним здається вибір експериментальної моделі, аналогом водного середовища в якій є фонон-

ний та електронний гази в металі, а роль лінійної макромолекули грає дислокація. Але, як уже підкреслювалось, ця модель є цінною тому, що дозволила експериментально дослідити флуктуаційні процеси в широкому діапазоні температур. Задовільне узгодження експериментальних даних з теоретичними висновками переконливо підтверджує не тільки справедливість останніх, але й демонструє універсальність висновків, що витікають з побудованої нами фізико-математичної моделі.

Сильний вплив в'язкості розчину на кінетику процесів активаційного типу, що в ньому протікають, очевидно, має дуже важливе значення з точки зору кріобіології. До сьогодні вважається, що основним чинником, внаслідок якого настає анабіоз біологічних об'єктів, є зниження температури. В світлі отриманих нами результатів і висновків підвищення в'язкості криозахисного розчину може грати не менш важливу роль в оборотній зупинці життєвих процесів, ніж зниження температури.

Досліджене в роботі явище аномального уповільнення швидкості кристалізації розчинів кріопротекторів біляевтектичного складу також має важливе значення з точки зору кріобіології. Одержані результати показують, що в області температур від евтектичної до температури скловання криозахисного розчину клітини неминуче контактують з рідкою фазою біляевтектичного складу. Таким чином, осмотичні ефекти мають місце аж до температури скловання криозахисного середовища.

Як витікає з отриманих результатів, додавання кріопротектору до клітинної суспензії вже при нормальній температурі може загальмувати метаболічні процеси, розбалансувати їх. В цілому можна твердити, що перспективними в області кріобіології є підходи, які беруть до уваги як вирішальний для ус-

пішного консервування чинник не тільки температуру, але й в'язкість криозахисного середовища.

Сформульований нами в главі 4 варіаційний принцип термодинаміки необоротних процесів витриманий строго в дусі класичної теорії поля. Початкове формулювання подане в релятивістській інваріантній формі, що зручно при конструюванні вихідного термодинамічного лагранжіану. Далі рівняння ТНП, що збігаються з відомими, одержані на класичній границі (швидкість світла наближається до нескінченності). З точки зору отриманих результатів можна припустити, що необоротність виникає при переході від точних рівнянь (8) до скорочених (14). Стає зрозумілим, що звичайний термодинамічний опис є усередненим по проміжкам часу, які значно перевищують час релаксації термодинамічної системи до стану локальної рівноваги. Імовірно, що саме тому класично визначені термодинамічні величини, які не мають механічних аналогів, втрачають сенс при переході до дуже малих проміжків часу.

Розроблені в ході виконання роботи методи вимірювання термопластичної деформації і тензодилатометрії, на наш погляд, є цінними самі по собі незалежно від конкретних отриманих з їх допомогою результатів. Вони можуть бути використані як для подальшого, більш поглибленого вивчення задач у наміченому в роботі напрямку досліджень, так і для наукових досліджень у суміжних галузях науки.

ВИСНОВКИ

1. Побудована фізико-математична модель процесу активаційного типу, що завбачає залежність енергії активації від в'язкості розчину, в якому цей процес відбувається.

2. Розроблено спосіб вимірювання низькотемпературної термоактивованої пластичної деформації твердого тіла в режимі релаксації напруги, що до нього прикладена, і створено пристрій для його здійснення (скануючий релаксометр).

3. Розроблено спосіб та створено пристрій для вимірювання термопластичної деформації заморожених розчинів і клітинних суспензій в діапазоні температур від -196°C до $+30^{\circ}\text{C}$ при зовнішніх навантаженнях від 5 г/мм^2 до 10000 г/мм^2 .

4. Розроблено надчутливий спосіб ділатометричних вимірювань в заморожених розчинах та біологічних об'єктах і створені пристрої для його здійснення.

5. Розроблено спосіб компенсації інструментальних похибок при вимірюванні пластичної деформації і об'ємних ефектів в режимі змінних температур і створено пристрій для його реалізації.

6. Використовуючи розроблений спосіб вимірювання і пристрій для його здійснення, експериментально (шляхом вимірювання термоактивованої пластичної деформації монокристалів свинцю та цинку) і шляхом чисельних оцінок для кріохімічних реакцій підтверджені висунуті теоретичні уявлення про залежність енергії активації процесу активаційного типу від в'язкості середовища, в якому він протікає.

7. Експериментально (за допомогою розроблених способів вимірювання) виявлено та теоретично (на підставі побудованої фізико-математичної моделі) пояснено ефект аномального упо-

вільнення швидкості кристалізації водних розчинів кріопротекторів з вихідними концентраціями, близькими до евтектичних.

8. Сформульовано варіаційний принцип термодинаміки необоротних процесів, який відрізняється від загальноприйнятих тим, що часова і просторова координати в ньому фігурують як рівноправні величини, а рівняння балансу маси, енергії та імпульсу не задаються а priori, а витікають із самого принципу.

ОСНОВНІ МАТЕРІАЛИ ДИСЕРТАЦІЇ ОПУБЛІКОВАНІ В РОБОТАХ:

1. Осецкий А.И., Загоруйко Л.Н., Солдатов В.П. Скачкообразная деформация монокристаллов цинка в условиях ползучести//ФММ.-1977.-вып. 5.-С.1079-1087.
2. Осецкий А.И., Загоруйко Л.Н., Солдатов В.П. Ползучесть монокристаллов цинка в области температур динамического возврата//ФММ.-1977.-вып. 1.-С.163-169.
3. Старцев В.И., Солдатов В.П., Осецкий А.И. О механизме ползучести металлов при низких температурах//Физика низких температур.-1978.-вып.10.-С.38-50.
4. Osetskiy A.I. Low temperature fluctuational motion of dislocation in crystals. (I. Quantum and Dissipative effects)//Phys. Stat. Sol. (b).-1983.-v.117.-P.355-365.
5. Osetskiy A.I. Low temperature fluctuational motion of dislocation in crystals. (II. Manifestation of Dissipative and Quantum effect in low temperature plasticity//Phys. Stat. Sol. (b).-1983.-v.117.-P.589-602.
6. Осецкий А.И. Влияние вязкости среды на скорость не диффузионно-контролируемых биохимических реакций//Криобиоло-

гия. -1986. -N2. -С. 14-20.

7. Осецкий А.И. Особенности кинетики ферментативных реакций в среде вязких органических растворителей//Криобиология. - 1986. -N4. -С. 36-42.

8. Пушкарь Н.С., Осецкий А.И., Аненко В.И., Макаренко Б.И. Тензодилатометрия охлаждаемых растворов криопротекторов// Доклады АН УССР. -1990. -сер. Б, N3. -С. 74-78.

9. Осецкий А.И., Гурина Т.М. Исследование фазовых состояний замороженных растворов и биосистем методом термопластической деформации//Проблемы криобиологии. -1982. -N2. -С. 24-29.

10. Осецкий А.И. Особенности замедления криохимических реакций за счет флуктуационно-диссипативных эффектов//Химия низких температур и криохимическая технология, М.: МГУ. - 1987; С. 147-162.

11. Осецкий А.И., Аненко В.И., Ткаченко С.И., Хохлов А.М. Прецизионный стабилизатор температуры биологических объектов//Приборы для исследований в области физико-химической биологии и биотехнологии, Пушино АН СССР. -1989; С.

12. А.с. 712731 СССР, МКИ G01N 3/18. Устройство для исследования механических свойств материалов/А.И.Осецкий, Е.М.Медведев, В.И.Аненко (СССР). -N 2446865/25-28; Заявлено 24.01.77; Оpubл. 30.01.80, Бюл. N4. - с. 144.

13. А.с. 1017958 СССР, МКИ G01N 3/18. Способ измерения деформации материалов/А.И.Осецкий, Ю.И.Шумаков, В.И.Аненко (СССР). -N 3332848/25-28; Заявл. 24.08.82; Оpubл. 15.03.83, Бюл. N 18. -с. 138.

14. А.с. 1188612 СССР, МКИ G01N 25/18. Устройство для теплофизических исследований растворов/А.И.Осецкий, В.И.Аненко (СССР). -N 3445364/18-25; Заявл. 28.05.82; Оpubл. 30.10.85,

Бюл. N40. -с. 168.

15. А. с. 1339436 СССР, МКИ G01N 3/18. Способ испытания на релаксацию эффективных напряжений и устройство его осуществления/А.И.Осецкий, В.И.Аненко (СССР). - N 3640019/25-28; Заявл. 08.09.85; Оpubл. 23.09.87, Бюл. N35. -с. 134.

16. А. с. 1448259 СССР, МКИ G01N 25/16. Объемный дилатометр/А.И.Осецкий, Н.С.Пушкарь, В.К.Дворцовой, В.И.Аненко, В.М.Куракса, Ю.М.Ефанов (СССР). -N 4117596/31-25; Заявл. 16.09.86; Оpubл. 30.12.88, Бюл. N48. -с. 203.

17. Пат. 270845 (ГДР), МКИ G01N 3/18. Verfahren zur Untersuchung der Relaxation von effektiven Spannungen und Vorrichtung fur diese Untersuchungen/А.И.Осетский, В.И.Аненко (СССР). -N 2707758; Заявл. 10.12.84; Оpubл. 16.08.89.

18. А. с. 1608545 (СССР), МКИ G01N 25/16. Устройство для измерения объемных эффектов/А.И.Осецкий, А.С.Снурников, В.К.Канюка, В.И.Аненко (СССР). -N 4439735/25-31; Заявл. 13.06.88; Оpubл. 23.11.90, Бюл. N43. - с. 165.

19. А. с. 1707516 СССР, МКИ G01N 25/16. Способ дилатометрических испытаний растворов и устройство для его осуществления/А.И.Осецкий (СССР). - N 4631500/33; Заявл. 06.01.89; Оpubл. 23.01.92, Бюл. N3. -с. 164.

20. А. с. 1780001 СССР, МКИ G01N 33/483. Способ определения фазового состояния биологических объектов/А.И.Осецкий, В.Ю.Василовский, Т.М.Гурина (СССР). -N 4903585/14; Заявл. 21.01.91; Оpubл. 07.12.92, Бюл. N45. -с. 108.

21. Пат. 2012 (Україна), МКІ G01N 25/16. Спосіб визначення фазового стану біоб'єктів при кріоконсервуванні/О.І.Осецкий, В.Ю.Васіловський, Т.М.Гуріна (Україна). -N 93270550; Заявл. 22.02.93; Оpubл. 30.12.94, Бюл. N4. -с. 3.59.

22. Пат. 1707516 (РФ), МКИ G01N 25/16. Способ дилатометрических испытаний растворов и устройство его осуществления/ А.И. Осецкий (Украина). -N 4631500/33; Заявл. 06.01.89; Опубл. 23.01.92, Бюл. N3. - с.164.
23. Пат. 11107 (Украина), МКИ G01N 3/18. Пристрій для випробування на зрушення зразків матеріалів при низьких температурах/ О.І.Осецький, Т.М.Гуріна (Україна). -N 4900524/28; Заявл. 08.01.91; Опубл. 25.12.96, Бюл. N4. -с.504.
24. Осецкий А.И. Влияние квантовых и диссипативных эффектов на скорость криохимических реакций в твердой фазе//Тез. докл. II Всесоюзного совещания по химии низких температур: Москва, МГУ;1982; С.122.
25. Осецкий А.И. Повреждение охлаждаемых биообъектов в результате дислокационной микропластичности кристаллов льда// Тез. докл. II Всесоюзной конференции по криобиологии и криомедицине: Харьков; 1984; С.65.
26. Осецкий А.И., Аненко В.И. Универсальный калориметр-дилатометр для криобиологических исследований//Тез. докл. II Всесоюзной конференции по криобиологии и криомедицине: Харьков; 1984; С.245.
27. Осецкий А.И. Основные принципы учета вязкости среды при анализе низкотемпературных химических реакций//Тез. докл. III Всесоюзного научного совещания по химии низких температур: Москва, МГУ; 1985; С.63.
28. Пушкарь Н.С., Осецкий А.И., Аненко В.И., Драч С.П. Тензодилатометрия охлаждаемых биологических систем//Тез. докл. IV Всесоюзного совещания по методам и приборам для точных дилатометрических исследований материалов в широком диапазоне температур: Ленинград; 1988; С.41.

29. Осецкий А.И., Аненко В.И., Бидный С.Ю., Гурина Т.М. Тензодилатометрия как новый метод изучения криохимических реакций//Тез. докл. IV-го Всесоюзного научного совещания по химии низких температур: Москва, МГУ; 1988(стендовый доклад).
30. Осецкий А.И., Бидный С.Ю., Гурина Т.М. Применение тензодилатометрии для изучения кинетики расстеклования растворов//Труды Всесоюзного семинара "Современные методы аттестации методик выполнения измерений": Харьков, ХГУ; 1989; С. 92.
31. Осецкий А.И., Бидный С.Ю., Гурина Т.М. Универсальный объемный микротензодилатометр для исследования термодинамических характеристик неводных и смешанных растворителей//Тез. докл. II Всесоюзн. конференции "Химия и применение неводных растворов: Харьков, ХГУ; 1989; С. 121.
32. Osetskiy A. I., Pushkar N.S., Anenko V. I. Microvolumetric tensodilatometry as a new metod in experimental biothermodynamics//Abstract of Cryo'90; New York (USA); 1990; P. 213.
33. Osetskiy A. I., Ignashova L. P., Gurina T. M. New metod of determination of the phase state of biological system being frozen//Abstract of XVIII-th Congress of Refrigeration: Montreal (Canada); 1991; P. 161.
34. Осецкий А.И. Явление низкотемпературной ассоциации молекул криопротекторов и связанные с ним механизмы повреждения охлаждаемых систем//Тез. докл. Междунар. конференция "Успехи современной криобиологии": Харьков; 1992; С. 147.
35. Osetskiy A. I. On the theory of plotting phase diagrams of the eutectic type for superviscous system//Abstract of XII-th IUPAC Conference on chemical Thermodynamic: Snowbird, (USA); 1992; P. 102.
36. Osetskiy A. I. On the new principles of designing micro-

volumetric scanning dilatometeres//Abstract of XIII-th IUPAC Conference on chemical Thermodynamic: Clermont (France);1994; P.89.

37. Осецкий А. И. Эффекты замедления низкотемпературных фазовых переходов в переохлажденных сверхвязких растворах//Тез. докл. Междунар. конференции по химии низких температур: Москва, МГУ;1994; С. 56.

Осецький О.І. Особливості уповільнення процесів активаційного типу в охолоджених конденсованих середовищах.

Дисертація на здобуття вченого ступеня доктора фізико-математичних наук за спеціальністю 03.00.02 - біофізика, Харківський державний університет Міністерства освіти України, Харків, 1997.

В дисертації досліджено вплив на енергію активації процесу активаційного типу в'язкості розчину, в якому він відбувається. Знайдено та досліджено явище аномального уповільнення швидкості кристалізації розчинів кріопротекторів навколовтектичної концентрації. Сформульовано варіаційний принцип термодинаміки необоротних процесів у термінах класичної теорії поля.

Ключові слова: енергія активації, в'язкість, флуктуація, низька температура, конфігурація макромолекули, дислокація, кристалізація.

Осецкий А.И. Особенности замедления процессов активационного типа в охлажденных конденсированных средах.

Диссертация на соискание ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 03.00.02 - биофизика, Харьковский государственный университет Министерства просвещения Украины, Харьков, 1997.

В диссертации исследовано влияние на энергию активации процесса активационного типа вязкости раствора, в котором он происходит. Обнаружено и исследовано явление аномального замедления скорости кристаллизации растворов кріопротекторов околэвтектической концентрации. Сформулирован вариационный принцип термодинаміки необратимых процессов в терминах клас-

сической теории поля.

Ключевые слова: энергия активации, вязкость, флуктуация, низкая температура, конфигурация макромолекулы, дислокация, кристаллизация.

Osetskii A. I. The special feature of slowed-up activation type processes in the cooled condensed media.

Thesis for a Doctor's degree of Physical and Mathematical Sciences on speciality 03.00.02 - biophysics, Kharkov State University of enlightenment of Ukrain, Kharkov, 1997.

Thesis contains the results of investigations in which the influence of the solution viscosity, where the activation type process occurred, on its activation energy has been established. The phenomenon of anomalous crystallization rate moderation of cryoprotectant solutions near the eutectic concentration has been founded. The variational principle of irreversible processes thermodynamics has been formulated in terms of field classic theory.

Key words: activation energy, viscosity, fluctuation, low temperature, macromolecule configuration, dislocation, cristallization.

Підписано до друку 1808 97 Р. Формат 60x84 1/16
Об'єм 2,25 друк. арк. Тир. 120 прим. Зам. р-356.

Надруковано в ЗАО "Харківська друкарня № 16"
Харків-3 вул. Університетська-16.

AB 39.077

AB 39.077