

Самосборка в полимерных щетках, состоящих из амфифильных гребнеобразных сополимеров: диаграмма состояний

Е.М. Зарькова,^{1,2,*} Д.Е. Ларин^{2,†}

¹Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, физический факультет
кафедра квантовой статистики и теории поля
Россия, 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 2

²Институт элементарных соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук
Россия, 119334, Москва, ул. Вавилова, д. 28, стр. 1

(Поступила в редакцию 08.05.2026; после доработки 21.05.2026; подписана в печать 25.05.2026)

Полимерные щетки являются классом модификаторов, позволяющих контролировать свойства поверхностей в зависимости от химического состава привитых макромолекул и внешних условий. В настоящей работе рассматриваются плоские полимерные щетки из амфифильных гребнеобразных сополимеров, включающих в себя гидрофобную основную цепь, к каждому мономерному звену которой прикреплены гидрофобные группы, и регулярно распределенные боковые гидрофильные (полярные) группы, в случае их очень плотной пришивки к непроницаемой инертной поверхности. В рамках теории среднего поля была разработана теоретическая модель самосборки в амфифильной полимерной щетке. Были построены диаграммы состояний при изменении молекулярных параметров сополимера и плотности пришивки. Диаграммы содержат области существования цилиндрических агрегатов, ламелей, пористого слоя, а также однородной щетки. Найдено, что в области высокой растворимости полярных групп возникает возвратный переход «однородная щетка → цилиндрические агрегаты → однородная щетка» при увеличении плотности пришивки. Полученные результаты сравниваются с данными из литературы.

PACS: 05.70.Nr, 61.25.Nq, 82.35.Jk, 68.35.Md УДК: 539.2

Ключевые слова: самосборка, полимерные щетки, амфифильные гребнеобразные сополимеры, диаграмма состояний.

DOI: [10.55959/MSU0579-9392.81.2640102](https://doi.org/10.55959/MSU0579-9392.81.2640102)

ВВЕДЕНИЕ

Полимерные щетки, еще называемые плотно привитыми слоями, — это поверхностно-модифицирующие материалы, формируемые путем пришивки концов макромолекул к подложке с такой высокой плотностью, что возникающее межмолекулярное отталкивание заставляет макромолекулы вытягиваться в направлении нормали к подложке. Полимерные щетки по своей природе являются межфазными структурами, что позволяет регулировать с их помощью поверхностные свойства. Главное преимущество полимерных щеток заключается в возможности тонкой настройки физико-химических характеристик поверхности, включая смачиваемость, люминесценцию, адгезию и биосовместимость. Благодаря этому полимерные щетки находят широкое применение в качестве функциональных покрытий с программируемыми свойствами в самых разных областях: медицине, микроэлектронике, нефтедобыче и т.д. [1–10]. Основой такой многофункциональности является способность полимерных щеток обратимо изменять

конформацию привитых полимерных цепей в ответ на вариации внешних стимулов таких, как качество растворителя, температура, pH среды или ионная сила раствора.

Последние достижения в методах синтеза существенно расширили возможности получения полимерных щеток. Наряду с классическими подходами «grafting to» и «grafting from», активно развиваются методы фотоиндуцированной полимеризации, позволяющие создавать механически прочные полимерные щетки с большой толщиной и высоким пространственным контролем получаемой при синтезе структуры [11, 12].

Наиболее перспективны для адаптивных поверхностей амфифильные гребнеобразные сополимеры. Гребнеобразные макромолекулы состоят из длинной основной цепи (остова) и множества привитых к ней боковых цепей (групп) с различным родством к растворителю [13]. Амфифильные гребнеобразные сополимеры способны к спонтанной самосборке с образованием различных морфологических структур. В растворах такие сополимеры образуют сферические мицеллы, цилиндрические агрегаты, ламеллярные структуры и везикулы, в то время как в расплавах и плотно привитых слоях возможно формирование цилиндрических, ламеллярных, гироидных и пористых структур [14, 15]. Пришивка амфифильных макромолекул ука-

* E-mail: zarkova.em16@physics.msu.ru

† E-mail: larin@polly.phys.msu.ru

занного типа к плоской поверхности и к сферическим наночастицам обогащает спектр возможных морфологий. В рамках компьютерного моделирования [16–18], помимо цилиндрических пор и ламелей, были обнаружены гаражеподобные структуры, являющиеся переходными между ламелями с большим и малым периодом, а также агрегаты, близкие по своей геометрической форме к полным вложенным минимальным поверхностям. С помощью методов аналитической теории и компьютерного моделирования было предсказано формирование петлеобразных структур, образующихся при соединении концов цилиндрических агрегатов, бислойных структур с переменной кривизной их поверхностей [1, 16, 17].

Изменяя морфологию поверхности, химический состав макромолекул или внешние условия, можно создавать покрытия, которые в одном состоянии адсорбируют необходимые белки, а в другом — полностью их отталкивают, регулируя тем самым количество и тип связанных биомолекул. Это расширяет возможности в области адресной доставки лекарств, создания ранозаживляющих матриц и биоаналитических устройств [19]. Способность щеток претерпевать конформационные переходы используется для создания покрытий медицинских имплантатов и устройств, проявляющих резистентность к образованию биопленок, а также для получения антибактериальных покрытий для медицинских инструментов. Кроме того, данная способность применяется для предотвращения биообрастания корпусов судов [20].

Возможность динамически регулировать коэффициент трения между двумя поверхностями, покрытыми щетками, в зависимости от текущих условий эксплуатации способствует созданию «адаптивной смазки» в микроэлектромеханических системах и деталях точной механики [21]. Кроме того, понимание механики переключения позволяет разрабатывать покрытия, имитирующие биологические системы (например, суставной хрящ), которые обеспечивают исключительно низкое трение и одновременно обладают биосовместимостью. Таким образом, развитие научной мысли в данном направлении позволит создать новые типы искусственных суставов и других биомедицинских имплантатов [21, 22].

Используя стимул-индуцированный отклик полимерной щетки, можно создать высокочувствительные сенсоры. Переход из одного состояния в другое часто происходит при критическом значении внешнего параметра (температуры, состава растворителя, концентрации индуцирующего переход вещества), что позволяет создавать пороговые сенсоры. В настоящий момент разработана концепция сенсоров, основанная на конформационном переходе небольшого количества «активных» полимерных цепей внутри основной «пассивной» щетки [23]. А использование амфифильных diblock-сополимеров вместо неамфифильных гомополимеров для создания таких сенсоров дает более гибкий

контроль над ключевыми характеристиками перехода, таким образом позволяя спроектировать сенсор с заданной «чувствительностью» и «скоростью отклика» [24].

Самоорганизация и микрофазное разделение в щетках для создания сложных наноструктур может быть альтернативой трудоемкой литографии. Образованные наноразмерные паттерны на основе цилиндрических агрегатов и ламелей могут служить шаблонами, например, для упорядочивания наночастиц в нанопровода или нанодоты, позволяя управлять характерным масштабом этих структур [25, 26].

В настоящей работе была построена оригинальная теоретическая модель, описывающая морфологические переходы в плоском плотно привитом слое амфифильных гребнеобразных сополимеров с гидрофобной основной цепью, гидрофобными и гидрофильными боковыми группами. Построены диаграммы состояния полимерной щетки в зависимости от второго вириального коэффициента взаимодействия гидрофильных групп, поверхностной плотности пришивки макромолекул и фиксируемых при синтезе молекулярных параметров.

1. МОДЕЛЬ

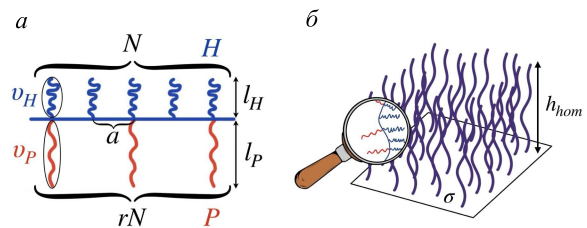


Рис. 1. *a* — Модель амфифильного гребнеобразного сополимера; *б* — привитой слой амфифильных гребнеобразных сополимеров. Указанные на рисунках параметры определены в тексте

Рассмотрим привитой слой $m \gg 1$ амфифильных гребнеобразных сополимеров, прикреплённых одним концом к непроницаемой инертной поверхности (рис. 1). Каждая макромолекула включает в себя гидрофобную цепь из $N \gg 1$ мономерных звеньев, имеющих размер a вдоль цепи (рис. 1, *a*). Плотность пришивки макромолекул — обратное значение площади поверхности, приходящейся на одну макромолекулу, — обозначается как σ . Рассматриваются большие значения поверхностной плотности пришивки ($1/\sigma \ll Na^2$), когда макромолекулы вытягиваются перпендикулярно поверхности, образуя полимерную щетку. К каждому мономерному звену прикреплена боковая гидрофобная Н-группа с характерным размером l_H (рис. 1, *б*). Объем мономерного звена и Н-группы обозначается как $v_H = a^3$. Доля $r \leq 1$ мономерных звеньев имеет боковые гидрофильные (поляр-

ные) Р-группы, которые распределены равномерно по цепи. Размер Р-группы равен l_P , а ее исключенный объем определяется вторым вириальным коэффициентом B_P . Будем также предполагать, что $Na \gg l_H + l_P$.

В настоящей работе рассматривается возможность спонтанного (без внешнего влияния) формирования однородной щетки ($i = hom$), цилиндрических агрегатов ($i = cyl$), ламелей ($i = lam$) и пористого слоя, состоящего из цилиндрических пор ($i = por$). В силу наличия в системе выделенного направления, ориентированного перпендикулярно поверхности пришивки макромолекул, предполагается, что цилиндрические агрегаты, ламели и цилиндрические поры расположены перпендикулярно этой поверхности.

Теоретическая модель построена в режиме сильной сегрегации. Это значит, что в результате самосборки в полимерной щетке образуются структуры, включающие два типа областей: гидрофобные (нерастворимые), состоящие исключительно из Н-групп, и гидрофильные (растворимые), содержащие только Р-группы и растворитель.

Предполагается, что из-за большой плотности пришивки для образующихся в полимерной щетке структур реализуется оптимальная геометрическая упаковка. Данное предположение подтверждается результатами компьютерного моделирования плотно привитых слоев амфифильных гомополимеров [16, 17, 27]. Например, в работах [16] и [27] наблюдались соответственно цилиндрические агрегаты и цилиндрические поры с гексагональным расположением в плоскости сечения, параллельной поверхности пришивки, а в статье [17] образующиеся ламели, также перпендикулярные плоскости пришивки, имели фиксированный период.

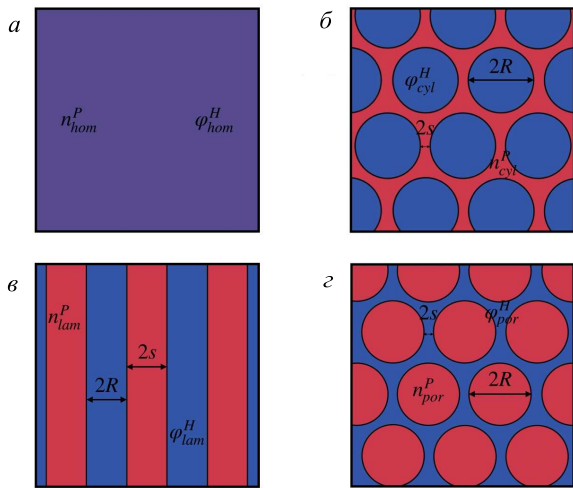


Рис. 2. Типы возможных морфологий полимерной щетки: а — однородная щетка, б — цилиндрические агрегаты, в — ламели, г — пористый слой. Показаны плоскости сечения структур, параллельных поверхности пришивки. Описание указанных на рисунке параметров структур дано в тексте

На рис. 2 представлены плоскости сечения рассматриваемых морфологий, параллельные поверхности пришивки, и соответствующие геометрические параметры. Однородная щетка, как говорит само ее название, представляет собой равномерно распределенные в ее объеме растворитель, гидрофобные и гидрофильные группы (рис. 2, а). Радиус гидрофобной области в цилиндрическом агрегате равен R , а кратчайшее расстояние между соседними нерастворимыми областями обозначается как s (рис. 2, б). Ламели представляют собой чередующиеся плоские гидрофобные слои толщиной $2R$ и гидрофильные слои толщиной $2s$ (рис. 2, в). Пористый слой является инверсной морфологией по отношению к цилиндрическим агрегатам: радиус цилиндрических пор равен R , а расстояние между ними составляет s (рис. 2, г).

Геометрические условия упаковки для цилиндрических агрегатов, пористого слоя и ламелей записываются следующим образом [27–29]:

$$2\sqrt{3}(R_i + s_i)^2 = \frac{m_i}{\sigma}, \quad i = cyl, por \quad (1)$$

и

$$2(R_i + s_i)L = \frac{m_i}{\sigma}, \quad i = lam.. \quad (2)$$

Здесь m_{cyl} , m_{lam} и m_{por} — число макромолекул, приходящихся на цилиндрический агрегат, ламель и цилиндрическую пору; L — длина ламели вдоль плоскости.

Перейдем к записи свободной энергии F_{hom} однородной щетки (рис. 1, б и рис. 2, а). Следуя классическому подходу [30, 31], будем считать, что свободные концы макромолекул находятся на одинаковом расстоянии h_{hom} от поверхности пришивки. Свободная энергия однородной щетки состоит из упругой свободной энергии $F_{el}(h_{hom})$ и объемной свободной энергии F_{hom}^{vol} :

$$F_{hom} = F_{el}(h_{hom}) + F_{hom}^{vol}. \quad (3)$$

Первое слагаемое $F_{el}(h_{hom})$ учитывает конформационные потери, имеющие энтропийную природу, при растяжении макромолекул и равно $F_{el}(h_{hom}) = mNf_{el}(\tilde{h}_{hom})$, где $\tilde{h}_{hom} = h_{hom}/(Na)$ — нормированная высота щетки ($\tilde{h}_{hom} < 1$), а упругая свободная энергия $f_{el}(\tilde{h}_{hom})$ в расчете на мономерное звено определяется как [27, 29]

$$\frac{f_{el}(\tilde{h}_{hom})}{k_B T} = \tilde{h} L^{-1}(\tilde{h}_{hom}) + \ln \left(\frac{L^{-1}(\tilde{h}_{hom})}{\text{sh}(L^{-1}(\tilde{h}_{hom}))} \right), \quad (4)$$

где k_B — постоянная Больцмана, T — термодинамическая температура, $L^{-1}(\tilde{h}_{hom})$ — обратная функция к функции Ланжевена, которая задается как

$$L(\tilde{h}_{hom}) = \text{cth}(\tilde{h}_{hom}) - \frac{1}{\tilde{h}_{hom}}. \quad (5)$$

Следует отметить, что уравнение (4) применимо при условии $\tilde{h}_{hom}\sqrt{N} > 1$ и описывает как небольшую (гауссово приближение), так и сильную (когда $\tilde{h}_{hom}$ близко к 1) вытяжку макромолекул. В настоящей работе будем считать, что неравенство $\tilde{h}_{hom}\sqrt{N} > 1$ всегда выполняется.

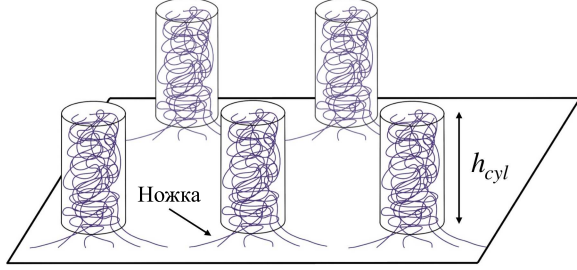


Рис. 3. Схематический рисунок структурированной полимерной щетки в виде цилиндрических агрегатов

Второе слагаемое F_{hom}^{vol} в уравнении (3) описывает короткодействующие взаимодействия между группами полимерных цепей и молекулами растворителя в объеме полимерной щетки. Данное слагаемое равно $F_{hom}^{vol} = V f_{hom}^{vol}(\varphi_{hom}^H, n_{hom}^P)$, где $V = m h_{hom}/\sigma$ — объем полимерной щетки, $f_{hom}^{vol}(\varphi_{hom}^H, n_{hom}^P)$ — плотность объемной свободной энергии, которое записывается в рамках решеточной модели Флори–Хаггинса в следующем виде [32–34]:

$$\begin{aligned} \frac{f_{hom}^{vol}(\varphi_{hom}^H, n_{hom}^P)}{k_B T} = & \frac{\varphi_{hom}^H}{v_H} \chi_{HS} (1 - \varphi_{hom}^H) + \\ & + B_P (n_{hom}^P)^2 + \frac{\varphi_{hom}^H}{v_H} B_{HP} n_{hom}^P + \\ & + \frac{1 - \varphi_{hom}^H}{v_S} \ln(1 - \varphi_{hom}^H). \end{aligned} \quad (6)$$

Здесь χ_{HS} — параметр Флори–Хаггинса, характеризующий взаимодействия между Н-группами и молекулами растворителя; B_{HP} — второй вириальный коэффициент, описывающий степень несовместимости между Р- и Н-группами. Не теряя общности, будем считать, что объем v_S молекулы растворителя равен объему гидрофобной группы: $v_H = v_S$. Объемная доля φ_{hom}^H гидрофобных групп и концентрация n_{hom}^P полярных групп в объеме щетки определяются следующим образом:

$$\varphi_{hom}^H = \frac{m N v_H}{V}, \quad (7)$$

$$n_{hom}^P = \frac{r m N}{V}. \quad (8)$$

Теперь перейдем к определению свободных энергий F_i структурированной щетки (рис. 2, б–г и рис. 3). Объемную долю Н-групп и концентрацию

Р-групп в гидрофильной и гидрофобной областях будем обозначать как φ_i^H и n_i^P . Как и в случае однородной щетки, будем считать, что свободные концы макромолекул находятся на одном расстоянии h_i от плоскости пришивки.

Как было показано ранее в работах по изучению самосборки в амфифильных системах [27–29, 35], характерный размер гидрофильных и гидрофобных областей сопоставим с размером Р- и Н-групп: $R_i = l_H$ и $s_i = l_P$. Для простоты в данной модели будем считать, что размеры Р- и Н-групп примерно равны друг другу: $l_H \approx l_P = l$. Используя условия геометрической упаковки (1) и (2), приближение сильной сегрегации, соответствующее приближенному равенству $\varphi_i^H \approx 1$, запишем нормированную высоту структурированной щетки $\tilde{h}_i = h_i/(N a)$ и концентрацию Р-групп:

$$\tilde{h}_i = \begin{cases} \frac{\tilde{\sigma}}{2\tilde{\sigma}_0}, & i = cyl, \\ \frac{\tilde{\sigma}}{1-\tilde{\sigma}_0}, & i = lam, \\ \frac{\tilde{\sigma}}{1-\tilde{\sigma}_0}, & i = por; \end{cases} \quad (9)$$

$$n_i^P = \frac{r}{v_H} \begin{cases} \frac{1}{3}, & i = cyl, \\ 1, & i = lam, \\ \frac{1-\tilde{\sigma}_0}{\tilde{\sigma}_0}, & i = por, \end{cases} \quad (10)$$

где $\tilde{\sigma} = \sigma v_H/a$ — безразмерная плотность пришивки, $\tilde{\sigma}_0 = \pi/(8\sqrt{3})$.

Полная свободная энергия системы состоит из свободной энергии конформационных потерь $F_{el}(h_i)$, объемной свободной энергии гидрофильных областей $F_P(\varphi_i^P)$, поверхностной свободной энергии F_{surf}^i , объемной свободной энергии гидрофобных областей F_H и свободной энергии «ножек» F_{leg} (рис. 3):

$$F_i = F_{el}(h_i) + F_P(n_i^P) + F_{surf}^i + F_H + F_{leg}. \quad (11)$$

Формула для $F_{el}(h_i)$ была дана выше. Второе слагаемое в уравнении (11) описывает отталкивательное взаимодействие полярных групп. Оно рассчитывается как предел, соответствующий режиму сильной сегрегации, а именно

$$F_P(n_i^P) = V_i^P \lim_{\varphi_i^H \rightarrow 0} f_{hom}^{vol}(\varphi_i^H, n_i^P) = k_B T m N r B_P n_i^P, \quad (12)$$

где $V_i^P = r m N / n_i^P$ — объем гидрофильных областей в структурированной полимерной щетке.

Слагаемое F_{surf}^i описывает поверхностную энергию на границе гидрофобной и гидрофильных областей в объеме полимерной щетки и определяется как

$$F_{surf}^i = \gamma S_i. \quad (13)$$

Здесь γ — коэффициент поверхностного натяжения, S_i — площадь границы. Значение γ связано с параметром Флори–Хаггинса посредством соотношения $\gamma = k_B T (a/v_H) z \chi_{HS}$ [33], параметр z отражает долю контактов с полярным окружением у

Н-группы, расположенной на границе гидрофобной области. Типичное значение z лежит в интервале $1/12 \leq z \leq 1/2$. В расчетах $z = 1/5$. С помощью условия $\varphi_i^H \approx 1$ и уравнения (9) можно рассчитать поверхностную свободную энергию в расчете на мономерное звено:

$$\frac{F_{surf}^i}{mNk_B T} = \tilde{\gamma} \tilde{S}_i, \quad \tilde{S}_i = \begin{cases} \frac{2}{\tilde{l}}, & i = cyl, \\ \frac{1}{\tilde{l}}, & i = lam, \\ \frac{2\tilde{\sigma}_0}{1 - \tilde{\sigma}_0} \frac{1}{\tilde{l}}, & i = por. \end{cases} \quad (14)$$

Здесь $\tilde{\gamma} = \gamma v_H / (k_B T a)$ — безразмерное поверхностное натяжение, $\tilde{S}_i = S_i a / (N m v_H)$ — безразмерная площадь границы в расчете на одно мономерное звено, $\tilde{l} = l/a = 1$ в расчетах.

Слагаемое F_H описывает энергию взаимодействия Н-групп в гидрофобной области. Соответствующая плотность f_H свободной энергии рассчитывается как предел выражения $f_H = f_{hom}^{vol}(\varphi_i^H, n_i^P)$ при $\varphi_i^H \rightarrow 1$, $n_i^P \rightarrow 0$, который равен нулю ($f_H = 0$). Поскольку значение объемной доли φ_i^H , близкое к единице, соответствует довольно большому значению χ_{HS} , оценим последнее. Запишем F_H свободную энергию в приближении Флори–Хаггинса с учетом наличия молекул растворителя в нерастворимой области:

$$\frac{F_H}{mNk_B T} = \chi_{HS} (1 - \varphi_i^H) + \frac{1 - \varphi_i^H}{\varphi_i^H} \ln (1 - \varphi_i^H). \quad (15)$$

Минимизируя выражение (15) по φ_i^H , получаем зависимость χ_{HS} как функцию φ_i^H :

$$\chi_{HS} = - \frac{\ln (1 - \varphi_i^H) + \varphi_i^H}{(\varphi_i^H)^2}. \quad (16)$$

Для $\varphi_i^H = 0.99$ параметр Флори–Хаггинса $\chi_{HS} \approx 3.68$. Таким образом, при $\chi_{HS} > 3.68$ молекулы растворителя практически полностью отсутствуют в гидрофобном домене.

Последнее слагаемое F_{leg} описывает энергетические потери не встроенных в структуру частей макромолекул (ножек) [36, 37]. Количество мономерных звеньев в одной ножке N_{leg} можно оценить как $N_{leg} \approx l/a$. Так как $N_{leg} \ll N$, а слагаемые $F_{el}(h_i)$, $F_P(n_i^P)$, F_{surf}^i пропорциональны $N - N_{leg} \approx N$, то $F_{leg} \sim N_{leg}$ можно пренебречь.

2. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В начале рассмотрим типичный график зависимости свободной энергии в расчете на одно звено, $F_i / (mNk_B T)$, от второго вириального коэффициента B_P , описывающего отталкивательные взаимодействия гидрофильных Р-групп (рис. 4) для указанных типов структур полимерной щетки (рис. 2).

Равновесное значение свободной энергии однородной щетки находится численно при минимизации F_{hom} по φ_{hom}^H в интервале $0 < \varphi_{hom}^H < 1$ с помощью библиотеки SciPy на языке программирования Python. Значения свободных энергий структурированной щетки задаются уравнением (11).

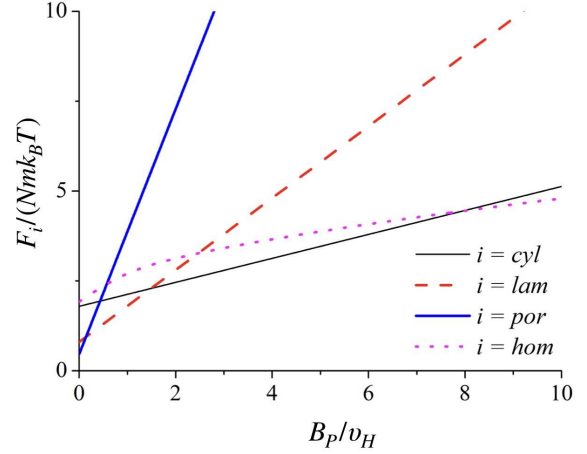


Рис. 4. Зависимость свободной энергии полимерной щетки в расчете на мономерное звено $F_H / (mNk_B T)$ от второго вириального коэффициента B_P , характеризующего взаимодействия Р-групп друг с другом. Другие параметры: $\chi_{HS} = 3.7$, $r = 1$, $B_{HP} = 1.99$, $\tilde{\sigma} = 0.1$

При очень малых значениях B_P наименьшее значение имеет свободная энергия пористого слоя F_{por} . При увеличении силы отталкивания между Р-группами (росте B_P) минимальное значение свободной энергии соответствует ламелям. Дальнейшее увеличение силы отталкивания между Р-группами приводит к тому, что термодинамически выгодным становится образование цилиндрических агрегатов. При очень больших значениях B_P минимально возможное значение энергии среди рассматриваемых структур достигается в случае формирования однородной щетки.

Теперь перейдем к обсуждению диаграмм состояния полимерной щетки. Области существования рассматриваемых морфологий устанавливались следующим образом. Парно сравнивались значения свободной энергии однородной щетки, цилиндрических агрегатов, ламелей и пористого слоя. Из указанных равенств находились параметры системы, определяющие линии переходов между упомянутыми типами морфологий. Процедура расчета линий переходов, а также особых точек на диаграммах производилась с помощью оригинального кода на языке Python.

На рис. 5 представлена диаграмма состояний в координатах « $B_P / v_H - \chi_{HS}$ » при $\tilde{\sigma} = 0.01$, $\tilde{\sigma} = 0.1$ и доле гидрофильных групп $r = 1.0$. Область стабильности пор соответствует малым значениям второго вириального коэффициента B_P и имеет тенденцию к расширению при росте степени несовместимости Н-групп и молекул раствори-

теля (т.е. увеличении параметра Флори–Хаггинса χ_{HS}). С увеличением растворимости Р-групп (ростом значения B_P) термодинамически выгодным становится формирование ламелей в полимерной щетке. Площадь области ламелей увеличивается с ростом χ_{HS} (визуальное несоответствие связано с изменением масштаба по оси ординат). Дальнейшее увеличение B_P приводит к образованию термодинамически стабильных цилиндрических агрегатов, область которых увеличивается с ростом степени несовместимости Н-групп и растворителя. При очень большой растворимости гидрофильных групп выгодно формирование однородной полимерной щетки, область которой уменьшается с ростом параметра χ_{HS} .

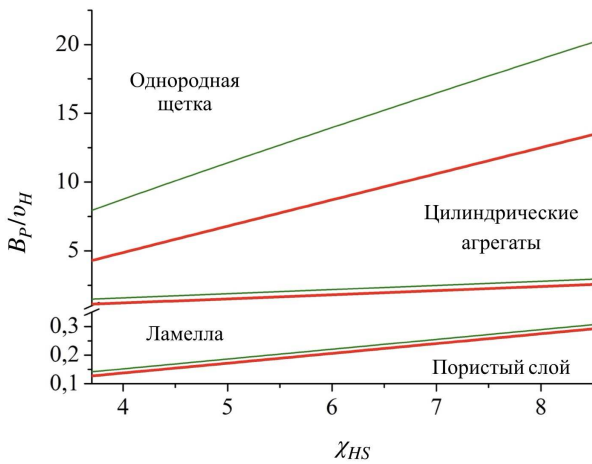


Рис. 5. Диаграмма состояний полимерной щетки, состоящей из амфифильных гребнеобразных сополимеров, в координатах «нормированный второй вириальный коэффициент B_P/v_H , характеризующий растворимость Р-групп, — параметр Флори–Хаггинса χ_{HS} , описывающий степень несовместимости Н-групп и растворителя» при плотностях пришивки $\tilde{\sigma} = 0.01$ (жирные линии) и $\tilde{\sigma} = 0.1$ (тонкие линии). Другие параметры: $r = 1.0$, $B_{HP} = 1.99$

Уменьшение плотности пришивки $\tilde{\sigma}$ амфифильных гребнеобразных сополимеров приводит к смещению линий всех переходов в направлении меньших значений B_P (ср. жирные и тонкие линии на рис. 5). При этом область стабильности однородной щетки существенно увеличивается за счет уменьшения области, соответствующей цилиндрическим агрегатам; площадь области существования ламелей практически не изменяется и компенсируется уменьшением области стабильности пор. Стоит отметить, что изменение положения линии перехода «цилиндрические агрегаты — однородная щетка» более значительно в сравнении с переходами «цилиндрические агрегаты — ламели» и «ламели — пористый слой».

Теперь перейдем к анализу диаграммы состояний в координатах « $B_P/v_H - \tilde{\sigma}$ » при $r = 0.7$, $r = 1$ и параметре Флори–Хаггинса $\chi_{HS} = 3.7$ (рис. 6). Для определенности сначала обратимся к случаю $r = 0.7$. Рассмотрим область малых значений плот-

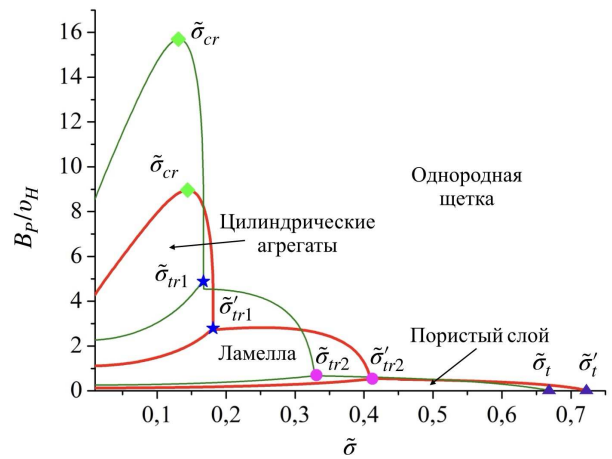


Рис. 6. Диаграмма состояния в координатах «нормированный второй вириальный коэффициент B_P/v_H , характеризующий растворимость Р-групп — безразмерная плотность пришивки $\tilde{\sigma}$ амфифильных гребнеобразных сополимеров» при долях гидрофильных групп $r = 1.0$ (жирные линии) и $r = 0.7$ (тонкие линии). Другие параметры: $\chi_{HS} = 3.7$, $B_{HP} = 1.99$

ности пришивки $\tilde{\sigma} < \tilde{\sigma}_{tr1}$. Точка, соответствующая $\tilde{\sigma}_{tr1}$, отмечена звездочкой и является тройной точкой для цилиндрических агрегатов, ламелей и однородной щетки (см. рис. 6). Увеличение второго вириального коэффициента B_P при фиксированных остальных параметрах приводит к серии переходов, аналогичной диаграмме на рис. 5: пористый слой → ламели → цилиндрические агрегаты → однородная щетка. Область существования цилиндрических агрегатов имеет колоколообразную форму с максимумом $(B_P)_{cr}$, который соответствует критической точке $\tilde{\sigma}_{cr}$ (отмечено символом «ромб»). При значении $B_P > (B_P)_{cr}$ формирование цилиндрических агрегатов в полимерной щетке термодинамически невыгодно при любых значениях плотности пришивки $\tilde{\sigma} < \tilde{\sigma}_{tr1}$.

Далее обратимся к интервалу $\tilde{\sigma}_{tr1} < \tilde{\sigma} < \tilde{\sigma}_{tr2}$. Точка с координатой $\tilde{\sigma}_{tr2}$ на горизонтальной оси отмечена кружком и является тройной точкой для ламелей, пор и однородной щетки. С ростом степени растворимости Р-групп наблюдаются следующие трансформации структуры щетки: пористый слой → ламели → однородная щетка. Для цилиндрических агрегатов значение $\tilde{\sigma}_{tr1}$ является пороговым: при $\tilde{\sigma} > \tilde{\sigma}_{tr1}$ образование цилиндрических агрегатов невозможно, независимо от второго вириального коэффициента B_P .

Точка с координатой $\tilde{\sigma}_t$, обозначенная треугольным символом на рис. 6, соответствует пересечению линии перехода «пористый слой — однородная щетка» с осью $\tilde{\sigma}$. В интервале значений плотности пришивки $\tilde{\sigma}_{tr2} < \tilde{\sigma} < \tilde{\sigma}_t$ возможен только указанный переход. При значениях $\tilde{\sigma} > \tilde{\sigma}_t$ только однородная щетка будет термодинамически стабильна.

С увеличением доли r гидрофильных групп (до $r = 1$; значения плотности пришивки в особых точ-

ках диаграммы указаны со штрихом на рис. 6) область существования пористого слоя, практически не меняя своей площади, смещается в сторону больших $\tilde{\sigma}$. Пороговое значение для появления пористой структуры увеличивается: $\tilde{\sigma}_t < \tilde{\sigma}'_t$. Область стабильности ламелей вытягивается вдоль оси $\tilde{\sigma}$, увеличивая значение плотности пришивки в тройной точке ($\tilde{\sigma}_{tr2} < \tilde{\sigma}'_{tr2}$) и сужается вдоль оси B_P . Площадь области существования цилиндрических агрегатов уменьшается в основном за счет сжатия вдоль оси B_P , что приводит к росту значений $\tilde{\sigma}_{tr1}$, $\tilde{\sigma}_{cr}$ и обеспечивает увеличение области стабильности однородной щетки.

Перейдем к объяснению морфологического поведения полимерной щетки, которое отражено на диаграммах состояний. Для этого получим функциональные зависимости для линий переходов «пористый слой – ламели», «ламели – цилиндрические агрегаты». Запишем свободные энергии для указанных структур с помощью приближенного выражения для оценки конформационных потерь при растяжении макромолекул [38]:

$$\frac{f_{el}(\tilde{h}_i)}{k_B T} \approx \frac{\tilde{h}_i^2}{2} - \ln(1 - \tilde{h}_i^2). \quad (17)$$

Высота структурированной щетки выражается как $\tilde{h}_i = \kappa_i \tilde{\sigma}$, где $\kappa_{cyl} = 1/\tilde{\sigma}_0^2$, $\kappa_{lam} = 4$, $\kappa_{por} = 1/(1 - \tilde{\sigma}_0)^2$. Так как $\kappa_{por} < \kappa_{lam} < \kappa_{cyl}$, то макромолекулы сильнее всего растянуты в цилиндрический агрегатах, а меньше всего – в пористом слое.

Используя выражения (10)–(12), (14), (17) свободные энергии для цилиндрических агрегатов, ламелей и пористого слоя приближенно задаются следующим образом:

$$\frac{F_{cyl}}{mNk_B T} \approx \frac{1}{2}\kappa_{cyl}\tilde{\sigma}^2 - \ln(1 - \kappa_{cyl}\tilde{\sigma}^2) + \frac{r^2 B_P}{3v_H} + \frac{2z\chi_{HS}}{\tilde{l}}. \quad (18)$$

$$\frac{F_{lam}}{mNk_B T} \approx \frac{1}{2}\kappa_{lam}\tilde{\sigma}^2 - \ln(1 - \kappa_{lam}\tilde{\sigma}^2) + \frac{r^2 B_P}{v_H} + \frac{z\chi_{HS}}{\tilde{l}}. \quad (19)$$

$$\begin{aligned} \frac{F_{por}}{mNk_B T} \approx & \frac{1}{2}\kappa_{por}\tilde{\sigma}^2 - \ln(1 - \kappa_{por}\tilde{\sigma}^2) + \\ & + \frac{r^2 B_P}{v_H} \frac{1 - \tilde{\sigma}_0}{\tilde{\sigma}_0} + \frac{2z\chi_{HS}}{\tilde{l}} \frac{\tilde{\sigma}_0}{1 - \tilde{\sigma}_0}. \end{aligned} \quad (20)$$

Приравнявая $F_{cyl} = F_{lam}$ и $F_{lam} = F_{por}$, получаем следующие зависимости:

$$\begin{aligned} \frac{B_P}{v_H} \approx & \frac{(\kappa_{lam} - \kappa_{por})\tilde{\sigma}_0}{2(1 - 2\tilde{\sigma}_0)r^2}\tilde{\sigma}^2 + \frac{\tilde{\sigma}_0}{(1 - 2\tilde{\sigma}_0)r^2} \times \\ & \times \ln\left(\frac{1 - \kappa_{por}\tilde{\sigma}^2}{1 - \kappa_{lam}\tilde{\sigma}^2}\right) + \frac{\tilde{\sigma}_0(1 - 3\tilde{\sigma}_0)z}{(1 - \tilde{\sigma}_0)(1 - 2\tilde{\sigma}_0)\tilde{l}r^2}\chi_{HS} \end{aligned} \quad (21)$$

и

$$\begin{aligned} \frac{B_P}{v_H} \approx & \frac{3(\kappa_{cyl} - \kappa_{lam})}{4r^2}\tilde{\sigma}^2 + \frac{3}{2r^2} \ln\left(\frac{1 - \kappa_{lam}\tilde{\sigma}^2}{1 - \kappa_{cyl}\tilde{\sigma}^2}\right) + \\ & + \frac{3z}{2r^2\tilde{l}}\chi_{HS}. \end{aligned} \quad (22)$$

Уравнение (21) задает линию перехода между пористым слоем и ламелями. Видно, что второй вириальный коэффициент для Р-групп является линейной функцией параметра Флори–Хаггинса для Н-групп и растворителя: $B_P/v_H \sim K_{p-l}\chi_{HS}$. При этом угол наклона K_{p-l} данной зависимости обратно пропорционален размеру боковой (гидрофильной и гидрофобной) группы и убывает как обратный квадрат доли гидрофильных групп: $K_{p-l} \approx 0.03/(\tilde{l}r^2)$. Аналогичную зависимость B_P/v_H от χ_{HS} демонстрирует линия перехода «ламели – цилиндрические агрегаты»: $B_P/v_H \sim K_{l-c}\chi_{HS}$. При этом угол наклона K_{l-c} на порядок больше, чем K_{p-l} , и приближенно равен $K_{l-c} \approx 0.3/(\tilde{l}r^2)$. Площади областей пористого слоя (A_{por}) и цилиндрических агрегатов (A_{cyl}) увеличиваются линейно с ростом параметра Флори–Хаггинса как $A_{por} \sim K_{p-l}\chi_{HS}$ и $A_{cyl} \sim (K_{l-c} - K_{p-l})\chi_{HS}$ соответственно. Данные аналитические выводы подтверждаются представленными на рис. 5 результатами, полученными численно.

Теперь перейдем к объяснению физических причин возникновения серии переходов «пористый слой → ламели → цилиндрические агрегаты → однородная щетка» на диаграммах состояний. Используя уравнение (9) и геометрические соображения, рассчитаем объем гидрофильной области в расчете на одно мономерное звено (ω_i^P) для пористого слоя, ламелей и цилиндрических агрегатов. Наибольшим объемом гидрофильных областей обладают цилиндрические агрегаты ($\omega_i^P/v_H = 3$). Пористый слой имеет наименьший объем $\omega_i^P/v_H = \tilde{\sigma}_0/(1 - \tilde{\sigma}_0) \approx 0.3$, а для ламеллярной структуры данный параметр принимает промежуточное значение $\omega_i^P/v_H = 1$. При увеличении исключенного объема B_P возрастает свободная энергия F_P отталкивательных взаимодействий гидрофильных групп (уравнение (12)). Для того чтобы снизить значение F_P , в полимерной щетке происходит переход от структуры с меньшим объемом гидрофильной области к структуре с большим объемом гидрофильной области.

При очень больших значениях B_P макромолекулы в структурированной щетке ($i = cyl, lam, por$) сильно вытягиваются для того, чтобы увеличить объем $\omega_i^P \sim \tilde{h}_i$, что приводит к существенному увеличению конформационных потерь (уравнения (9) и (17)). При некотором пороговом значении $(B_P)_{hom}$ выигрыш в результате пространственного разделения Р и Н-групп перестает компенсировать энергию конформационных потерь. Как результат, происходит переход к однородной щетке, имеющей

меньшее значение вытяжки при $B_P \geq (B_P)_{\text{hom}}$ (см. переходы от структурированной щетки к однородной на рис. 5 и 6).

Перейдем к анализу переходов «ламели → пористый слой», «цилиндрические агрегаты → ламели», «однородная щетка → цилиндрические агрегаты» для различных значений исключенного объема полярных групп, возникающих при увеличении параметра Флори–Хаггинса χ_{HS} (рис. 5). Данные трансформации в полимерной щетке происходят из-за роста вклада энергетически невыгодных взаимодействий Н-групп и растворителя. В случае структурированной щетки данные взаимодействия описываются поверхностной свободной энергией $F_{surf}^i \sim \chi_{HS} \tilde{S}_i$ (уравнение (14)). Рост χ_{HS} индуцирует переход к структуре с меньшим значением удельной площади $\tilde{S}_i$ границы между гидрофильными и гидрофобными областями в объеме полимерной щетки ($\tilde{S}_{cyl} > \tilde{S}_{lam} > \tilde{S}_{por}$), что объясняет переходы между цилиндрическими агрегатами, ламелями и порами. Переход от однородной щетки к цилиндрическим агрегатам происходит из-за уменьшения контактов Н-групп с полярным окружением в результате пространственной сегрегации.

Зависимость B_P/v_H на линии перехода «пористый слой — ламели» от плотности пришивки макромолекул в общем случае дается уравнением (21) и является возрастающей функцией. При малых $\kappa_i \tilde{\sigma}^2 \ll 1$ данная зависимость является квадратичной функцией отношения плотности пришивки и доли боковых гидрофильных групп: $B_P/v_H \sim Q_{p-l} \tilde{\sigma}^2 / r^2$, где $Q_{p-l} \approx 0.48$. Точно такой же тренд демонстрирует значение B_P/v_H на линии перехода «ламели — цилиндрические агрегаты» в зависимости от параметров $\tilde{\sigma}$ и r (в частности, при $\tilde{\sigma} \ll \tilde{\sigma}_0$ имеем $B_P/v_H \sim Q_{l-c} \frac{\tilde{\sigma}^2}{r^2}$). Однако следует отметить, что скорость изменения B_P/v_H для перехода «ламели — цилиндрические агрегаты» выше на порядок, чем для перехода «пористый слой — ламели» ($Q_{p-l} < Q_{l-c} \approx 11.59$).

Наличие возвратного перехода «однородная щетка → цилиндрические агрегаты → однородная щетка» при больших значениях B_P/v_H (рис. 6) объясняется следующим образом. При малых плотностях пришивки формирование однородной щетки выгодно из-за малой вытяжки макромолекул ($\tilde{h}_{\text{hom}} \sim \tilde{\sigma}^{\frac{1}{3}}$ [30, 31] и $\tilde{h}_{cyl} \sim \tilde{\sigma}$) и из-за малого числа нежелательных взаимодействий Р- и Н-групп в объеме щетки, что обусловлено их малой концентрацией ($n_{hom}^P \sim \varphi_{hom}^H \sim \tilde{\sigma}^{\frac{2}{3}}$ [31]). При умеренных значениях $\tilde{\sigma}$ количество таких нежелательных контактов в однородной щетке становится велико, что приводит к пространственному разделению Н- и Р-групп. При больших $\tilde{\sigma}$ цепи в цилиндрических агрегатах значительно вытягиваются, что увеличивает свободную энергию конформационных потерь. Как следствие, цилиндрические агрегаты становятся термодинамически невыгодными при очень плотной пришивке макромолекул. Отметим, что в рассматриваемом возвратном переходе

трансформация «однородная щетка → цилиндрические агрегаты» имеет энергетическую природу, тогда как трансформация «цилиндрические агрегаты → однородная щетка» является энтропийно-индуцированной. Переходы на диаграмме в координатах « $B_P/v_H - \tilde{\sigma}$ » при увеличении плотности пришивки в области меньших значений B_P/v_H , как и переход «цилиндрические агрегаты → однородная щетка», имеют энтропийный характер.

Пористый слой, цилиндрические агрегаты, ламели и однородные щетки в амфифильных привитых слоях наблюдались в рамках эксперимента, компьютерного моделирования и теории [16, 29, 39]. В рамках компьютерного моделирования [16] был получен переход из ламеллярной структуры в пористую при уменьшении энергии отталкивания между гидрофобными и гидрофильными группами. В настоящей теории аналогом указанной энергии отталкивания может служить второй вириальный коэффициент B_P , характеризующий эффективную несовместимость Н- и Р групп. Как показано на диаграммах состояний (рис. 5 и 6), изменение B_P приводит к наблюдаемому в компьютерном моделировании переходу. Также отметим, что трансформация от структурированной щетки к однородной при увеличении плотности пришивки макромолекул была теоретически предсказана в работе по изучению самосборки в плотно привитом слое макромолекул в присутствии молекул поверхностно-активного вещества [29].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработана теоретическая модель, описывающая морфологические переходы в плотно привитом слое (полимерной щетке) из амфифильных гребнеобразных сополимеров, включающие в себя гидрофобную основную цепь, к каждому мономерному звену которой прикреплены гидрофобные Н-группы и регулярно распределенные боковые гидрофильные Р-группы. Построены диаграммы состояний полимерной щетки в координатах «второй вириальный коэффициент B_P , характеризующий растворимость Р-групп, — параметр Флори–Хаггинса χ_{HS} , описывающий степень несовместимости Н-групп и растворителя» и « B_P — безразмерная плотность пришивки $\tilde{\sigma}$ амфифильных гребнеобразных сополимеров». При увеличении B_P получена следующая последовательность переходов: пористый слой → ламели → цилиндрические агрегаты → однородные щетки. При высокой растворимости гидрофильных групп наблюдается возвратный переход «однородная щетка → цилиндрические агрегаты → однородная щетка» с увеличением плотности пришивки.

Полученные результаты позволяют прогнозировать структуру покрытий на основе амфифильных полимерных щеток и создавать материалы с программируемыми функциональными характеристиками, перспективные для применения в биомедицине, энергетике и нефтедобывающей

отрасли.

Работа выполнена в рамках Государственного задания № 075-03-2026-024 Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

- [1] Ushakova A.S., Lazutin A.A., Vasilevskaya V.V. // *Macromolecules* **54**, N 13, 6285 (2021).
- [2] Pu W.-F., Ushakova A.S., Liu R., Lazutin A.A., Vasilevskaya V.V. // *J. Chem. Phys.* **152**, 234901 (2020).
- [3] Ushakova A.S., Vasilevskaya V.V. // *Polymers* **14**, 4358 (2022).
- [4] Li S. et al. // *ACS Appl. Mater. Interfaces* **16** (21), 27761 (2024).
- [5] Dai H., Li K., Yang D. // *ACS Appl. Mater. Interfaces* **16** (14), 17715 (2024).
- [6] Trowbridge A.J. et al. // *ACS Appl. Polym. Mater.* **7** (22), 15241 (2025).
- [7] Chaschin I.S. et al. // *Int. J. Biol. Macromol.* **278** (Part 3), 134940 (2024).
- [8] Medin J. et al. // *ACS Appl. Bio Mater.* **8** (5), 4008 (2025).
- [9] Verma M., Roy S., Saha S. // *ACS Appl. Bio Mater.* **8** (10), 8534 (2025).
- [10] Feng Y. et al. // *Nano Lett.* **26** (10), 3309 (2026).
- [11] Kopyshv A., Kanevche K., Lomadze N. et al. // *ACS Appl. Polym. Mater.* **1**, 3017 (2019).
- [12] Zdyrko B., Luzinov I. // *Macromol. Rapid Commun.* **32**, 859 (2011).
- [13] Milner S.T. // *Science* **251**, 905 (1991).
- [14] Shuldyakov G.A., Buglakov A.I., Larin D.E. // *Polym. Sci., Ser. A* **65**, 306 (2023).
- [15] Buglakov A.I., Larin D.E., Vasilevskaya V.V. // *Polymer* **232**, 124160 (2021).
- [16] Lazutin A.A., Vasilevskaya V.V., Khokhlov A.R. // *Soft Matter* **13**, 8525 (2017).
- [17] Lazutin A.A., Vasilevskaya V.V. // *ACS Omega* **3**, 12967 (2018).
- [18] Митковский Д.А., Лазутин А.А., Ушакова А.С. и др. // *Высокомолекулярные соединения. Серия С.* **65**, № 2 (2023). (Mitkovskii D.A., Lazutin A.A., Ushakova A.S., Talis A.L., Vasilevskaya V.V. // *Polym. Sci., Ser. C* **65**, N 2 (2023).)
- [19] Atif M., Balasini A. // *Mater. Adv.* **5**, 1420 (2024).
- [20] Kap O., Hartmann S., Hoek H. et al. // *J. Chem. Phys.* **158**, 174903 (2023).
- [21] Manav M., Ponga M., Phani A.S. // *Macromolecules* **54**, 170 (2021).
- [22] Lokesh M.G., Tiwari A.K. // *J. Mol. Liq.* **407**, 125200 (2024).
- [23] Li M., Pester C.W. // *Polymers* **12**, 1553 (2020).
- [24] Tang Y., Liu Y., Zhang D., Zheng J. // *Langmuir* **40**, 1487 (2024).
- [25] Yokokura T.J., Duan C., Wang R. // *Macromolecules* **58**, 379 (2025).
- [26] Sanchez-Leija R.J. et al. // *Macromolecules* **57**, 2187 (2024).
- [27] Larin D.E., Lazutin A.A., Govorun E.N., Vasilevskaya V.V. // *Langmuir* **32**, 7000 (2016).
- [28] Govorun E.N., Larin D.E. // *Polym. Sci., Ser. A* **56**, 770 (2014).
- [29] Larin D.E., Govorun E.N. // *Langmuir* **33**, 8545 (2017).
- [30] Alexander S. // *J. Phys. (Paris)* **38**, 983 (1977).
- [31] de Gennes P.-G. // *Macromolecules* **13**, 1069 (1980).
- [32] Гросберг А.Ю., Хохлов А.Р. Статистическая физика макромолекул. Пер. с англ. М.: Наука, 1989. (Grosberg A.Yu., Khokhlov A.R. Statistical Physics of Macromolecules. AIP Press, New York, 1994.)
- [33] Larin D.E., Glagoleva A.A., Govorun E.N., Vasilevskaya V.V. // *Polymer* **146**, 230 (2018).
- [34] Buglakov A.I., Larin D.E., Vasilevskaya V.V. // *Macromolecules* **53**, 4783 (2020).
- [35] Israelachvili J.N. *Intermolecular and Surface Forces*. 3rd ed. San Diego: Elsevier, 2011. 676 p.
- [36] Zhulina E.B., Singh C., Balazs A.C. // *J. Chem. Phys.* **108**, 1175 (1998).
- [37] Brettmann B., Pincus P., Tirrell M. // *Macromolecules* **50**, 1225 (2017).
- [38] Wu K.-A., Jha P.K., de la Cruz M.O. // *Macromolecules* **45**, 6652 (2012).
- [39] Shi X., Bian T., Liu L., Zhao H. // *Langmuir* **38**, N 46, 14217 (2022).

Self-assembly in Polymer Brushes, Composed of Amphiphilic Comb-like Copolymers: Phase Diagram

E. M. Zarkova^{1,2a}, D. E. Larin^{2b}

¹Department of Quantum Statistics and Field Theory, Faculty of Physics, Lomonosov Moscow State University, Moscow 119991, Russia

²A. N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds of Russian Academy of Sciences, Moscow 119334, Russia

E-mail: ^azarkova.em16@physics.msu.ru, ^blarin@polly.phys.msu.ru

Polymer brushes are a class of modifiers that enable control over surface properties depending on the chemical composition of the grafted macromolecules and external conditions. This paper examines planar polymer brushes consisting of amphiphilic comb-like copolymers, which comprise a hydrophobic backbone, to each monomer unit of which hydrophobic groups are attached, and regularly distributed hydrophilic (polar) side groups, in the case of their very dense grafting onto an impermeable inert surface. Within the framework of mean-field theory, a theoretical model of self-assembly in an amphiphilic polymer brush was developed. Phase diagrams were constructed for variations in the copolymer's molecular parameters and grafting density. The

diagrams include regions of existence of cylindrical aggregates, lamellae, a porous layer, and a homogeneous brush. It was found that in the region of high solubility of polar groups, a re-entrant transition «homogeneous brush $\rightarrow$ cylindrical aggregates $\rightarrow$ homogeneous brush» occurs as the grafting density increases. The obtained results are compared with data from the literature.

PACS: 61.25.Hq, 82.35.Jk, 68.35.Md

Keywords: self-assembly, polymer brushes, amphiphilic comb-like copolymers, phase diagram.

Received 08 May 2026.

English version: *Moscow University Physics Bulletin*. 2026. **81**, No. . Pp. .

Сведения об авторах

1. Зарькова Елизавета Михайловна — аспирант, мл. науч. сотрудник; e-mail: zarkova.em16@physics.msu.ru.
2. Ларин Даниил Евгеньевич — канд. физ.-мат. наук, науч. сотрудник; e-mail: larin@poly.phys.msu.ru.